

Université de Montréal

**Design de nouvelles fonctionnelles en théorie de la fonctionnelle de la  
densité et conception de polymères pour application à la  
photovoltaïque organique**

par  
Hélène Antaya

Département de chimie  
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures et postdoctorales  
en vue de l'obtention du grade de *philosophiæ doctor* (Ph.D.)  
en chimie

novembre, 2014

© Hélène Antaya, 2014.



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Cette thèse intitulée:

**Design de nouvelles fonctionnelles en théorie de la fonctionnelle de la  
densité et conception de polymères pour application à la  
photovoltaïque organique**

présentée par:

Hélène Antaya

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

Christian Reber,	président-rapporteur
Matthias Ernzerhof,	directeur de recherche
Michel Côté,	codirecteur
Richard Martel,	membre du jury
Gilles Peslherbe,	examineur externe
Christian Reber,	représentant du doyen de la FAS

Thèse acceptée le: 1 avril 2015



## RÉSUMÉ

La présente thèse porte sur les calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour simuler des systèmes dans lesquels les effets à longue portée sont importants. Une emphase particulière est mise sur les calculs des énergies d'excitations, tout particulièrement dans le cadre des applications photovoltaïques.

Cette thèse aborde ces calculs sous deux angles. Tout d'abord, des outils DFT déjà bien établis seront utilisés pour simuler des systèmes d'intérêt expérimental. Par la suite, la théorie sous-jacente à la DFT sera explorée, ses limites seront identifiées et de nouveaux développements théoriques remédiant à ceux-ci seront proposés.

Ainsi, dans la première partie de cette thèse, des calculs numériques utilisant la DFT et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) telles qu'implémentées dans le logiciel Gaussian [1] sont faits avec des fonctionnelles courantes sur des molécules et des polymères d'intérêt expérimental. En particulier, le projet présenté dans le chapitre 2 explore l'utilisation de chaînes latérales pour optimiser les propriétés électroniques de polymères déjà couramment utilisés en photovoltaïque organique. Les résultats obtenus montrent qu'un choix judicieux de chaînes latérales permet de contrôler les propriétés électroniques de ces polymères et d'augmenter l'efficacité des cellules photovoltaïques les utilisant. Par la suite, le projet présenté dans le chapitre 3 utilise la TDDFT pour explorer les propriétés optiques de deux polymères, le poly-3-hexyl-thiophène (P3HT) et le poly-3-hexyl-sélénophène (P3HS), ainsi que leur mélange, dans le but d'appuyer les observations expérimentales indiquant la formation d'exciplexe dans ces derniers.

Les calculs numériques effectués dans la première partie de cette thèse permettent de tirer plusieurs conclusions intéressantes, mais mettent également en

évidence certaines limites de la DFT et de la TDDFT pour le traitement des états excités, dues au traitement approximatif de l'interaction coulombienne à longue portée.

Ainsi, la deuxième partie de cette thèse revient aux fondements théoriques de la DFT. Plus précisément, dans le chapitre 4, une série de fonctionnelles modélisant plus précisément l'interaction coulombienne à longue portée grâce à une approche non-locale est élaborée. Ces fonctionnelles sont basées sur la WDA (weighted density approximation), qui est modifiée afin d'imposer plusieurs conditions exactes qui devraient être satisfaites par le trou d'échange. Ces fonctionnelles sont ensuite implémentées dans le logiciel Gaussian [1] et leurs performances sont évaluées grâce à des tests effectués sur une série de molécules et d'atomes. Les résultats obtenus indiquent que plusieurs de ces fonctionnelles donnent de meilleurs résultats que la WDA. De plus, ils permettent de discuter de l'importance relative de satisfaire chacune des conditions exactes.

**Mots clés : théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps, photovoltaïque, P3HT, P3HS, chaînes latérales, exciplexe, Gaussian, fonctionnelle d'échange, WDA**

## ABSTRACT

This thesis is about calculations using density functional theory (DFT) in order to simulate systems in which long range properties are important. Particular emphasis is put on excitation energies, especially in the context of applications in photovoltaics.

These effects are addressed in two different ways. In the first place, well-established DFT tools are used to simulate systems of experimental interest. Secondly, DFT's underlying theory will be explored, its limits will be identified and new theoretical developments will be suggested in response to them.

For the first part of this thesis, numerical calculations using DFT and time-dependent density functional theory (TDDFT) as implemented in the Gaussian software system [1] are done with known functionals on molecules and polymers of experimental interest. In particular, the project presented in chapter 2 explores the use of lateral chains in order to optimize electronic properties of polymers which are already widely used in organic photovoltaics. The results obtained show that a judicious choice of lateral chains can allow good control of the electronic properties of these polymers and can make photovoltaic cells using these polymers more efficient. The project presented in chapter 3 uses TDDFT in order to explore the optical properties of two polymers, poly-3-hexyl-thiophene (P3HT) and poly-3-hexyl-selenophene (P3HS) as well as a blend of these two polymers, in order to support experimental observations indicating an exciplex formation in the blend.

The numerical calculations in the first part of this thesis allow us to make a few very interesting conclusions, however they also emphasize certain limitations of DFT and TDDFT when treating excited states, due to the approximate treatment of long-range Coulombic interactions.

So, the second part of this thesis comes back to the theoretical foundations of DFT. To be more precise, in chapter 4, a series of functionals better modeling long-range Coulombic interactions based on a non-local approach is elaborated. The functionals expand upon the weighted density approximation (WDA) and impose several exact conditions which should be satisfied by the exchange hole. These functionals are implemented in the Gaussian [1] software system and their performances are evaluated with tests on a series of atoms and molecules. The results obtained show that many of these functionals improve upon the WDA and they also provide some insight on the relative importance of satisfying each of the exact conditions.

**Keywords :** density functional theory, time-dependent density functional theory, photovoltaics, P3HT, P3HS, side chains, exciplex, Gaussian, exchange functional, WDA



## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>vii</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .	<b>ix</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> . . . . .	<b>xiii</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> . . . . .	<b>xv</b>
<b>DÉDICACE</b> . . . . .	<b>xvii</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .	<b>xix</b>
<b>CHAPITRE 1: INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Les cellules photovoltaïques organiques . . . . .	1
1.2 États excités dans les cellules organique: notions d'exciton et d'ex- ciplexe . . . . .	5
1.3 Contexte théorique général sur l'Hamiltonien . . . . .	7
1.4 DFT (density functional theory): Bases de la théorie de la fonction- nelle de la densité . . . . .	12
1.5 DFT: Reformulation du problème à N corps comme problème à un corps . . . . .	17
1.6 TDDFT (time-dependent density functional theory) . . . . .	25
1.7 Limites de la LDA et des fonctionnelles locales et revue de solutions proposées . . . . .	31

<b>CHAPITRE 2: IMPACT DES CHAÎNES LATÉRALES SUR LA LAR- GEUR DE BANDE INTERDITE DES POLYMÈRES ORGANIQUES</b>	<b>39</b>
2.1 Mise en contexte	39
2.2 Méthodologie	40
2.3 Résultats et discussion	41
2.4 Conclusions générales	47
<b>CHAPITRE 3: CALCUL DES ÉTATS EXCITÉS ENTRE P3HT ET P3HS</b>	<b>51</b>
3.1 Mise en contexte	51
3.2 Méthodologie	52
3.3 Méthodologie des calculs théoriques	53
3.4 Résultats	54
3.5 Conclusion générale	61
<b>CHAPITRE 4: DESIGN ET IMPLÉMENTATION D'UNE SÉRIE DE FONCTIONNELLES D'ÉCHANGE EN THÉO- RIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ</b>	<b>63</b>
4.1 Mise en contexte	63
4.2 Résultats et article	64
4.2.1 Résumé	64
4.2.2 Introduction	64
4.2.3 Théorie du modèle de facteur d'échange	68
4.2.4 Implémentation du modèle de facteur d'échange	75
4.2.5 Applications du modèle de facteur d'échange	78
4.2.6 Conclusions et perspectives	84

	xi
4.2.7 Remerciements . . . . .	86
4.3 Courbure . . . . .	86
<b>CHAPITRE 5: CONCLUSION . . . . .</b>	<b>95</b>
<b>BIBLIOGRAPHY . . . . .</b>	<b>101</b>



## LISTE DES TABLEAUX

2.I	Propriétés de tétrathiophènes avec différentes longueurs de chaînes carbonées. Les résultats sont en eV. . . . .	42
2.II	Propriétés de tétrathiophènes avec différents groupements substituants. Les résultats sont en eV. . . . .	43
2.III	Propriétés de tétrathiophènes avec groupements substituants délocalisants. Les résultats sont en eV. . . . .	45
2.IV	Propriétés de polymères avec différents atomes substituants. Les résultats sont en eV. . . . .	46
2.V	Propriétés de polymères avec différentes combinaisons d'atomes substituants et de chaînes latérales. Les résultats sont en eV. . . . .	49
2.VI	Propriétés de polymères avec différentes combinaisons d'atomes substituants et de chaînes latérales (suite). Les résultats sont en eV. . . . .	50
2.VII	Propriétés de polythiophènes avec lien azométhine avec différents atomes substituants et chaînes latérales. Les résultats sont en eV. . . . .	50
3.I	Différence entre les premiers singulets excités en fonction de la distance interlamellaire. . . . .	59
3.II	Différence entre les premiers singulets excités pour différentes configurations illustrées à la figure 3.5. . . . .	60
4.I	Énergies d'échange d'atomes et de molécules obtenues avec les différentes fonctions de substitution et la condition de courbure	81

4.II	Énergies d'atomisation obtenues avec différentes fonctions de substitution et la condition de courbure . . . . .	82
------	--	----

## LISTE DES FIGURES

1.1	Efficacités des meilleures cellules solaires, tiré du NREL (National Renewable Energies Laboratory) [2] . . . . .	2
1.2	Jonction de type II (cellule solaire) . . . . .	4
1.3	Le trou en LDA . . . . .	31
3.1	Structure lamellaire du P3HT, tiré de la référence [3] . . . . .	53
3.2	Spectres de photoluminescence d'échantillons produits par spin-coating de P3HT pur, de P3HS pur et de mélange P3HT-P3HS 50 %:50 % . . . . .	55
3.3	Résultats théoriques pour des simulations TDDFT effectuées sur des dimères . . . . .	57
3.4	Résultats théoriques pour des simulations TDDFT effectuées sur des tétramères . . . . .	58
3.5	Différentes configurations dont l'impact sur la formation d'exciplexe a été étudié. . . . .	60





DON'T PANIC

-THGTTG



## REMERCIEMENTS

Tout d'abord, un grand merci à mon directeur de recherche, Matthias Ernzerhof. Grâce à son encadrement et son appui, j'ai pu sortir de ma zone de confort et m'introduire à un tout nouvel aspect de la chimie. Il a toujours été disponible pour m'aider à relever les défis que cela imposait, et j'ai l'impression d'avoir appris énormément au cours de mon doctorat et d'avoir élargi mes horizons.

J'ai aussi beaucoup aimé travailler avec son groupe, tout particulièrement Yongxi Zhou qui m'a beaucoup aidée à me lancer dans le projet. Merci aussi à Philippe Rocheleau, Philippe Richer, Jana, Marc-André et Rodrigo. Je garde un excellent souvenir d'avoir travaillé avec vous, en particulier de la petite fête que vous avez organisée à mon mariage!

Merci aussi à mon co-directeur de recherche, Michel Côté, qui m'a permis de travailler sur deux projets passionnants au sein de son groupe. Je suis aussi reconnaissante à son groupe pour m'avoir accueillie, et à Nicolas Bérubé pour avoir modélisé 4 des chaînes latérales se retrouvant dans le chapitre 2 de cette thèse.

Sur une note plus personnelle, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien inconditionnel. Tout particulièrement, j'aimerais remercier mon conjoint, Jonathan Laflamme-Janssen, pour tout ce qu'il m'a apporté. Merci, j'ai vraiment hâte de commencer une nouvelle étape de ma vie avec toi.



# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION

### 1.1 Les cellules photovoltaïques organiques

Pour le moment, les cellules solaires les plus efficaces sont basées sur du silicium cristallin ou multijonction (voir figure 1.1). Leur efficacité atteint 26 % et 44 %, respectivement [35].

En contraste, les dispositifs photovoltaïques organiques (à base de polymères organiques) ont une efficacité beaucoup plus faible, les meilleurs dépassant à peine la marque du 10 % [35]. Or, Scharber et al. [36] ont prédit, à l'aide de paramètres empiriques représentatifs de dispositifs organiques, que des efficacités de 10 % peuvent être atteintes, mais qu'il n'y a pas de voie simple pour aller au-delà de cette marque.

# Best Research-Cell Efficiencies

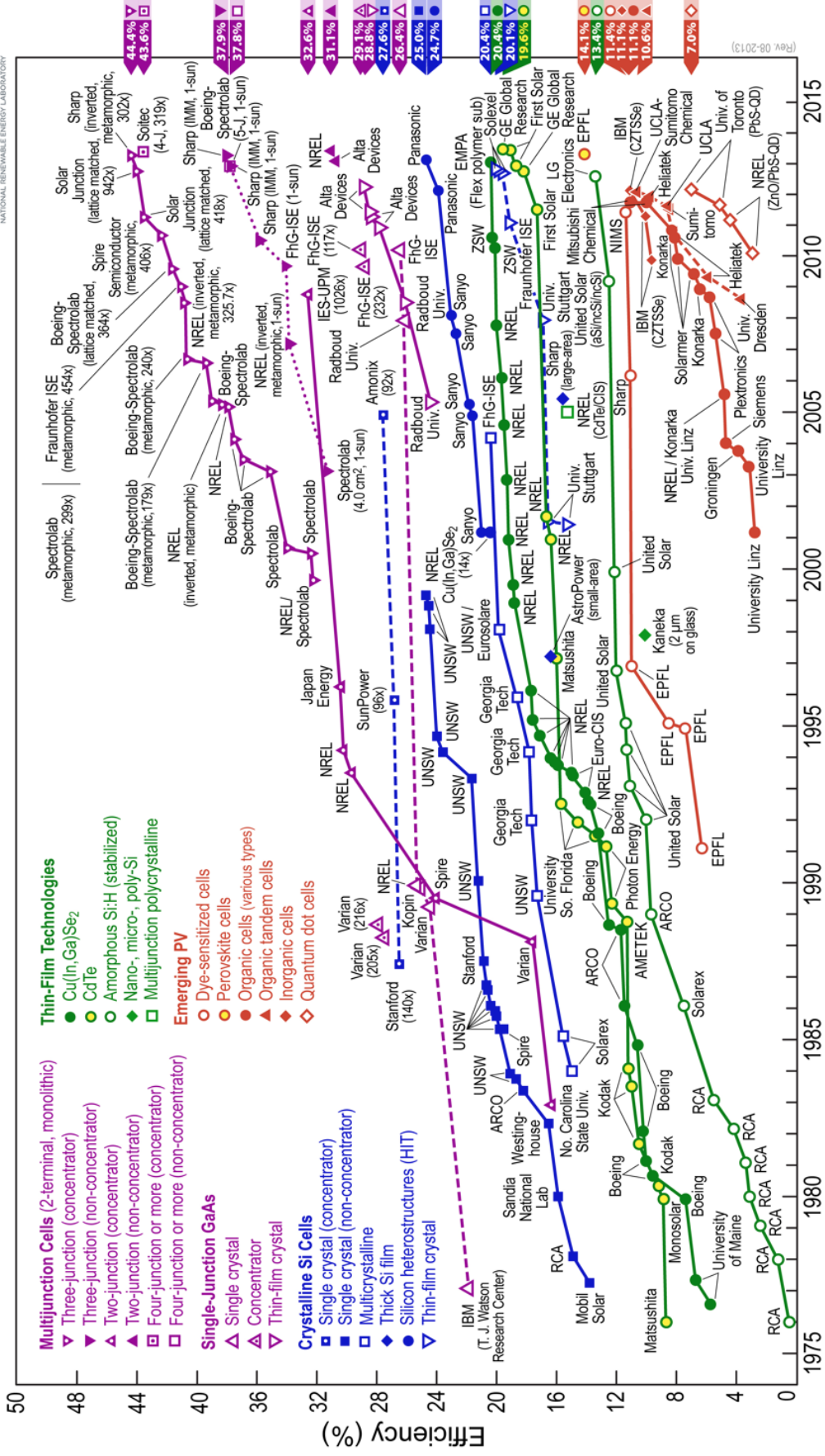


Figure 1.1 – Efficacités des meilleures cellules solaires, tiré du NREL (National Renewable Energy Laboratory) [2]

Il est donc peu probable que les technologies organiques deviennent compétitives avec les autres technologies sur le plan de l'efficacité. Cependant, elles présentent d'autres avantages, comme la flexibilité, un moindre coût et un poids plus léger.

Ainsi, les polymères photovoltaïques peuvent être intégrés dans des textiles et être pliés, ce qui permet leur utilisation dans toutes sortes de dispositifs qui seraient inenvisageables pour les autres technologies photovoltaïques.

Il y a plusieurs designs de cellules solaires organiques. Les plus connues utilisent le polymère comme donneur électronique et du [6,6]-phényl- $C_{61}$ -butanoate de méthyle (PCBM) comme accepteur d'électrons. Le PCBM est un dérivé soluble du  $C_{60}$ , ce dernier étant connu pour ses propriétés d'accepteur électronique.

Le principe à la base du fonctionnement de cellules solaires est la conversion de photons en excitons dans le polymère donneur. De la lumière est absorbée et fait passer un électron d'une orbitale occupée à une orbitale inoccupée. L'espace vide laissé par l'électron excité se comporte comme une particule de charge opposée à l'électron qui l'occupait, qu'on désigne sous le nom de « trou ». Le trou et l'électron sont attirés l'un par l'autre par l'interaction de Coulomb. L'énergie de cet état est donc quelques dixièmes d'électron-volts inférieure à la différence entre la HOMO et la LUMO, bien qu'en pratique elle soit fréquemment approximée par la différence HOMO-LUMO dans des calculs DFT. Elle est désignée par le terme « bande interdite » ou « bandgap » ( $E_g$  sur la figure).

Ensuite, l'exciton se dissocie à la jonction entre les deux matériaux (le polymère et le PCBM) et l'électron passe à l'accepteur (PCBM). Pour que ceci puisse se produire, la jonction doit être de type II, c'est-à-dire que les niveaux HOMO et LUMO de l'accepteur doivent être plus bas que ceux du donneur. La figure 1.2 représente une jonction de type II (cellule solaire).

Pour que ce transfert de charges soit efficace, la différence entre la LUMO du

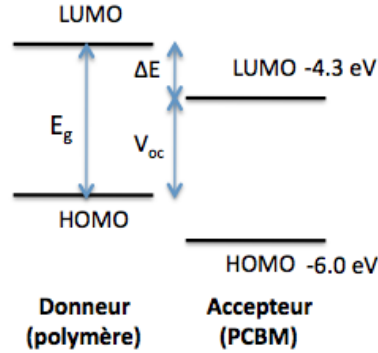


Figure 1.2 – Jonction de type II (cellule solaire)

donneur et la LUMO de l'accepteur idéale est estimée à 0.3 eV. Il s'agit d'un compromis: plus le dénivellement ( $\Delta E$ ) est élevé, moins les excitons seront perdus à l'interface, mais moins le voltage à circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) sera élevé.

Or, le  $V_{oc}$  est le facteur limitant ici. En effet, augmenter  $\Delta E$  au-delà de 0.3 eV n'augmente plus beaucoup l'efficacité de la séparation de charge. Ainsi, il est important pour l'efficacité de la cellule solaire d'optimiser le  $V_{oc}$  en concevant un polymère dont la LUMO est précisément située 0.3 eV au-dessus de celle du PCBM. C'est donc le  $V_{oc}$  qui limite l'efficacité et qui doit être optimisé. Dans le modèle de Scharber et al.[36], le  $V_{oc}$  a été lié au HOMO du polymère donneur par la relation

$$V_{oc} = \frac{1}{e} (|E^{Donneur} HOMO| - |E^{PCBM} LUMO|) - 0.3V, \quad (1.1)$$

où  $e$  est la charge élémentaire et  $E^{PCBM} LUMO$  est -4.3 eV.

La bande interdite (bandgap) idéale est également un compromis entre le  $V_{oc}$  et la fraction du spectre absorbée. Le principe de base du design de polymères est donc de trouver des candidats ayant un bandgap se situant le plus près possible du bandgap idéal de 1.3 eV, et ayant une HOMO et une LUMO se situant environ 0.3 eV en haut respectivement des HOMO et LUMO de l'accepteur (pris ici comme étant le PCBM). Toutefois, ces critères représentent seulement une partie



des préoccupations dans la conception du polymère optimal pour des applications photovoltaïques organiques. En effet, la facilité de son processus de synthèse et son coût sont des facteurs de première importance. Ainsi, bien que des polymères soient près d'être optimaux sur le plan du gap, de la HOMO et de la LUMO, il reste encore de la place à amélioration en ce qui concerne leur coût et leur simplicité de production.

## 1.2 États excités dans les cellules organique: notions d'exciton et d'exciplexe

Les dispositifs photovoltaïques organiques sont présentement très étudiés car ils pourraient éventuellement proposer des solutions à un coût fortement réduit par rapport aux dispositifs inorganiques. En effet, bien que leur efficacité soit inférieure aux dispositifs inorganiques, leur coût de production est plus faible, ils sont plus malléables et flexibles, et leur poids est plus faible. Ceci les rend idéaux pour des usages portatifs, ou dans de très petits dispositifs.

Le principe à la base du fonctionnement de cellules solaires est la formation d'excitons. Un exciton est formé par l'absorption de la lumière, qui fait passer un électron de l'orbitale HOMO à la LUMO. La paire électron-trou ainsi formée est retenue par des forces électrostatiques de Coulomb. Les excitons sont classifiés en différentes catégories, selon les forces d'attraction en jeu et la délocalisation.

Dans les excitons de Frenkel, l'énergie d'attraction est assez élevée (entre 0.1 eV et 1 eV), et l'exciton se situe dans un petit volume (rayon d'environ 10 Å). Donc, ces excitons sont parfois même localisés sur une seule molécule. C'est ce qu'on retrouve normalement dans les matériaux organiques.

Dans certains semiconducteurs inorganiques, la force d'attraction entre l'électron et le trou est beaucoup plus faible (dans les dizaines de meVs), et l'exciton est

délocalisé sur plusieurs cellules (rayon d'environ 100 Å). C'est ce qu'on appelle un exciton de Wannier-Mott.

Dans le cas qui nous intéresse, les dispositifs photovoltaïques organiques, nous serons uniquement confrontés aux excitons de Frenkel. En effet, le polythiophène (P3HT) et le polysélénophène (P3HS) sont des systèmes organiques, où l'écrantage est faible et où les excitons sont donc plus fortement liés et localisés.

Un autre phénomène qui peut se produire suite à l'absorption de lumière dans un semiconducteur organique est la formation d'excimères [41, 42]. Dans ce cas, une seule molécule absorbe la lumière mais, à l'état excité, elle forme un complexe dimérique avec une autre molécule. Ce complexe ne pourrait pas se former à l'état fondamental, cependant, à l'état excité, l'occupation des orbitales change et la liaison devient possible. Aussi, l'émission fluorescente d'un excimère est souvent décalée vers le rouge par rapport à l'émission d'une molécule excitée seule. De plus, le complexe a une durée de vie extrêmement courte (de l'ordre du ns). Finalement, il se dissocie quand le système retourne à l'état fondamental.

Lorsque cette formation de complexe dimérique se fait entre deux molécules différentes, on appelle le phénomène exciplexe au lieu de excimère. La formation d'un exciplexe est un phénomène qui est souvent difficile à déceler et à comprendre. Cette compréhension rudimentaire étant un facteur limitant dans notre capacité à développer des piles solaires organiques plus efficaces, il devient intéressant d'explorer ce phénomène plus en détails. C'est ce qui est fait au chapitre 3 via une approche théorique. Plus précisément, nous étudierons le phénomène d'exciplexe en utilisant des méthodes de simulations basée sur des principes premiers, dites *ab initio*.

### 1.3 Contexte théorique général sur l'Hamiltonien

Les approches *ab initio* visent à décrire les phénomènes quantiques en partant de principes premiers, sans recourir à des paramètres empiriques. Les méthodes *ab initio* les plus connues calculent l'énergie à l'état fondamental d'un système d'atomes. Ceci se fait en résolvant l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps

$$\hat{H}\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M), \quad (1.2)$$

où  $M$  est le nombre de noyaux et  $N$ , le nombre d'électrons. Ainsi,  $\vec{r}_i$  représente la position de l'électron identifié par l'indice  $i$  et  $\vec{R}_i$ , celle du noyau identifié par l'indice  $i$ . Finalement,  $\psi_i$  est la fonction d'onde représentant le  $i$ ème état excité du système et  $E_i$  est l'énergie totale de cet état.  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien, un opérateur différentiel qui représente l'énergie totale du système.

Sous la forme 1.2, l'équation de Schrödinger tient compte à la fois des noyaux et des électrons, ce qui la rend extrêmement lourde et difficile à résoudre. Cependant, on peut la simplifier considérablement en remarquant que les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons. Par exemple, le noyau le plus léger, celui de l'hydrogène, est 1800 fois plus massif qu'un électron. Ceci implique que les électrons se déplacent considérablement plus rapidement que les noyaux. On peut donc approximer les noyaux comme étant une matrice fixe autour de laquelle se déplacent les électrons. Les interactions entre les noyaux deviennent alors une constante et leur énergie cinétique est de zéro. De plus, les positions atomiques deviennent des paramètres du problème plutôt que des variables. C'est ce qu'on appelle l'approximation de Born-Oppenheimer [4].

Ainsi, l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer

devient

$$\hat{H}\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_i\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N), \quad (1.3)$$

où le  $i$  représente l'état du système. L'état fondamental est donné par l'état propre  $\psi_0$  d'énergie minimale  $E_0$ . L'Hamiltonien est

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ &\equiv \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

où les  $\vec{r}_i$  sont les coordonnées des électrons, les  $\vec{R}_\alpha$  les coordonnées des noyaux et  $Z_\alpha$  la charge du noyau à la position  $\vec{R}_\alpha$ . Le système d'unités atomiques est utilisé tout au long de cette thèse. Dans ce système, la masse électronique, la charge élémentaire ainsi que la constante de Planck réduite sont toutes égales à 1, par définition.

L'Hamiltonien est en fait la somme de l'énergie cinétique des électrons,  $\hat{T}$ , de l'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (potentiel externe  $\hat{V}_{Ne}$ ) et de l'énergie d'interaction électron-électrons,  $\hat{V}_{ee}$ .

Le but devient alors de résoudre l'équation de Schrödinger pour obtenir une fonction d'onde électronique  $\psi_i$  pour un état donné  $i$ , qui dépend des coordonnées de l'électron, ainsi que  $E_i$ , l'énergie électronique associée. L'énergie totale du système  $E_{tot}$  est alors donnée par  $E_{tot} = E_i + E_{nuc}$ , où  $E_{nuc}$  est la constante d'interaction coulombienne entre les noyaux fixes. Toutefois, résoudre l'équation de Schrödinger, même dans l'approximation de Born-Oppenheimer, est un problème extrêmement complexe.

On peut cependant simplifier le problème en considérant chaque électron indépendamment. On considère alors que celui-ci ressent, en plus des interactions avec les noyaux fixes, des interactions avec le champ moyen généré par les autres

électrons:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \sum_{j \neq i} \int |\phi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \right] \phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}_i). \quad (1.5)$$

C'est ce qu'on appelle les équations de Hartree [5] (il y en a une pour chacun des  $N$  électrons). Chaque équation peut être résolue pour donner une fonction d'onde uniélectronique,  $\phi_i(\vec{r}_i)$ . La fonction d'onde du système dans l'approximation de Hartree est alors le produit des fonctions d'onde uniélectroniques orthonormales. Ainsi, à l'état fondamental, on a:

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_N(\vec{r}_N). \quad (1.6)$$

En pratique, la méthode variationnelle peut aider à trouver l'énergie de l'état fondamental  $E_0$  ainsi que la fonction d'onde associée  $\psi_0$ .

Selon les principes de base de mécanique quantique, on peut dire que la valeur de l'énergie associée à une fonction d'onde normalisée  $\psi_{essai}$  et un Hamiltonien  $\hat{H}$  est donnée par:

$$E[\psi_{essai}] = \langle \psi_{essai} | \hat{H} | \psi_{essai} \rangle. \quad (1.7)$$

Selon le théorème variationnel, l'énergie d'une fonction d'onde  $\psi_{essai}$  est toujours plus élevée que celle de l'état fondamental, sauf lorsque la fonction d'onde  $\psi_{essai} = \psi_0$ :

$$E[\psi] \geq E_0. \quad (1.8)$$

On cherche donc la fonction d'onde  $\psi_{essai} = \psi_0$  qui donne l'énergie minimale  $E_0$ . Il est intéressant de noter que, si on pose la fonction d'essai comme un produit de fonctions d'ondes  $\psi_{essai}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_N(\vec{r}_N)$  et qu'on applique la méthode variationnelle, on obtient la solution de Hartree. Cependant, il existe un

problème fondamental important avec la solution de Hartree. En effet, les électrons sont des fermions, ce qui veut dire qu'ils doivent respecter la condition d'antisymétrie. L'antisymétrie implique que les fonctions d'onde électroniques doivent changer de signe quand les coordonnées de deux électrons sont interverties:

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = -\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N). \quad (1.9)$$

Le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel deux électrons ne peuvent pas occuper le même état, découle de cette propriété. Or, il est clair que, avec la solution des équations de Hartree, le fait d'invertir deux coordonnées électroniques ne change pas le signe de la fonction d'onde.

La théorie de Hartree-Fock [6] permet de résoudre ce problème. On remplace la fonction d'essai par un déterminant de Slater, qui est par définition antisymétrique:

$$\psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \dots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & & \cdot \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \dots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix},$$

où le préfacteur  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est introduit pour normaliser la fonction d'onde. Ainsi, on est assuré d'obtenir une solution antisymétrique.

Si on insère la fonction d'onde de Hartree-Fock,  $\psi_{HF}$ , dans l'expression de l'éner-

gie  $E[\psi_{HF}] = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle$ , on obtient:

$$\begin{aligned}
E_{HF} &= \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \left( \hat{T} + \hat{V}_{Ne} \right) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{|\phi_i(\vec{r})|^2 |\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \\
&- \frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'.
\end{aligned} \tag{1.10}$$

Les deux premières sommations englobent l'énergie cinétique, l'énergie potentielle entre les électrons et les noyaux ainsi que l'énergie d'interaction électrostatique entre la charge électronique et elle-même (terme de Hartree). Le dernier terme représente l'énergie d'échange, qui est introduite par l'antisymétrisation dans la théorie de Hartree-Fock. Le spin électronique ne sera pas considéré ici.

La théorie de Hartree-Fock consiste donc à tenir compte de l'interaction électrostatique et de l'interaction d'échange entre les électrons, mais à négliger les autres effets de corrélation. Il est intéressant de noter que le terme d'échange vient éliminer l'interaction électrostatique d'un électron avec lui-même présente dans l'avant-dernier terme de l'équation 1.10.

L'effet de l'énergie d'échange est toujours de baisser (en valeur absolue) l'énergie totale du système. Ainsi, ce terme est souvent représenté comme un « trou d'échange » autour d'un électron. Ce trou d'échange est défini de sorte que:

$$E_X[\rho] = \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho_X(\vec{r}, \vec{r}')}{2|\vec{r} - \vec{r}'|}. \tag{1.11}$$

Ainsi,  $\rho_X(\vec{r}, \vec{r}')$  est défini comme étant le trou d'échange. Ce concept sera discuté plus en détails à la section 1.7.

Cependant, d'autres modèles plus raffinés permettent de tenir compte des ef-

fets de corrélation, plus subtils. En gros, la corrélation décrit la corrélation entre la position d'un électron par rapport à l'autre, due à leur répulsion coulombique. Cet effet est particulièrement important pour des électrons de spins opposés, car ceux-ci peuvent occuper la même orbitale, contrairement aux électrons de même spin qui sont tenus loin un de l'autre par le principe d'exclusion de Pauli. Plus formellement, l'énergie de corrélation est définie comme la différence entre l'énergie obtenue par la méthode Hartree-Fock et l'énergie exacte. Il existe donc plusieurs approximations pour solutionner l'équation de Schrödinger. Celles-ci peuvent être résolues à l'aide de méthodes numériques, qui sont auto-cohérentes. En effet, l'Hamiltonien dépendant de la solution au problème  $\psi_0$ , on ne peut pas résoudre une équation comme 1.5 d'un seul coup. En pratique, on part donc d'une approximation de l'Hamiltonien, puis on calcule la solution  $\psi_0$ . Ensuite, à partir de cette nouvelle solution  $\psi_0$ , on recalcule l'Hamiltonien. Le cycle est répété jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que les solutions de deux cycles consécutifs soient aussi similaires que le souhaite l'utilisateur de la méthode numérique.

Ce processus peut sembler très simple de prime abord. Cependant, en pratique dans le cas de l'approximation de Hartree-Fock, il devient rapidement lourd numériquement, et les temps de calcul deviennent rapidement inenvisageables à mesure que la taille des systèmes étudiés augmente. Or, une technique plus précise et plus rapide que Hartree-Fock existe. Elle sera abordée à la prochaine section 1.4.

#### **1.4 DFT (density functional theory): Bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité**

La résolution de l'équation 1.3 de Schrödinger à N corps devient rapidement très lourde numériquement ( $\propto e^N$ ). En effet, une fonctions d'onde  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  est sur une grille réelle de  $N_r$  points, ce qui veut dire que  $N_r^N$  valeurs sont stockées.



Le nombre d'opérations étant une loi de puissance de ce nombre, le calcul conserve une complexité exponentielle [7].

Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) introduit une simplification importante en rendant la complexité du problème polynomiale ( $\propto N^3$ ). En effet, l'Hamiltonien pourra s'exprimer comme une matrice et l'opération la plus lourde à effectuer sera la diagonalisation de cette matrice, qui est d'ordre  $N^3$ .

Le principe fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité est que toute propriété d'un système de particules interagissantes peut être exprimée comme fonctionnelle de la densité à l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger devient un problème à 1 corps au lieu d'un problème à  $N$  corps.

L'existence de ces fonctionnelles de  $\rho_0(\vec{r})$  est suprenamment facile à démontrer par les théorèmes de Hohenberg-Kohn [8, 9]. Cependant, la preuve n'est pas constructive, ce qui veut dire qu'elle ne fournit pas de méthode pour construire la solution.

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn sont divisés en deux parties.

Le **théorème 1** stipule que, pour un système de particules interagissantes dans un potentiel externe  $V_{Ne}(\vec{r})$ , le potentiel  $V_{Ne}(\vec{r})$  est déterminé uniquement (sauf pour une constante additive) par la densité électronique à l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

La preuve du théorème 1 se fait en deux parties. La première est que deux potentiels différents  $V_{Ne}(\vec{r})$  et  $V'_{Ne}(\vec{r})$  ne peuvent pas donner la même fonction d'onde à l'état fondamental. La deuxième partie est que deux fonctions d'onde différentes  $\psi_0$  et  $\psi'_0$  produisent deux densités différentes. Prises ensemble, ces deux étapes montrent la bijection entre les potentiels et les densités de l'état fondamental.

La première partie se prouve par contradiction. On suppose que deux potentiels différents  $V_{Ne}(\vec{r})$  et  $V'_{Ne}(\vec{r})$  engendrent deux fonctions d'onde  $\psi_0$  et  $\psi'_0$  équivalentes.

On définit des potentiels différents comme différant de plus d'une constante additive. On introduit ensuite ces deux potentiels dans l'équation de Schrödinger:

$$\begin{aligned} \left( \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right) \psi_0 &= E_0 \psi_0 \\ \left( \hat{T} + \hat{V}'_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right) \psi'_0 &= E'_0 \psi'_0. \end{aligned} \tag{1.12}$$

Mais, de par notre assomption initiale, les deux fonctions d'onde  $\psi_0$  et  $\psi'_0$  sont égales:

$$\begin{aligned} \left( \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right) \psi_0 &= E_0 \psi_0 \\ \left( \hat{T} + \hat{V}'_{Ne} + \hat{V}_{ee} \right) \psi_0 &= E'_0 \psi_0. \end{aligned} \tag{1.13}$$

Si on soustrait les deux équations, on obtient  $(V_{Ne} - V'_{Ne}) \psi_0 = (E_0 - E'_0) \psi_0$ , ce qui implique que  $(V_{Ne} - V'_{Ne}) = (E_0 - E'_0)$ . Mais ceci voudrait dire que les potentiels diffèrent d'une constante seulement, et donc qu'ils sont équivalents (selon notre définition). Ainsi, on a une contradiction qui nous permet de dire que deux potentiels différents doivent engendrer deux fonctions d'onde différentes.

La deuxième partie consiste à démontrer que deux fonctions d'onde à l'état fondamental différentes  $\psi_0$  et  $\psi'_0$  doivent engendrer deux densités à l'état fondamental différentes. Ceci se prouve aussi par contradiction. On assume que deux fonctions d'onde différentes (venant nécessairement de deux potentiels différents, voir étape 1) produisent la même densité.

L'énergie donnée par la fonction d'onde  $\psi'_0$  (et donc le potentiel associé  $V'_{Ne}$ ) est donnée par:

$$E'_0 = \langle \psi'_0 | \hat{H}' | \psi'_0 \rangle. \tag{1.14}$$

Puisque les deux fonctions d'onde sont différentes, on peut utiliser le théorème

variationnel:

$$\begin{aligned}
E'_0 &< \langle \psi_0 | \hat{H}' | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \hat{H} + \hat{V}'_{Ne} - \hat{V}_{Ne} | \psi_0 \rangle = E_0 + \int [V'_{Ne}(\vec{r}) - V_{Ne}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d^3r \\
&\Rightarrow E'_0 < E_0 + \int [V'_{Ne}(\vec{r}) - V_{Ne}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d^3r.
\end{aligned}
\tag{1.15}$$

On peut aussi appliquer le théorème variationnel de la même façon à  $E_0$

$$\begin{aligned}
E_0 &< \langle \psi'_0 | \hat{H} | \psi'_0 \rangle = \langle \psi'_0 | \hat{H}' + \hat{V}_{Ne} - \hat{V}'_{Ne} | \psi'_0 \rangle = E'_0 + \int [V_{Ne}(\vec{r}) - V'_{Ne}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d^3r \\
&\Rightarrow E_0 < E'_0 - \int [V'_{Ne}(\vec{r}) - V_{Ne}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d^3r.
\end{aligned}
\tag{1.16}$$

En additionnant les deux inégalités  $E'_0 < E_0 + \int [V'_{Ne}(\vec{r}) - V_{Ne}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d^3r$  et  $E_0 < E'_0 - \int [V'_{Ne}(\vec{r}) - V_{Ne}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d^3r$ , on obtient:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0, \tag{1.17}$$

ce qui est une contradiction. Deux fonctions d'onde différentes ne peuvent donc pas produire la même densité.

Les étapes 1 et 2, prises ensemble, montrent qu'il y a une correspondance unique un-à-un entre les potentiels et les densités.

Le **théorème 1** comporte un corollaire important, qui veut que toutes les propriétés d'un système soient complètement déterminées par la densité à l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

Ce corollaire se comprend facilement par simple application du théorème 1. En effet, une densité donnée donne un potentiel  $\hat{V}_{Ne}$  donné. À son tour, ce potentiel détermine complètement l'Hamiltonien. En effet, rappelons que l'Hamiltonien est

donné par  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$ , où seul  $\hat{V}_{Ne}$  dépend du système traité. Aussi, puisque l'Hamiltonien est maintenant déterminé, les fonctions d'onde sont également déterminées. Or, puisque les fonctions d'onde sont déterminées, toutes les propriétés du système sont complètement déterminées. On a donc le résultat voulu, c'est-à-dire que toutes les propriétés d'un système sont complètement déterminées par la densité à l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ .

Le théorème 1 jette donc les bases de la DFT. Cependant, il ne donne pas d'indications sur une manière de transformer le problème à N corps de l'équation de Schrödinger en un problème formulé uniquement en termes de la densité.

Le **théorème 2** de Hohenberg-Kohn va un peu plus loin dans cette direction, en montrant qu'une fonctionnelle de l'énergie  $E[\rho]$  peut être définie. Il démontre également que, pour un  $\hat{V}_{Ne}(\vec{r})$  donné, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité à l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Finalement, il établit également que la valeur d'énergie obtenue en minimisant cette fonctionnelle  $E[\rho]$  est la valeur exacte d'énergie du système à l'état fondamental.

La preuve du théorème 2 est relativement simple. En partant du corollaire 1, on sait que toutes les propriétés (énergie cinétique, Coulombienne,...) sont déterminées pour une densité à l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$  donnée. On peut donc exprimer l'énergie totale à l'état fondamental  $E_{HK}$  comme fonctionnelle de la densité:

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int V_{Ne}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 + E_{NN}, \quad (1.18)$$

où  $E_{NN}$  est l'énergie d'interaction entre les noyaux, considérée comme une constante par l'approximation de Born-Oppenheimer décrite plus haut.

Maintenant, on considère un système avec la densité à l'état fondamental  $\rho_0^1(\vec{r})$ , la fonction d'onde à l'état fondamental  $\psi^1$  et le potentiel  $V_{Ne}^1(\vec{r})$ . On peut alors

dire que:

$$E_{HK}^1 [\rho^1] = \langle \psi^1 | \hat{H}^1 | \psi^1 \rangle. \quad (1.19)$$

Si on considère ensuite une seconde densité  $\rho_0^2(\vec{r})$ , celle-ci doit être associée à un autre potentiel  $V_{Ne}^2(\vec{r})$  et à une autre fonction d'onde à l'état fondamental  $\psi^2$  par le théorème 1. Le théorème variationnel nous permet alors de dire que:

$$E_{HK}^1 [\rho^1] = \langle \psi^1 | \hat{H}^1 | \psi^1 \rangle < \langle \psi^2 | \hat{H}^1 | \psi^2 \rangle = E_{HK}^1 [\rho^2]. \quad (1.20)$$

Donc, pour un potentiel  $V_{Ne}^1(\vec{r})$  donné, la densité qui minimise l'énergie de Hohenberg-Kohn  $E_{HK}^1[\rho]$  est bel et bien la densité à l'état fondamental  $\rho_0^1(\vec{r})$  associée à ce potentiel. En d'autres mots, si on avait une expression formelle de l'énergie de Hohenberg-Kohn, le fait de la minimiser donnerait directement la densité à l'état fondamental du système ainsi que son énergie exacte.

Pris ensemble, les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn montrent ainsi que l'énergie peut être exprimée comme fonctionnelle de la densité. Ceci est le principe à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cependant, la preuve n'est pas constructive. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn auraient donc pu simplement rester une curiosité intéressante, puisqu'une simple preuve d'existence ne donne aucune idée comment construire une fonctionnelle  $E_{HK}[\rho]$  et l'utiliser pour résoudre des systèmes réels.

## 1.5 DFT: Reformulation du problème à N corps comme problème à un corps

L'*ansatz* de Kohn-Sham [10] vient proposer une solution concrète en construisant une fonctionnelle permettant de déterminer approximativement l'état fondamental de systèmes multiélectroniques réels.

L'*ansatz* de Kohn-Sham prend pour principe de base que la densité à l'état fondamental d'un système interagissant donné est égale à celle d'un système non-interagissant, moyennant que le potentiel externe agissant sur ce dernier soit judicieusement choisi. Ce potentiel est nommé potentiel de Kohn-Sham. Le résultat est une série d'équations à particules indépendantes (dites à 1 corps) solubles par des méthodes numériques pour des systèmes contenant jusqu'à des centaines d'atomes [9].

Pour construire la fonctionnelle de Kohn-Sham, on définit tout d'abord la densité du système comme une somme des carrés des orbitales à un corps  $\phi_i^\sigma(\vec{r})$  pour chaque spin  $\sigma$ :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N\sigma} |\phi_i^\sigma(\vec{r})|^2. \quad (1.21)$$

L'énergie cinétique des particules indépendantes  $T_S$  est aussi définie en fonction de ces orbitales  $\phi_i^\sigma(\vec{r})$ :

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N\sigma} \int \phi_i^{*\sigma}(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i^\sigma(\vec{r}) d^3r. \quad (1.22)$$

À partir de ces définitions de  $\rho(\vec{r})$  et  $T_S[\rho]$ , on peut exprimer l'énergie de Kohn-Sham à l'état fondamental  $E_{KS}$  en fonction de la densité:

$$E_{KS}[\rho] = T_S[\rho] + \int V_{Ne}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{2|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{XC}[\rho], \quad (1.23)$$

où  $E_{XC}[\rho]$  est défini comme étant la différence entre  $E_{HK}$  (équation 1.18) et les trois premiers termes de l'équation 1.23.

Les orbitales à un corps donnant l'énergie Kohn-Sham de l'état fondamental sont celles qui minimisent cette fonctionnelle. En prenant la dérivée fonctionnelle

de  $E_{KS}[\rho]$  par rapport aux orbitales à 1 corps, on a donc:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{*\sigma}(\vec{r})} = -\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_i^\sigma(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}) \psi_i^\sigma(\vec{r}) + \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_i^\sigma(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0. \quad (1.24)$$

Les orbitales à un corps devant respecter la condition d'orthonormalité:

$$\int \psi_i^{*\sigma}(\vec{r}) \psi_i^\sigma(\vec{r}) d^3r = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (1.25)$$

On s'assure de respecter cette dernière condition en introduisant les multiplicateurs de Lagrange appropriés dans  $E_{KS}[\rho]$  et on obtient:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{Ne}(\vec{r}) + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{XC}[\rho](\vec{r}) \right) \psi_i^\sigma(\vec{r}) = \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (1.26)$$

où  $V_H[\rho](\vec{r}) = \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$  et  $V_{XC}[\rho](\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})}$ .

En solutionnant ce problème aux valeurs propres et en construisant la densité à partir des  $N$  orbitales à 1 corps  $\psi_i^\sigma(\vec{r})$  de plus faible énergie  $\epsilon_i^\sigma$ , on obtient la densité qui minimise  $E[\rho]$ , c'est-à-dire, celle de l'état fondamental du système à N-corps. Donc,  $V_{KS}[\rho](\vec{r}) = V_{Ne}(\vec{r}) + V_H[\rho](\vec{r}) + V_{XC}[\rho](\vec{r})$  est le potentiel de Kohn-Sham. Les trois premiers termes de l'équation 1.23 peuvent être calculés exactement et facilement à partir des définitions ci-haut. Cependant, le dernier terme, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho]$ , n'est pas connu exactement.

Donc, l'*ansatz* de Kohn-Sham permet de calculer l'énergie d'un système, mais seulement si une approximation raisonnablement précise de l'énergie d'échange-corrélation est disponible. L'approximation de l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité est un sujet d'étude très vaste et énormément de modèles différents existent.

Deux des approximations les plus connues sont la LDA (local density approxi-

mation) et la GGA (generalized gradient approximation). Celles-ci sont respectivement locale et semi-locale. Par locale, on entend que la densité d'énergie d'échange-corrélation en un point  $\vec{r}$  dépend seulement de la densité électronique en ce point  $\rho(\vec{r})$  et par semi-locale, on entend que la densité d'énergie d'échange-corrélation en un point  $\vec{r}$  dépend seulement de la densité électronique en ce point  $\rho(\vec{r})$  et de son gradient en ce point  $\nabla\rho(\vec{r})$ . Il existe aussi des méthodes non-locales, comme la WDA (weighted-density approximation), où la densité d'énergie d'échange-corrélation en un point  $\vec{r}$  dépend de la densité électronique  $\rho(\vec{r}')$  en tous les points  $\vec{r}'$ .

La LDA part du principe que les solides peuvent souvent être considérés comme près de la limite du gaz électronique homogène. Le gaz électronique homogène est un modèle qui considère que les électrons bougent dans une distribution uniforme de charge positive telle que la charge totale de l'ensemble est neutre. Le nombre d'électrons et le volume du gaz sont considérés comme infinis, la densité électronique étant par conséquent homogène. C'est une approximation qui est représentative d'un métal idéalisé, par exemple. Dans cette limite, l'énergie d'échange-corrélation peut être obtenue exactement par des fonctionnelles locales telles la LDA.

Ceci veut dire, plus spécifiquement, que la LDA considère que l'énergie d'échange-corrélation est une intégrale sur tout l'espace où la densité d'énergie d'échange-corrélation en chaque point  $\vec{r}$  est considérée comme étant la même qu'un gaz électronique homogène avec cette même densité:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d^3r, \quad (1.27)$$

où  $\epsilon_{XC}$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un gaz homogène d'une densité donnée. En pratique, cette énergie d'échange-corrélation se divise en deux



parties, l'échange et la corrélation:

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho). \quad (1.28)$$

L'échange LDA prend une forme simple:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d^3r. \quad (1.29)$$

L'échange LDA donné à l'équation 1.29 est cependant reconnu comme étant particulièrement mauvais pour les petits atomes comme H ou He, ceux-ci étant particulièrement mal approximés par un gaz d'électrons homogène. Ernzerhof et Perdew ont proposé une fonctionnelle d'échange impliquant une fonction  $J$  [11], qui a été adaptée pour reproduire l'échange LDA. Cette fonction est donnée par l'expression suivante:

$$J(y) = -\frac{A}{y^2} \frac{1}{1 + (4/9)Ay^2} + \left(\frac{A}{y^2} + B + Cy^2 + Ey^4\right) e^{-Dy^2}, \quad (1.30)$$

où les paramètres  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  et  $E$  ont été choisis afin de reproduire les résultats LDA, et où  $y$  est fonction de la densité  $\rho$ . Il existe également de nombreuses approximations à la corrélation LDA, souvent basées sur l'interpolation de valeurs exactes de  $\epsilon_C(\rho)$  obtenus par calculs quantum Monte Carlo. Citons par exemples celles de Vosko, Wilk et Nusair [12] ainsi que Perdew et Wang [13].

La LSD (local spin density) est une extension de la LDA, pour les cas où les orbitales  $\phi_i(\vec{r})$  ne sont pas nécessairement doublement occupées par des électrons de spins opposés. Cette théorie est essentiellement identique à la LDA, excepté

qu'elle tient compte du spin dans son expression d'énergie d'échange:

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d^3r, \quad (1.31)$$

où  $\rho_\alpha(\vec{r})$  et  $\rho_\beta(\vec{r})$  représentent la densité électronique de spins alignés vers le haut et vers le bas, respectivement. Dans les calculs du chapitre 4, certains des résultats seront présentés concernant la LSD.

L'approximation du gaz homogène en LDA est assez peu représentative de la plupart des systèmes réels et elle présente un bon nombre de problèmes. De prime abord, le comportement n'est pas coulombique, tel que démontré à la section 1.7. De plus, la LDA est une méthode locale, ce qui veut dire qu'elle situe le trou d'échange-corrélation autour de l'électron, ce qui est problématique pour les électrons situés loin de la densité.

Les limitations de la LDA et d'autres méthodes locales et semi-locales sont un élément important de cette thèse et seront discutées plus en détails à la section 1.7.

Malgré toutes ces limites, la LDA reste un modèle acceptable dans bien des cas et qui donne de suprenamment bons résultats. En effet, la LDA a longtemps été utilisée pour des calculs en physique de l'état solide, où elle peut donner des résultats d'une qualité acceptable. Cependant, les résultats pour plusieurs systèmes, comme la plupart des molécules, restent médiocres et peu utilisables. Des raffinements à la LDA ont été nécessaires pour élargir le champ d'application de la DFT.

Un des premiers raffinements a été d'ajouter une dépendance sur le gradient de la densité  $\nabla\rho(\vec{r})$ , en plus de la dépendance en  $\rho(\vec{r})$  déjà présente dans la LDA, pour obtenir la GGA (generalized gradient approximation). Ceci permet de représenter le fait que la densité réelle n'est pas homogène. L'énergie d'échange-corrélation

dépend alors d'une fonctionnelle de la densité et de son gradient:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (1.32)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  représentent les spins électroniques. Il existe plusieurs modèles de fonctionnelles GGA. Certains de ces modèles sont purement théoriques alors que d'autres sont semi-empiriques, ces derniers se basant sur des valeurs de référence expérimentales pour déterminer certains paramètres de la fonctionnelle. Comme c'était le cas pour la LDA, l'énergie d'échange-corrélation GGA est souvent séparée en deux parties, une d'échange et une de corrélation, qui sont calculées séparément:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = E_X^{GGA}[\rho] + E_C^{GGA}[\rho]. \quad (1.33)$$

L'expression générale de l'énergie d'échange est:

$$E_X^{GGA}[\rho] = E_X^{LDA}[\rho] - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}(\vec{r})) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (1.34)$$

où  $F$  est une fonction que nous spécifierons plus tard,  $\sigma$  représente le spin et  $s_{\sigma}$  est donnée par l'expression suivante:

$$s_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})}. \quad (1.35)$$

Ici,  $s_{\sigma}$  est ce qu'on appelle un gradient de densité réduite, qui fournit une métrique de l'inhomogénéité du système. Ainsi, par exemple, un gradient de densité élevé se trouvant dans une région de densité faible donnera une valeur de  $s_{\sigma}$  élevée.

Il existe dans la littérature plusieurs expressions de la fonction  $F$ . Par exemple,

la fonctionnelle B88 développée par Becke [14] donne l'expression suivante pour  $F$ :

$$F^B(s_\sigma) = \frac{\beta s_\sigma^2}{1 + 6\beta s_\sigma \sinh^{-1} s_\sigma}, \quad (1.36)$$

où le paramètre  $\beta$  est empirique et a été déterminé à partir d'un ajustement aux valeurs d'échange exact pour certains atomes.

Il existe plusieurs variations de fonctionnelles d'échange GGA. Certaines, comme la FT97 [15], la PW91 [16] et les CAM(A) et CAM(B) [17] sont basées sur des principes similaires à la B88 et utilisent la même forme de fonction  $F$ , alors que d'autres, comme la B86 [18] et la PBE [19] sont basées sur une construction de  $F$  complètement différente. Pour ce qui est de la corrélation, elle fait également l'objet d'approximations, souvent distinctes de celles impliquées dans l'échange. Il existe ainsi plusieurs fonctionnelles de corrélation, dont une des plus connues est la LYP [20].

Le calcul de l'énergie totale en GGA est alors fait en combinant une approximation pour l'échange avec une approximation pour la corrélation. En principe, toutes les combinaisons de fonctionnelles d'échange et de corrélation sont possibles, cependant seules quelques combinaisons « classiques » sont utilisées couramment. Un exemple très répandu est la « BLYP », soit l'échange B88 avec la corrélation LYP. La « B3LYP » [21], encore plus courante, tout particulièrement en chimie organique, est une fonctionnelle hybride légèrement adaptée de la « BLYP ». Dans le cas des fonctionnelles hybrides, l'énergie d'échange est une combinaison entre une fonctionnelle d'échange et l'énergie d'échange exact de la théorie Hartree-Fock (voir équation 1.10). Le choix des combinaisons dépend du type de système considéré.

Il existe une gamme très variée de fonctionnelles d'échange-corrélation. Celles qui ont été présentées ici sont les plus connues et les plus couramment utilisées, ce-

pendant le développement de nouvelles fonctionnelles plus précises tout en demeurant efficaces est encore d'actualité. On voit donc que l'expression 1.23 pour l'énergie de Kohn-Sham, combinée avec un choix de fonctionnelle d'échange-corrélation appropriée, permet de calculer l'énergie d'un système à l'état fondamental. Lors du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation, il faut tenir compte du type de système étudié et faire un compromis entre le temps de calcul et la précision requise.

Jusqu'à présent, on a parlé uniquement de l'état fondamental du système d'électrons. En effet, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) n'est utile que pour calculer l'énergie et la densité à l'état fondamental des systèmes sans dépendance temporelle. Pourtant, il est fortement intéressant de pouvoir calculer l'énergie des états excités, notamment pour des applications photovoltaïques. Une théorie jumelle à la DFT, la TDDFT (théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps), a donc été élaborée pour traiter ces cas.

## 1.6 TDDFT (time-dependent density functional theory)

Dans plusieurs cas, il est nécessaire d'aller au-delà de la DFT qui ne calcule que l'énergie des systèmes à l'état fondamental. Par exemple, en photovoltaïque, les propriétés à l'état excité doivent être calculées afin de déterminer si un matériau donné est approprié ou non.

En pratique dans la littérature, la DFT est largement utilisée pour approximer l'énergie de première excitation neutre, c'est-à-dire la largeur de bande interdite optique (gap optique). Celle-ci est approximée en prenant la différence d'énergie entre les niveaux HOMO et LUMO calculés en DFT. Or, ces dernières ne sont que des multiplicateurs de Lagrange, sans signification physique. Cette approximation est malgré tout raisonnablement bonne, mais reste une approximation de valeur

théorique et pratique assez douteuse.

Une théorie plus représentative, la TDDFT [22, 23], a été élaborée pour mieux adresser ces questions. La TDDFT est une théorie soeur à la DFT, basée sur des théorèmes similaires aux théorèmes de Hohenberg-Kohn, mais avec la différence qu'ils sont basés sur l'équation de Schrödinger dépendante du temps plutôt que celle indépendante du temps.

L'équation de Schrödinger dépendante du temps est donnée par:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \hat{H}(t) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t), \quad (1.37)$$

où l'Hamiltonien dépend du temps.  $\hat{T}$  (l'énergie cinétique) et  $\hat{V}_{ee}$  (la répulsion électrostatique) restent les mêmes qu'à l'équation 1.4. Cependant  $\hat{V}_{Ne}$  (l'interaction entre les électrons et les noyaux) devient dépendant du temps, ce qui donne:

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}_{Ne}(t) + \hat{V}_{ee}. \quad (1.38)$$

Le théorème de Runge-Gross, qui peut facilement être vu comme un parallèle du théorème de Hohenberg-Kohn, dit qu'il existe une correspondance un-pour-un entre le potentiel dépendant du temps  $v_{Ne}(\vec{r}, t)$  et la densité dépendante du temps  $\rho(\vec{r}, t)$ .

Afin de prouver ceci, il s'agit de démontrer que deux potentiels dépendants du temps  $v_{Ne}(\vec{r}, t)$  et  $v'_{Ne}(\vec{r}, t)$  vont toujours générer deux densités  $\rho(\vec{r}, t)$  et  $\rho'(\vec{r}, t)$  différentes.

Quelques définitions de base vont permettre de simplifier la preuve et d'écourter la notation. Premièrement, l'opérateur de densité d'un système de N électrons est

défini comme:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i), \quad (1.39)$$

où  $\delta$  est la fonction delta. Cet opérateur de densité permet d'obtenir la densité dépendante du temps lorsqu'elle est appliquée à une fonction d'onde:

$$\langle \psi(t) | \hat{\rho}(\vec{r}) | \psi(t) \rangle = \rho(\vec{r}, t). \quad (1.40)$$

Une autre définition importante est celle de l'opérateur de densité de courant:

$$\hat{j}(\vec{r}) = \frac{1}{2i} \sum_{i=1}^N [\nabla_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \nabla_i]. \quad (1.41)$$

Lorsque appliqué à la fonction d'onde, l'opérateur de densité de courant donne la densité de courant:

$$\langle \psi(t) | \hat{j}(\vec{r}) | \psi(t) \rangle = \vec{j}(\vec{r}, t). \quad (1.42)$$

Ces définitions nous permettent d'énoncer l'équation de continuité:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{r}, t) = -\nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t). \quad (1.43)$$

Le symbole  $\nabla \cdot$  correspond à la divergence, qui en physique peut être comprise comme une mesure du flux venant d'un point particulier dans un champ vectoriel. L'équation de continuité est donc en fait une expression de la conservation du nombre de particules. Le taux de changement de la densité (nombre de particules par unité de volume) est égal au flux du courant le long des bornes de ce volume.

La preuve du théorème de Runge-Gross fait aussi appel à quelques suppositions importantes. Premièrement, on considère que deux potentiels sont différents s'ils

différent par plus qu'une fonction scalaire dépendante du temps:

$$v'(\vec{r}, t) \neq v(\vec{r}, t) + c(t). \quad (1.44)$$

On présume aussi que tous les potentiels peuvent être exprimés comme séries de Taylor autour du temps initial:

$$v(\vec{r}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} v_k(\vec{r}) (t - t_0)^k. \quad (1.45)$$

Sous cette notation, on peut réexprimer la condition d'unicité du potentiel en disant qu'il existe un plus petit entier  $k \geq 0$  tel que

$$v_k(\vec{r}) - v'_k(\vec{r}) \neq \text{constante}. \quad (1.46)$$

La preuve du théorème de Runge-Gross se fait en deux parties. La première est de montrer que deux potentiels différents  $v(\vec{r}, t)$  et  $v'(\vec{r}, t)$  génèrent deux densités de courant  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  et  $\vec{j}'(\vec{r}, t)$  différentes. La deuxième partie est de montrer que si deux densités de courant sont différentes, les densités associées seront différentes l'une de l'autre.

Pour la première étape, on part d'une densité de courant  $\vec{j}(\vec{r}, t)$  associée à un potentiel  $v(\vec{r}, t)$  et  $\vec{j}'(\vec{r}, t)$  associée à  $v'(\vec{r}, t)$ . Ensuite on applique l'équation de mouvement pour les densités de courant:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \vec{j}(\vec{r}, t) - \vec{j}'(\vec{r}, t) \right] \Big|_{t=t_0} = -i \langle \psi_0 | \left[ \hat{j}(\vec{r}), \hat{H}(t_0) - \hat{H}'(t_0) \right] | \psi_0 \rangle. \quad (1.47)$$



En développant le commutateur, on obtient:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \vec{j}(\vec{r}, t) - \vec{j}'(\vec{r}, t) \right] \Big|_{t=t_0} = -\rho(\vec{r}, t_0) \nabla [v(\vec{r}, t_0) - v'(\vec{r}, t_0)]. \quad (1.48)$$

Puisque les deux potentiels  $v(\vec{r}, t_0)$  et  $v'(\vec{r}, t_0)$  sont différents, les deux densités de courant seront donc différentes après  $t_0$ .

Si on revient à l'expansion de Taylor des deux potentiels différents, il existe par hypothèse un plus petit entier  $k$  tel que

$$v_k(\vec{r}) - v'_k(\vec{r}) \neq \text{constante}. \quad (1.49)$$

L'équation de mouvement dérivée  $k$  fois de plus est:

$$\frac{\partial^{k+1}}{\partial t^{k+1}} \left[ \vec{j}(\vec{r}, t) - \vec{j}'(\vec{r}, t) \right] \Big|_{t=t_0} = -\rho(\vec{r}, t_0) \nabla [v_k(\vec{r}) - v'_k(\vec{r})], \quad (1.50)$$

où on reconnaît les termes  $v_k(\vec{r})$  et  $v'_k(\vec{r})$  obtenus dans les expansions de Taylor de  $v(\vec{r}, t_0)$  et  $v'(\vec{r}, t_0)$ .

Par hypothèse, le terme de droite de cette équation n'est pas 0. Donc, on peut conclure que les deux densités de courant sont différentes pour un  $t > t_0$ :

$$\vec{j}(\vec{r}, t) \neq \vec{j}'(\vec{r}, t). \quad (1.51)$$

On voit maintenant que les deux densités de courant sont différentes, mais il reste encore à démontrer que ceci implique que les densités elles-mêmes sont différentes.

On commence par appliquer l'équation de continuité:

$$\frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} [\rho(\vec{r}, t) - \rho'(\vec{r}, t)] \Big|_{t=t_0} = -\nabla \cdot \frac{\partial^{k+1}}{\partial t^{k+1}} \left[ \vec{j}(\vec{r}, t) - \vec{j}'(\vec{r}, t) \right] \Big|_{t=t_0}. \quad (1.52)$$

Par l'équation 1.50, on peut alors dire que:

$$\frac{\partial^{k+2}}{\partial t^{k+2}} [\rho(\vec{r}, t) - \rho'(\vec{r}, t)]|_{t=t_0} = -\nabla \cdot [\rho_0(\vec{r}) \nabla w_k(\vec{r})], \quad (1.53)$$

où  $w_k(\vec{r}) = v_k(\vec{r}) - v'_k(\vec{r})$ .

Il reste alors à montrer que le côté droit de l'équation n'est pas égal à zéro. Il est à noter qu'on sait déjà que  $w_k$  n'est pas zéro, par définition. On commence par une application du théorème de Green:

$$\begin{aligned} \int \rho_0(\vec{r}) (\nabla w_k(\vec{r}))^2 d^3r &= - \int w_k(\vec{r}) \nabla \cdot (\rho_0(\vec{r}) \nabla w_k(\vec{r})) d^3r \\ &+ \oint (\rho_0(\vec{r}) w_k(\vec{r}) \nabla w_k(\vec{r})) dS. \end{aligned} \quad (1.54)$$

L'intégrale de surface devient 0 à l'infini, donc le deuxième terme à droite disparaît. On obtient donc:

$$\int \rho_0(\vec{r}) (\nabla w_k(\vec{r}))^2 d^3r = - \int w_k(\vec{r}) \underline{\nabla \cdot (\rho_0(\vec{r}) \nabla w_k(\vec{r}))} d^3r. \quad (1.55)$$

On reconnaîtra le terme souligné comme étant celui dans l'équation 1.53.

En faisant une brève analyse du reste de l'équation, on voit que le terme à gauche de l'égalité ne peut pas être égal à zéro, car par supposition  $w_k$  n'est pas zéro. Ceci veut donc dire que le terme à droite de l'égalité est non nul. Pris avec le fait que  $w_k$  est non nul, on en arrive au résultat voulu:

$$\nabla \cdot (\rho_0(\vec{r}) \nabla w_k(\vec{r})) \neq 0. \quad (1.56)$$

Donc, par l'équation 1.53, on voit maintenant que deux densités de courant différentes impliquent deux densités différentes. Le théorème de Runge-Gross est

donc démontré.

## 1.7 Limites de la LDA et des fonctionnelles locales et revue de solutions proposées

Comme on l'a vu aux sections 1.4 et 1.5, la DFT permet de traduire un problème à  $N$  corps en problème à 1 corps. L'énergie d'échange et l'énergie de corrélation sont alors habituellement approximées avec des fonctionnelles locales, comme la LDA, ou semi-locales, comme les GGAs.

Cependant, les fonctionnelles locales comportent plusieurs problèmes. Deux des problèmes les plus graves sont que le comportement du potentiel d'échange n'est généralement pas coulombique et que le trou est situé où l'électron se situe. Ici, nous expliquons en quoi consistent ces problèmes et nous tentons de les corriger en prenant pour point de départ la LDA.

Un problème important rencontré avec la LDA est que le trou d'échange est centré sur l'électron. Si l'électron (à une position  $\vec{r}$ ) est très loin du noyau, le trou sera aussi loin de la densité. Le trou pourrait même être à un endroit où il n'y a pas de densité, et donc on se retrouverait à retrancher une valeur d'énergie d'échange à un endroit où il n'y a pas de densité. Le schéma 1.3 peut aider à visualiser le trou d'échange LDA par rapport au cas souhaité.

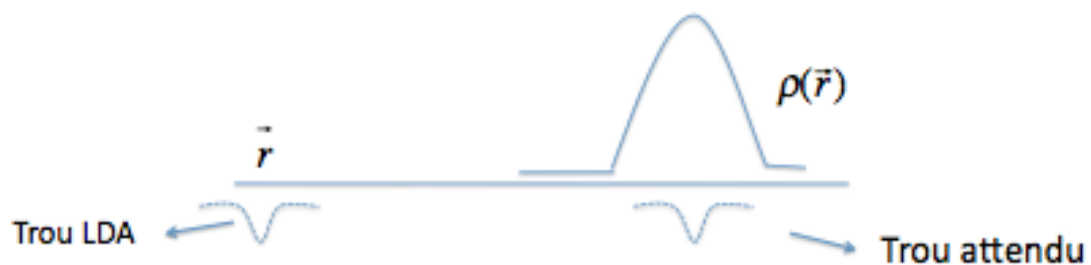


Figure 1.3 – Le trou en LDA

Donc, bien que la LDA donne de bons résultats dans bien des cas, dans plusieurs situations il est nécessaire d'améliorer sa précision. La LDA laisse particulièrement à désirer pour les effets à longue portée, par exemple les états excités.

De plus, le comportement des fonctionnelles LDA n'est pas coulombique. Le comportement coulombique du potentiel d'échange se traduit par la relation suivante:

$$\frac{\delta E_X}{\delta \rho(\vec{r})} \xrightarrow{|\vec{r}| \rightarrow \infty} -\frac{1}{r}. \quad (1.57)$$

Cependant, avec la formule conventionnelle de l'énergie d'échange LDA, cette condition n'est pas respectée. Ceci peut se comprendre à partir de la formule d'échange LDA, voir équation 1.29 section 1.5:

$$E_X^{LDA}[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}, \quad (1.58)$$

où la constante  $-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$  est englobée dans le terme  $C_x$  pour simplifier.

Il s'agit donc de calculer la dérivée de l'énergie d'échange LDA afin de voir si elle respecte le comportement coulombique. Sachant que la différentielle d'une fonctionnelle est donnée par:

$$\delta F[f] = \int \frac{\delta F[f]}{\delta f(x)} \delta f(x) dx, \quad (1.59)$$

on peut calculer la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange en commençant par une petite perturbation:

$$E_X^{LDA}[\rho] + \delta E_X^{LDA}[\rho] = C_x \int [\rho(\vec{r}) + \delta \rho(\vec{r})]^{4/3} d\vec{r}. \quad (1.60)$$

On développe ensuite le terme à l'intérieur de l'intégrale comme série de Taylor, pour donner:

$$C_x \int \left[ \rho(\vec{r})^{4/3} + \frac{4}{3} \rho(\vec{r})^{1/3} \delta\rho(\vec{r}) + \dots \right] d\vec{r}. \quad (1.61)$$

Par définition, la première dérivée fonctionnelle est donc donnée par:

$$\delta E_X^{LDA}[\rho] = C_x \frac{4}{3} \rho(\vec{r})^{1/3} \delta\rho(\vec{r}), \quad (1.62)$$

et donc:

$$\frac{\delta E_X^{LDA}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} = C_x \frac{4}{3} \rho(\vec{r})^{1/3} = V_X^{LDA}(\rho(\vec{r})). \quad (1.63)$$

Sachant que, pour un système fini, la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  décroît exponentiellement lorsqu'on est loin du système [24], on peut voir que le potentiel d'échange LDA tend également vers 0 de manière exponentielle. Or, nous voudrions qu'il évolue en  $-\frac{1}{r}$ , ce qui représente le comportement de l'échange exact.

Les fonctionnelles non-locales représentent une des solutions apportées aux problèmes posés par la LDA et la GGA, tout particulièrement pour les effets à longue portée. Cette précision ajoutée des fonctionnelles non-locales vient du fait que leur énergie d'échange-corrélation dépend de deux positions électroniques à la fois. L'énergie peut être représentée comme intégrale à 6 dimensions:

$$E_{XC}[\rho] = \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')}{2|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.64)$$

où  $\rho_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$  est le trou d'échange-corrélation. Le trou peut être développé en  $\rho_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho(\vec{r}') \bar{h}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$ . La valeur de l'expression  $\bar{h}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$  dépendra du modèle de trou d'échange-corrélation.

Un des défis rencontrés dans les méthodes non-locales est qu'une intégrale à six dimensions peut être extrêmement lourde à calculer, et il faut donc faire des com-

promis entre les temps de calcul et le réalisme du modèle. Il existe donc plusieurs modèles différents de trous d'échange-corrélation non locaux, allant de modèles très simples respectant peu de conditions à des modèles très complets mais avec des temps de calcul souvent très lourds.

Plusieurs fonctionnelles non-locales ne respectent pas la condition de normalisation [25–28] , qui veut que le trou soit un trou pour un seul électron. Cette condition peut s'écrire de la façon suivante:

$$\int \rho_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = -1. \quad (1.65)$$

L'approximation de la densité pondérée, ou weighted-density approximation (WDA) [29–31] est une classe de fonctionnelles non-locales très connue qui impose la normalisation. Dans le chapitre 4, des résultats d'échange WDA obtenus à partir de notre série de nouvelles fonctionnelles sont présentés. Dans notre cas, la normalisation est assurée par la variation d'une constante à l'intérieur du modèle de trou d'échange.

Plusieurs modèles différents de  $\bar{h}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$  peuvent être utilisés en WDA. En général, il est approximé par une fonction  $G$ :

$$\bar{h}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = G[|\vec{r} - \vec{r}'|, \bar{\rho}(\vec{r})], \quad (1.66)$$

où  $\bar{\rho}(\vec{r})$  est appelée la densité pondérée, et constitue le paramètre de normalisation du trou d'échange-corrélation. L'équation déterminant ce paramètre de normalisation prend la forme:

$$\int \rho(\vec{r}') G[|\vec{r} - \vec{r}'|, \bar{\rho}(\vec{r})] d\vec{r}' = -1. \quad (1.67)$$

Pour ce qui est de la fonction  $G$ , plusieurs modèles différents ont déjà été avancés. Il est possible de simplement prendre le  $G$  du modèle du gaz électronique homogène, mais il existe plusieurs autres fonctionnelles basés sur des  $G$  différents selon le but recherché. Mentionnons par exemple celui de Rushton et al.[32], basé sur une fonction gaussienne:

$$G^{RTZ}(r, \rho) = c_1(\rho) \exp\left(-\left[\frac{r}{c_2\rho}\right]^2\right), \quad (1.68)$$

ou encore celle de Gunnarson-Jones [33], qui donne le bon comportement à de larges distances:

$$G^{GJ}(r, \rho) = c_1(\rho) \left(1 - \exp\left(-\left[\frac{r}{c_2\rho}\right]^{-5}\right)\right). \quad (1.69)$$

Bien que la WDA donne des résultats d'énergie d'échange et d'atomisation relativement bons, elle ne respecte pas la condition importante de symétrie du trou. En effet, le trou devrait en principe être symétrique par rapport à l'échange des coordonnées  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$ , et donc:

$$\bar{h}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = \bar{h}_{XC}(\vec{r}', \vec{r}). \quad (1.70)$$

Or, en WDA, la valeur de  $\bar{h}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$  ne sera pas la même selon qu'elle soit basée sur la densité à  $\vec{r}$  pour donner  $G[|\vec{r} - \vec{r}'|, \bar{\rho}(\vec{r})]$  ou la densité à  $\vec{r}'$  pour donner  $G[|\vec{r} - \vec{r}'|, \bar{\rho}(\vec{r}')]$ .

R. Cuevas-Saavedra et Paul Ayers [34] ont implémenté une série de fonctionnelles d'échange non locales respectant la condition de symétrie du trou et la condition de normalisation à la fois. Le modèle de Cuevas-Saavedra et Ayers dépend de la densité à  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$ . L'idée générale de leur modèle est de se baser sur la forme du trou d'échange-corrélation dans le gaz électronique homogène qui est fonction du

vecteur de Fermi ( $k_F$ ), du rayon de Wigner-Seitz ( $r_S$ ), et de la polarisation du spin  $\xi$ :

$$h_{xc}(k_f|\vec{r}, \vec{r}'|, r_S, \xi). \quad (1.71)$$

Les valeurs classiques de  $k_F$  et de  $r_S$  pour le gaz électronique homogène sont données par:

$$k_F(\vec{r}) = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}, \quad (1.72)$$

$$r_S(\vec{r}) = \left(\frac{4}{3}\pi\rho(\vec{r})\right)^{-1/3}. \quad (1.73)$$

Cependant, pour bien des systèmes, ces définitions de  $k_F$  et  $r_S$  ne permettent pas de respecter la condition de normalisation. Ainsi, en WDA, de nouvelles quantités  $k_F^*$  et  $r_S^*$  sont définies, dans lesquelles  $k_F^*$  reste proportionnel à  $\rho^{1/3}$  et de même  $r_S^*$  reste proportionnel à  $\rho^{-1/3}$  mais les constantes sont recalculées pour respecter la condition de normalisation. Cependant, le fait de prendre les quantités  $k_F^*$  et  $r_S^*$  en fonction de  $\vec{r}$  ou de  $\vec{r}'$  briserait la symétrie du trou. Ainsi, des versions symétriques de ces quantités sont définies:

$$k_F^* \rightarrow k_F^*(\vec{r}, \vec{r}') = \left[ \frac{(k_F^*(\vec{r}))^{p_k} + (k_F^*(\vec{r}'))^{p_k}}{2} \right]^{\frac{1}{p_k}}, \quad (1.74)$$

$$r_S^* \rightarrow r_S^*(\vec{r}, \vec{r}') = \left[ \frac{(r_S^*(\vec{r}))^{p_r} + (r_S^*(\vec{r}'))^{p_r}}{2} \right]^{\frac{1}{p_r}}. \quad (1.75)$$

Les exposants  $p_k$  et  $p_r$  sont des paramètres de moyenne généralisée. Il peut être ajusté pour améliorer la précision de la fonctionnelle. Dans le cas des systèmes où le spin  $\xi$  n'est pas polarisé,  $\xi(\vec{r}) = 0$ . Dans les autres cas, la polarisation de spin peut être symétrisée de façon similaire aux équations 1.74 et 1.75.

Une famille de fonctionnelles à deux points basées sur le principe général exposé ci-dessus a été implémentée par Ayers et Saavedra [34]. Ils ont obtenu de très bons



résultats d'énergie d'échange pour des atomes et de petites molécules, avec des résultats comparables à certaines des meilleures GGA.



## CHAPITRE 2

# IMPACT DES CHAÎNES LATÉRALES SUR LA LARGEUR DE BANDE INTERDITE DES POLYMÈRES ORGANIQUES

### 2.1 Mise en contexte

Ce chapitre présente les résultats d'une série de calculs numériques sur des polymères, dont le but était d'identifier des candidats potentiels pour des usages dans des cellules photovoltaïques. Les calculs sont faits à l'aide du logiciel Gaussian [1], avec la fonctionnelle B3LYP [21].

Plus spécifiquement, il s'agit d'une étude de l'effet de chaînes latérales (side-chains) différentes sur des polymères connus, ainsi qu'une étude de l'effet de substitutions d'atomes dans ces polymères. Des combinaisons de ces deux effets sont alors étudiées.

Le but final du projet est de comprendre comment l'ajout de side-chains et la substitution d'atomes peuvent permettre de contrôler certaines propriétés des polymères. En particulier, nous cherchons à optimiser des propriétés comme le gap optique, l'énergie de la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des polymères dans le but de les optimiser pour usage dans des cellules photovoltaïques. Le gap optique idéal pour une cellule solaire est autour de 1.3 eV [36], et la HOMO et la LUMO du polymère doivent être calibrées pour former une jonction dite de type II avec l'accepteur électronique, le PCBM.

Les calculs sont faits sur des variantes d'un polymère très connu, le poly-3-hexyl-thiophène (P3HT). Ainsi, la synthèse de ce polymère étant déjà connue, il s'agirait tout simplement d'y accrocher des chaînes latérales spécifiques ou de faire

des substitutions d'atomes pour tester expérimentalement les polymères décrits ici. D'un point de vue pratique, ceci peut représenter une grande économie de temps et d'argent lors de la synthèse de ces polymères par rapport à la synthèse d'un tout nouveau polymère.

Bien que des explications des effets observés sont avancées, le but ici est d'identifier des tendances qualitatives, et non pas de proposer une façon quantitative de prédire le comportement des polymères en fonction d'une chaîne latérale ou d'une substitution d'atome donnée.

## 2.2 Méthodologie

On utilise des simulations numériques sur les principes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la théorie de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps (TDDFT) telles qu'implémentées dans le logiciel Gaussian03 [1] en utilisant la fonctionnelle B3LYP [21] et la base 6-311g(d,p) [37]. La TDDFT a pu être utilisée pour de petites molécules. Cependant, pour les systèmes périodiques tels que les polymères, la TDDFT ne peut pas encore être utilisée avec le logiciel Gaussian03, et des simulations en DFT ont été utilisées. Bien que, strictement parlant, la DFT ne calcule pas le premier état excitonique, elle en fournit une bonne approximation avec la fonctionnelle B3LYP [21].

Ainsi, les calculs ont été faits à la fois pour des tétramères avec de la TDDFT et pour des polymères avec de la DFT.

Il est bien connu que le polythiophène, un polymère très utilisé pour des applications photovoltaïques, a une chaîne principale constituée d'hétérocycles de soufre.

Cependant, dans cet état, le polythiophène n'est pas soluble, ce qui le rend plus difficile à traiter et à mettre sous forme de films. Afin d'accroître sa solubilité, des

chaînes latérales carbonées sont rajoutées, de sorte que le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) est habituellement utilisé à la place du polythiophène.

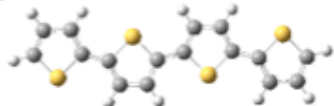
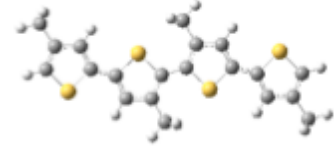
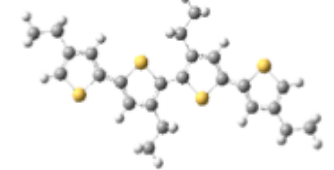
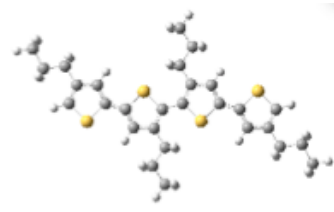
Dans cette optique, il serait donc très utile de mieux comprendre l'effet des chaînes latérales sur les propriétés des polymères. Cet intérêt est d'autant plus élevé que l'ajout de chaînes latérales à un polymère facile à synthétiser peut être beaucoup plus simple et bon marché que la synthèse d'un tout nouveau polymère. Alternativement, la combinaison de différents polymères avec différentes chaînes latérales représente un bassin de candidats bien plus grand pour des applications photovoltaïques que la seule considération des polymères simples, ce qui augmente les possibilités de conception d'un polymère optimal.

### 2.3 Résultats et discussion

Il est déjà connu que l'ajout d'une chaîne polycarbonée au polythiophène change peu ou pas les propriétés du polymère, comme dans le cas du P3HT. Ceci a été confirmé dans le cadre de la présente thèse en ajoutant des chaînes polycarbonées de différentes longueurs à des tétrathiophènes et en comparant leur bande interdite (bandgap), HOMO et LUMO obtenus en TDDFT. Des calculs ont aussi été faits avec des sexithiophènes, avec des résultats similaires. En effet, avec l'ajout de monomères, les oligomères deviennent de plus en plus représentatifs du polymère. Or, les tétrathiophènes et sexithiophènes donnaient des résultats avec des tendances similaires. Les tétrathiophènes doivent donc être représentatifs des polymères. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.I:

Il est clair selon ces résultats que l'ajout d'une chaîne latérale polycarbonée a peu (ou pas) d'impact sur le bandgap et que les HOMO et LUMO ne sont que faiblement influencés. Ces résultats semblent aussi suggérer que la première unité de la chaîne est celle qui a le plus d'influence.

Tableau 2.I – Propriétés de tétrathiophènes avec différentes longueurs de chaînes carbonées. Les résultats sont en eV.

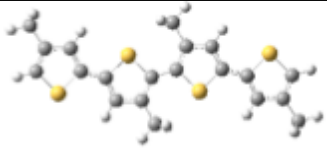
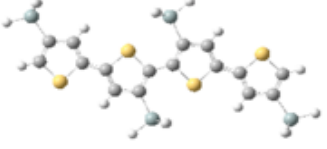
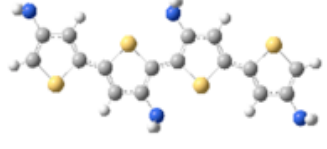
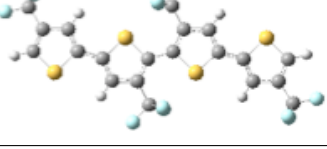
Molécule	Chaîne latérale	$E_g$	HOMO	LUMO
	-H	2.81	-5.20	-2.17
	-CH <sub>3</sub>	2.82	-4.99	-1.96
	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.79	-4.93	-1.93
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.79	-4.92	-1.91

L'effet a donc été étudié avec des chaînes d'une unité de longueur ayant différentes constitutions: CH<sub>3</sub>, SiH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub> et CF<sub>3</sub>. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.II.

Dans la chaîne principale du polythiophène, les électrons sont délocalisés et il y a de la résonance. On peut donc penser que le fait de diminuer l'électronégativité du premier atome de la chaîne latérale peut augmenter la délocalisation électronique dans la chaîne principale du polymère.

Ainsi, le fait de mettre un atome de silicium (électronégativité 1.8) au lieu du carbone (électronégativité 2.5) augmente la délocalisation et fait monter les niveaux HOMO de -4.99 eV (pour le CH<sub>3</sub>) à -5.45 eV (pour le SiH<sub>3</sub>) et les LUMO de -1.96 eV (pour le CH<sub>3</sub>) à -2.44 eV (pour le SiH<sub>3</sub>).

Tableau 2.II – Propriétés de tétrathiophènes avec différents groupements substituants. Les résultats sont en eV.

Molécule	Chaîne latérale	Aff. él.	$E_g$	HOMO	LUMO
	-CH <sub>3</sub>	1.1	2.82	-4.99	-1.96
	-SiH <sub>3</sub>	1.4	2.75	-5.45	-2.44
	-NH <sub>2</sub>	0.77	2.83	-4.88	-1.80
	-CF <sub>3</sub>	1.87	2.80	-6.12	-3.07

D'un autre côté, le fait de mettre un atome plus électronégatif comme l'azote (3.0) diminue la délocalisation et fait baisser le niveau HOMO de -4.99 eV (pour le CH<sub>3</sub>) à -4.88 eV (pour le NH<sub>2</sub>) et les LUMO de -1.96 eV (pour le CH<sub>3</sub>) à -1.80 eV (pour le NH<sub>2</sub>).

On peut aussi essayer de voir l'effet de remplacer le CH<sub>3</sub> par du CF<sub>3</sub>, où le F est beaucoup plus électronégatif que les H. Dans ce cas, la délocalisation augmente aussi dans la chaîne principale et fait substantiellement monter les niveaux HOMO de -4.99 eV (pour le CH<sub>3</sub>) à -6.12 eV (pour le CF<sub>3</sub>) et les LUMO de -1.96 eV (pour le CH<sub>3</sub>) à -3.07 (pour le CF<sub>3</sub>).

Une autre façon de comprendre cet effet est à travers l'affinité électronique des substituants. L'affinité électronique expérimentale des chaînes (obtenues sur le site du NIST [38]) est présentée dans le tableau 2.II. On voit que plus l'affinité électro-

nique du substituant est élevée, plus les HOMO et LUMO baissent. Un substituant avec une affinité électronique élevée semble donc avoir un effet stabilisateur pour la molécule.

Il est donc clair que le fait de varier l'affinité électronique du premier groupement fonctionnel attaché à la chaîne principale du polymère permet de déplacer d'un bloc les niveaux HOMO et LUMO par rapport au vide. Cependant, dans les exemples présentés ci-haut, le bandgap ne change pas sensiblement.

La question qui s'impose alors est de se demander s'il est également possible d'influencer le bandgap en changeant les chaînes substituantes. Pour ce faire, une variété de groupements fonctionnels a été rajoutée. Ces groupements fonctionnels ont été choisis spécifiquement parce qu'ils augmentaient la délocalisation électronique dans la molécule. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.III.

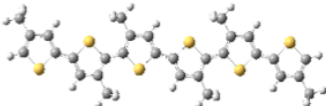
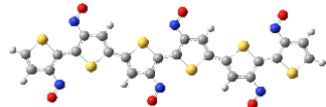
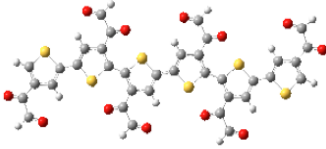
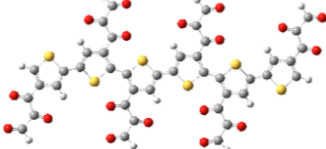
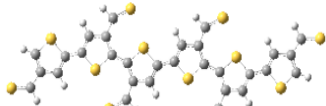
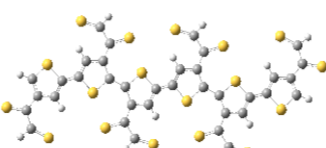
Le tableau 2.III montre bien qu'il est possible d'affecter substantiellement le bandgap en attachant des chaînes latérales qui augmentent la délocalisation dans la molécule. Il est donc effectivement possible, par l'ajout de certains substituants, d'adapter ces molécules à des usages photovoltaïques.

Cependant, afin d'être considérés comme polymères donneurs acceptables pour le PCBM, le niveau HOMO du donneur doit être plus grand (en valeur absolue) que -6.0 eV selon le schéma d'une cellule solaire (voir figure 1.2). Ce n'est pas le cas des molécules du tableau 2.III ayant les bandgaps les plus intéressants.

Il devient alors intéressant d'explorer une façon alternative de contrôler les propriétés du P3HT. Il s'agirait de remplacer l'atome de soufre dans la chaîne principale par des atomes de sélénium ou de tellure, qui sont situés plus bas dans la même colonne du tableau périodique. Le remplacement de l'atome de soufre par du sélénium dans un polythiophène a déjà été réalisé expérimentalement [39]. Le tableau 2.IV compare les résultats du polythiophène avec des substitutions soufre-



Tableau 2.III – Propriétés de tétrathiophènes avec groupements substituants délocalisants. Les résultats sont en eV.

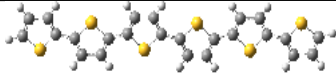
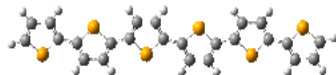
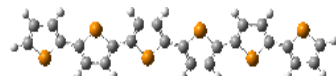
Molécule	Chaîne latérale	$E_g$	HOMO	LUMO
	-CH <sub>3</sub>	2.37	-4.79	-2.17
	-NO	1.89	-6.32	-4.13
	-COCOH	1.90	-5.89	-3.68
	-COCOCOH	1.63	-5.96	-3.99
	-CSH	1.86	-6.03	-3.89
	-CSCSH	1.35	-6.02	-4.39

sélénium et soufre-tellure.

On peut remarquer que le fait de substituer le soufre par le sélénium ou le tellure fait baisser le bandgap. En même temps, le fait de substituer le soufre par des atomes plus lourds semble aussi monter le niveau HOMO (cet effet sera encore plus évident dans les tableaux 2.V et 2.VI). Cependant, il faut faire attention de ne pas trop monter le niveau HOMO, car le polymère peut devenir susceptible à une oxydation par l'air ambiant.

Ainsi, le fait d'ajouter les chaînes substituanes délocalisées présentées au ta-

Tableau 2.IV – Propriétés de polymères avec différents atomes substituants. Les résultats sont en eV.

Molécule	Atome substituant	$E_g$	HOMO	LUMO
	S	2.62	-5.03	-2.41
	Se	2.41	-5.02	-2.60
	Te	2.24	-4.80	-2.56

bleau 2.III permet de diminuer le bandgap tout en baissant les HOMO et LUMO. Dans plusieurs cas, la HOMO devient trop basse pour former une cellule solaire avec le PCBM. D'un autre côté, la substitution des atomes de soufre par du sélénium ou du tellure (voir tableau 2.IV) permet aussi de diminuer le bandgap, mais en montant les HOMO.

D'après ceci, des combinaisons des deux effets (chaînes substituantes et atomes de substitution) permettront une optimisation simultanée du bandgap, de la HOMO et de la LUMO. Des chaînes substituantes ont été sélectionnées dans le tableau 2.III combinées avec des substitutions soufre-sélénium et soufre-tellure. Les résultats les plus prometteurs sont présentés dans les tableaux 2.V et 2.VI.

On voit que le contrôle simultané des chaînes latérales de substitution et des atomes de substitution dans la chaîne polymérique principale donne suffisamment de degrés de liberté pour ajuster indépendamment le bandgap et l'énergie d'ionisation du polythiophène en fonction de divers usages. Dans le cas d'une cellule solaire organique où le polythiophène serait combiné avec du PCBM, on constate qu'un des candidats les plus prometteurs de cette étude est celui à la chaîne -COCOH et l'atome substituant sélénium ou tellure (voir le tableau 2.V). Cette méthode pourrait toutefois être appliquée à n'importe quel polymère où une substitution d'atome

peut être effectuée dans la chaîne principale. Il deviendrait alors possible d’adapter les propriétés électroniques de polymères connus, peu coûteux et dont la synthèse est bien maîtrisée à des usages comprenant des applications photovoltaïques, mais aussi à peu près n’importe quelle application en électronique organique.

Dans cette optique, certaines des substituants exposés ici ont également été appliqués, à titre d’exemple, à des polythiophènes avec des liens azométhine [40], afin de voir si les effets décrits ici peuvent également s’y appliquer. Les résultats sont présentés dans le tableau (2.VII).

Ici aussi, le fait de substituer l’atome de soufre par du sélénium ou du tellure fait baisser la largeur de la bande interdite ( $E_g$ ), l’amenant très près de la valeur optimale de 1.3 eV. Elle semble aussi monter le niveau HOMO, au moins dans le cas du tellure. Les effets des substitutions d’atomes sont donc très comparables à ce qui a été observé pour les oligothiophènes ayant subi les mêmes substitutions d’atomes 2.IV.

Pour ce qui est des chaînes latérales, les effets notés sont aussi cohérents avec ceux qui ont été remarqués pour les tétrathiophènes 2.II. En effet, le CH<sub>3</sub>, ayant une affinité électronique faible (1.1), fait monter les niveaux HOMO et LUMO du polymère alors que le SiH<sub>3</sub>, ayant une affinité électronique plus élevée (1.4) fait baisser les niveaux HOMO et LUMO.

Ce court exemple montre donc que les effets semblent reproductibles, du moins dans des polymères similaires.

## 2.4 Conclusions générales

Les résultats de cette étude ont permis de démontrer que les substitutions de chaînes latérales et d’atomes dans des polymères comme le P3HT aident à optimiser le gap optique et les niveaux HOMO et LUMO de polymères utiles en photovol-

taïque. Cet effet a été étudié avec plusieurs chaînes et il a été montré que le premier groupement substituant de la chaîne est celui qui semble avoir le plus d'impact. En particulier, la substitution de chaînes latérales ayant une affinité électronique élevée stabilise la molécule et baisse les niveaux électroniques HOMO et LUMO. La substitution de chaînes latérales délocalisantes peut même baisser le gap optique. L'ajout de certaines de ces chaînes baisse cependant un peu trop la HOMO, les rendant inemployables pour des cellules de Type II avec le PCBM. D'un autre côté, des substitutions atomiques du S par du Se ou Te baissent le gap optique tout en montant la HOMO. Des combinaisons de chaînes substituantes et de substitutions d'atomes permettent donc une optimisation simultanée du gap optique, de la HOMO et de la LUMO.

Plusieurs combinaisons de substitutions de chaînes latérales et d'atomes ont été essayées sur le P3HT et ont donné des résultats très intéressants. Afin de confirmer l'effet, certains des substituants ont aussi été appliqués à des polythiophènes avec lien azométhine, pour encore une fois obtenir des résultats très prometteurs. Bien que ces résultats restent qualitatifs, ils peuvent donner une bonne « règle du pouce » pour cibler des polymères qui pourraient être intéressants pour des applications en photovoltaïque.

Tableau 2.V – Propriétés de polymères avec différentes combinaisons d'atomes substituants et de chaînes latérales. Les résultats sont en eV.

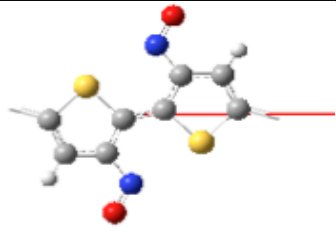

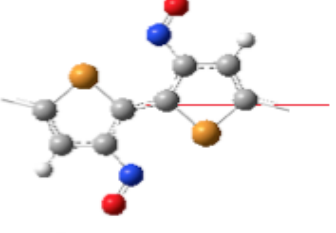
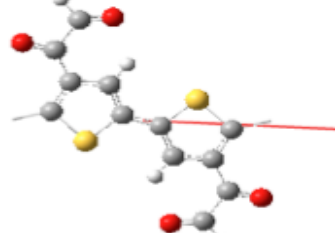
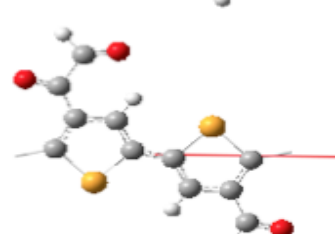
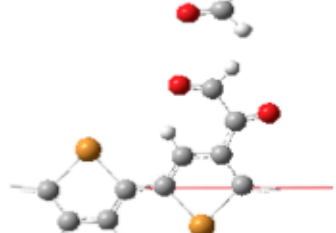
Molécule	Ch. lat.	At. sub.	$E_g$	HOMO	LUMO
	-NO	S	1.95	-6.33	-4.38
	-NO	Se	1.76	-6.21	-4.46
	-NO	Te	1.40	-5.86	-4.46
	-COCOH	S	1.92	-5.70	-3.78
	-COCOH	Se	1.71	-5.61	-3.90
	-COCOH	Te	1.52	-5.28	-3.76

Tableau 2.VI – Propriétés de polymères avec différentes combinaisons d'atomes substituants et de chaînes latérales (suite). Les résultats sont en eV.

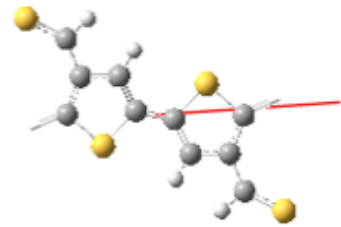
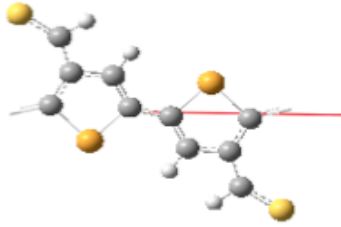
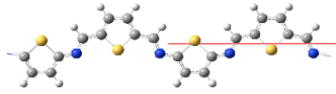
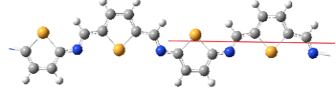
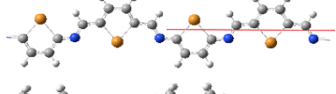
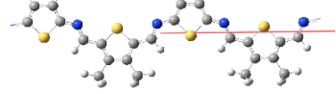
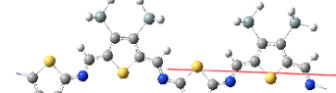
Molécule	Ch. lat.	At. sub.	$E_g$	HOMO	LUMO
	-CSH	S	1.85	-5.91	-4.07
	-CSH	Se	1.66	-5.81	-4.16

Tableau 2.VII – Propriétés de polythiophènes avec lien azométhine avec différents atomes substituants et chaînes latérales. Les résultats sont en eV.

Molécule	Ch. lat.	At. sub.	$E_g$	HOMO	LUMO
	—	S	1.59	-5.13	-3.55
	—	Se	1.45	-5.11	-3.65
	—	Te	1.39	-4.95	-3.56
	-CH3	S	1.52	-4.74	-3.23
	-SiH3	S	1.55	-5.44	-3.89

## CHAPITRE 3

### CALCUL DES ÉTATS EXCITÉS ENTRE DEUX POLYMÈRES: LE POLYTHIOPHÈNE ET LE POLYSÉLÉNOPHÈNE

#### 3.1 Mise en contexte

Ce chapitre présente les résultats d'une série de calculs numériques venant appuyer l'observation expérimentale d'une formation d'exciplexe entre le poly-3-hexyl-thiophène (P3HT) et le poly-3-hexyl-sélénophène (P3HS).

Les calculs sont faits à l'aide du logiciel Gaussian [1] et de la fonctionnelle B3LYP [21]. La TDDFT étant impraticable sur les polymères, les systèmes de P3HT pur, de P3HS pur et de mélanges P3HT-P3HS sont approximés comme des couples d'oligomères se faisant face (voir 3.3 et 3.4).

Les énergies des premiers états excités sont calculées à l'aide de la TDDFT pour chacun des systèmes. Les résultats sont alors comparés au spectre de photoluminescence obtenu par le groupe du Prof. Carlos Silva. Dans le spectre de photoluminescence, le mélange P3HT-P3HS ne présente pas deux pics d'états excités (soit un pour le P3HT pur et un pour le P3HS pur) tel qu'attendu, mais plutôt un pic intermédiaire. Ce pic est assimilé à la formation d'un exciplexe entre le P3HT et le P3HS.

Les calculs TDDFT confirment cette observation expérimentale, appuyant ainsi l'hypothèse de la formation d'exciplexe. Par la suite, le sujet est poussé un peu plus loin par l'étude de l'effet de la distance interchaîne et de la morphologie sur l'exciplexe.

### 3.2 Méthodologie

Le but de cette section de la thèse est de valider et de confirmer une formation d'exciplexe qui a été observée expérimentalement entre le P3HT (polythiophène) et le P3HS (polysélénophène) par le groupe de Prof. C. Silva. Ceci a été fait à partir de simulations théoriques qui sont venues appuyer les observations expérimentales.

Le P3HT est déjà bien connu comme étant un bon candidat polymère pour usage dans des dispositifs photovoltaïques. Dans le P3HS, l'atome « S » du P3HT a été remplacé par l'atome « Se ». D'après des calculs théoriques avec la fonctionnelle B3LYP, le polysélénophène a un niveau LUMO plus bas et un gap optique plus bas (1.86 eV) que le P3HT (2.04 eV) [39].

Un des facteurs qui doit être considéré pour les cellules solaires est la mobilité des porteurs de charges. Or, les échantillons obtenus par évaporation d'une solution ont généralement des domaines hétérogènes, donc des régions entièrement constituées de P3HT et d'autres, de P3HS. Ceci se traduit par une mobilité des porteurs de charges assez basse. Dans des échantillons obtenus par spin-coating, une technique qui est caractérisée par un taux d'évaporation de solvant extrêmement élevée, le mélange est beaucoup plus homogène et les domaines sont plus petits. Ainsi, dans les échantillons obtenus par spin-coating, la mobilité des porteurs de charges peut être très grande puisqu'il y a peu de ségrégation de phases.

Des données en rayons X ont montré que la structure cristalline du P3HT est lamellaire (figure 3.1) [3], avec une séparation interlamellaire de 4 Å.

Les états excités dans le P3HT, le P3HS et leur mélange ont été étudiés expérimentalement (spectre de photoluminescence) et théoriquement (TDDFT). Les résultats expérimentaux semblent indiquer la formation d'un exciplexe dans le mélange des deux polymères. Les résultats théoriques présentés ici confirment la formation d'un tel exciplexe et indiquent l'effet de la position et de l'orientation relative



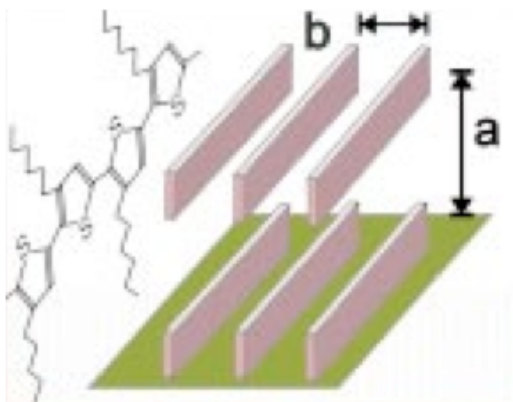


Figure 3.1 – Structure lamellaire du P3HT, tiré de la référence [3]

des deux chaînes sur l'effet de cet exciplexe.

### 3.3 Méthodologie des calculs théoriques

Une étude des premiers états singulets excités du P3HT, du P3HS et de mélanges de P3HT-P3HS 50%:50% a été conduite à l'aide de la TDDFT. Tous les calculs ont été faits avec le logiciel Gaussian03 [1]. La fonctionnelle utilisée est B3LYP [21] avec la base 6-311g(d,p) [37].

Puisque la TDDFT n'est pas adéquate pour les polymères, les systèmes étudiés sont des couples de dimères et des couples de tétramères. Cette approximation est considérée valable car l'impact de l'ajout de monomères devient négligeable à mesure que la taille de la chaîne croît. Aussi, le but ici était d'observer la formation de l'exciplexe, pas de calculer des valeurs d'énergie précises.

L'optimisation géométrique des systèmes a été faite en deux parties. Premièrement, la géométrie de chaque oligomère (une seule chaîne de tétramère ou de dimère) a été optimisée. Deux molécules optimisées ont alors été dessinées à une distance de 4 Å. Cette distance interchaîne a été déterminée par des mesures expérimentales de diffraction des rayons X. Des matrices de rotation ont été appliquées

aux coordonnées de la deuxième chaîne pour varier l'angle diédral entre les deux oligomères. L'optimisation de la géométrie a donc été faite seulement pour les oligomères individuels. Il a été supposé que la géométrie des molécules ne changerait pas significativement dans l'arrangement lamellaire (figure 3.1). Cette optimisation en deux étapes a été nécessaire car les forces de van der Waals sont mal représentées en DFT, et les deux molécules s'éloignaient constamment quand l'optimisation du système de deux molécules a été tentée.

Dans les échantillons expérimentaux, les polymères de P3HS et P3HT étaient munis de chaînes latérales substituantes (hexyls), afin de rendre les polymères solubles. Cependant, dans les simulations, ces chaînes latérales ont été négligées, puisque des simulations numériques préliminaires ont démontré que ce type de substituant n'avait aucun impact sur les états excités. Ceci a été fait afin de diminuer les temps de calcul.

### 3.4 Résultats

La Figure 3.2 montre les spectres de photoluminescence mesurés pour des échantillon de P3HT (courbe verte), P3HS (courbe rouge) et un mélange de P3HT-P3HS 50 % :50 % (courbe noire). Tous les échantillons ont été produits par spin-coating.

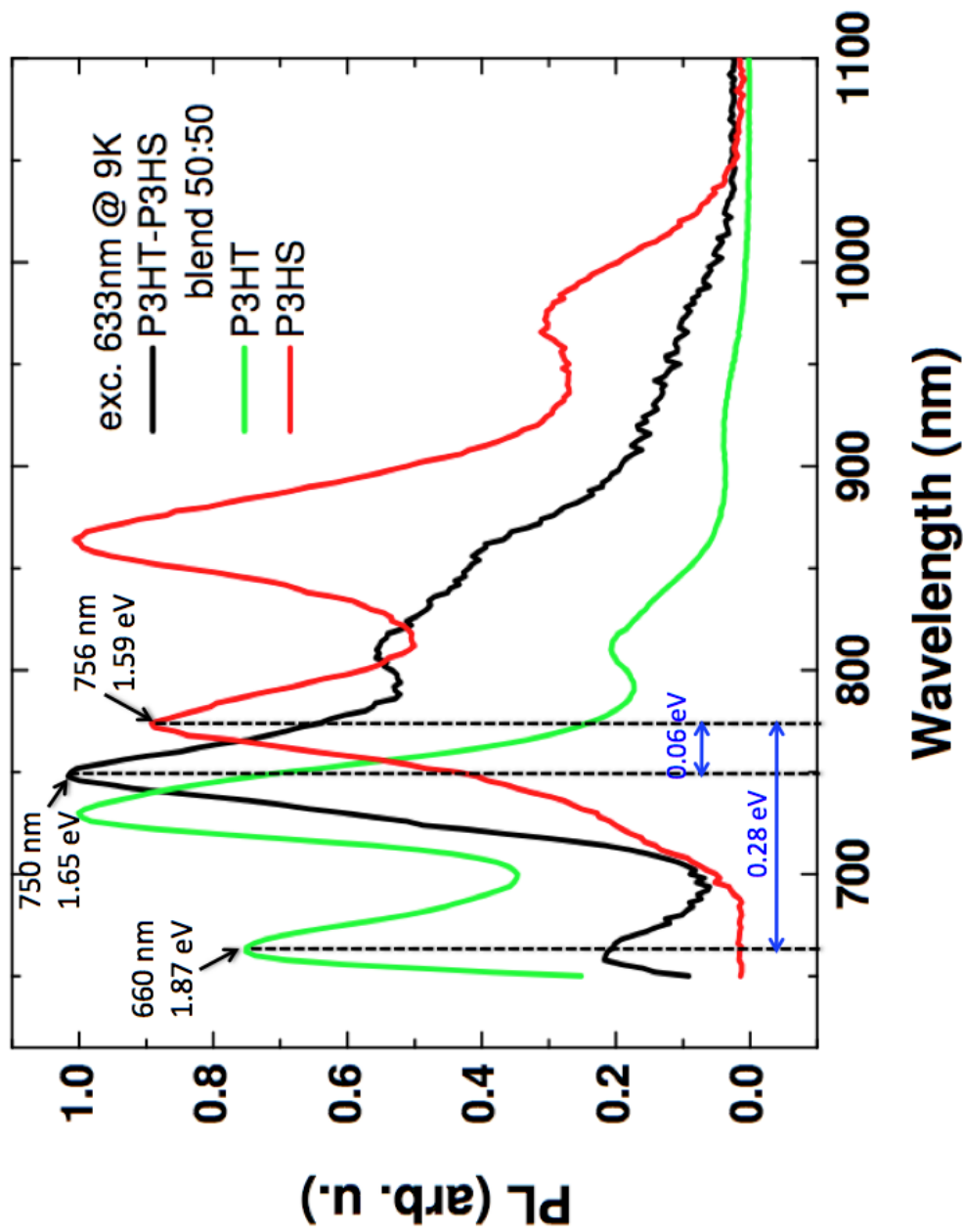


Figure 3.2 – Spectres de photoluminescence d'échantillons produits par spin-coating de P3HT pur, de P3HS pur et de mélange P3HT-P3HS 50 %:50 %

Dans chaque spectre, le premier pic correspond au premier singulet excité. Les seconds pics sont associés à des répliques vibroniques. Les spectres montrent un premier singulet à 1.87 eV pour le P3HT, 1.59 eV pour le P3HS et 1.65 eV pour le mélange. Le pic à 1.65 eV dans le mélange de P3HT-P3HS est inattendu. En effet, dans un mélange noninteragissant des deux polymères, on s'attendrait simplement à voir un pic correspondant au P3HT (1.87 eV) ainsi qu'un pic correspondant au P3HS (1.59 eV). Cependant, dans des échantillons de mélanges fortement homogènes obtenus par spin-coating, seul ce pic intermédiaire était présent à 1.65 eV. Dans des échantillons moins homogènes (présentant une forte séparation de phase), les pics à 1.87 eV (P3HT) et 1.59 eV (P3HS) étaient présents.

Ce pic intermédiaire à 1.65 eV pourrait être indicatif d'une formation d'exciplexe. En effet, le pic pourrait provenir d'un complexe temporaire formé par une association d'une chaîne de P3HT avec une chaîne de P3HS. Afin de mieux comprendre ce phénomène, des dimères de P3HT-P3HS ont été dessinés et une étude TDDFT théorique des systèmes a été conduite. L'étude TDDFT a aussi permis de fournir des prédictions sur le comportement du système pour différentes distances interchaînes et différentes orientations relatives.

La figure 3.3 montre les résultats obtenus pour des couples de dimères séparés d'une distance de 4 Å. Dans les calculs, le premier singulet excité ( $S'$ ) correspond au premier pic visible dans le spectre de photoluminescence. L'angle diédral était inconnu mais a été sélectionné pour maximiser le recouvrement des orbitales.

Ces résultats concordent avec les données expérimentales, car ils sont cohérents avec la formation d'une troisième espèce émettant un pic intermédiaire entre celui du P3HT et du P3HS et l'absence des pics associés aux échantillons purs. Cette troisième espèce est identifiée par les résultats théoriques comme étant un exciplexe. L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales est principalement attribuée à

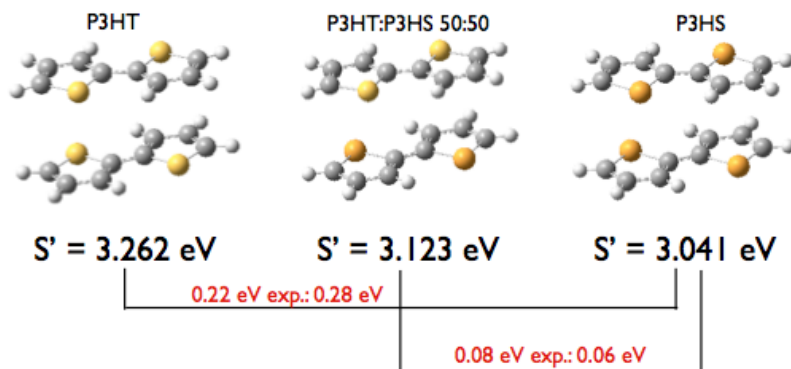


Figure 3.3 – Résultats théoriques pour des simulations TDDFT effectuées sur des dimères

l'utilisation de dimères (deux unités de répétition par chaîne) dans les simulations, plutôt que de polymères comme dans les échantillons expérimentaux. Les résultats pour les dimères montrent que le premier singulet  $S'$  excité pour le mélange P3HT-P3HS 50 %:50 % (3.123 eV) est intermédiaire entre le  $S'$  pour le P3HT pur (3.262 eV) et le  $S'$  pour le P3HS pur (3.041 eV).

S'il n'y avait pas formation d'exciplexe, le premier  $S'$  pour le mélange serait le même que celui du P3HS (3.041 eV). La différence entre le premier  $S'$  du mélange et le P3HS est de 0.08 eV, ce qui est bien plus grand que le critère de convergence des calculs TDDFT. Cette différence est aussi comparable à la différence obtenue expérimentalement, qui est de 0.06 eV. Il est aussi intéressant de noter que la différence entre le premier  $S'$  pour le P3HT pur et le P3HS pur est 0.22 eV, ce qui est aussi similaire à la valeur expérimentale (0.28 eV).

Afin de confirmer ces résultats et de se rapprocher du cas des polymères, les calculs ont aussi été effectués sur des couples de tétramères. Les résultats sont présentés à la figure 3.4.

Tout d'abord, les premiers singulets excités ont une valeur beaucoup plus près de l'expérience (figure 3.2). Le premier  $S'$  pour le dimère de P3HT pur est 3.262

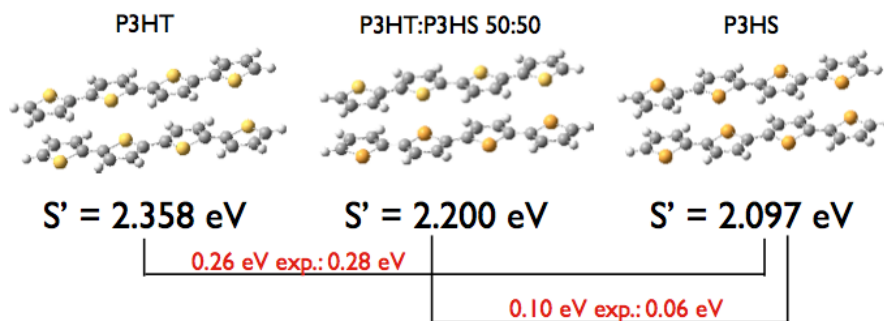


Figure 3.4 – Résultats théoriques pour des simulations TDDFT effectuées sur des tétramères

eV, alors qu'il est de 2.358 eV sur le tétramère, ce qui se rapproche plus de la valeur expérimentale de 1.87 eV. On constate ainsi que les simulations de tétramères ont bien un comportement substantiellement plus représentatif des polymères que les simulations de dimères.

De plus, les simulations de tétramères suggèrent elles aussi la formation d'un exciplexe. En effet, la différence entre le premier singulet excité du mélange P3HT-P3HS et celui du P3HS pur est 0.10 eV, ce qui est encore une fois comparable à la valeur expérimentale de 0.06 eV. Il est également intéressant de noter que la différence entre le  $S'$  du P3HT pur et celui du P3HS pur (0.26 eV) est encore une fois comparable à la valeur obtenue expérimentalement (0.28 eV).

Comme il a déjà été mentionné, la distance de 4 Å, utilisée dans les simulations, a été déterminée par des mesures de diffraction de rayons X effectuées sur des échantillons cristallins. Une étude de la dépendance des  $S'$  sur la distance entre les couples de tétramères a aussi été conduite afin de déterminer l'effet de cette distance sur l'exciplexe et, en particulier, le seuil auquel il disparaît. Le tableau 3.I présente les résultats de cette étude.

On remarque que l'interaction est très faible pour une distance de 5 Å, et complètement disparue à 6 Å. On remarque aussi que la différence entre les premiers

Tableau 3.I – Différence entre les premiers singulets excités en fonction de la distance interlamellaire.

Distance (Å)	P3HT - P3HS (eV)	mélange 1:1 - P3HS (eV)
3 Å	0.408	0.221
3.5 Å	0.308	0.149
4 Å	0.261	0.104
4.5 Å	0.226	0.051
5 Å	0.207	0.016
6 Å	0.191	-0.0002
8 Å	0.191	0.005

singulets excités varie très fortement avec la distance. Par exemple, à 3 Å, la différence entre le premier S' du P3HT et celui du P3HS est de 0.408 eV (contre 0.261 eV à 4 Å) et la différence entre le mélange 50:50 et le P3HS est 0.221 eV (contre 0.104 eV à 4 Å).

Ainsi, le degré auquel le premier état excité a un caractère exciplexe peut être choisi en ajustant la distance entre les tétramères, par exemple en appliquant de la pression. Il serait intéressant de faire des études en rayons X pour voir à quel point le fait d'appliquer de la pression sur un échantillon diminue la distance entre les chaînes, et quelle est la déformation de la structure cristalline. Il serait aussi intéressant de voir si cette diminution de distance permet de contrôler la formation d'exciplexe, tel que prédit par les simulations théoriques.

Les cristaux de P3HT et P3HS s'organisent sous la forme d'agrégats J, où les chaînes sont organisées en "tête-à-queue", tel que présenté aux figures 3.1, 3.3 et 3.4. L'angle diédral exact entre les deux chaînes étant inconnu, il a été choisi de façon à maximiser le recouvrement orbitalaire, ce qui est une supposition raisonnable en considérant leur configuration.

Cependant, étant donnée l'incertitude dans le choix de l'angle diédral, d'autres configurations théoriquement possibles ont été étudiées. Le but était de voir à quel

point la formation d'exciplexe est robuste avec le choix de l'angle et d'étudier comment cet exciplexe se compare à celui observé dans notre modèle de configuration J. Une autre configuration étudiée a été la translation d'une chaîne par rapport à l'autre. Les différentes configurations étudiées sont présentées à la figure 3.5 et les valeurs numériques obtenues sont présentées dans le tableau 3.II. La colonne P3HT-P3HS montre la différence pour un angle diédral donné entre le premier S' du P3HT pur et celui du P3HS pur, alors que la deuxième colonne montre la différence entre le premier S' du mélange et celui du P3HS pur.

Dans tous ces cas, le recouvrement orbitalaire n'est pas aussi bon que le cas principal étudié, celui d'un agrégat J, où l'angle diédral est 154 degrés par définition.

Tableau 3.II – Différence entre les premiers singulets excités pour différentes configurations illustrées à la figure 3.5.

Configuration	P3HT - P3HS (eV)	mélange 1:1 - P3HS (eV)
diédral 154°	0.260	0.100
diédral 133°	0.142	0.020
diédral 70°	0.186	0.019
translation	0.171	0.027
expérimental (PL)	0.280	0.060

Avec un angle diédral de 133 degrés, le recouvrement orbitalaire est beaucoup moins bon qu'à 154 degrés. Ceci se traduit par un changement de la différence entre les premiers états excités du P3HT et du P3HS (0.142 eV à 133° versus 0.260

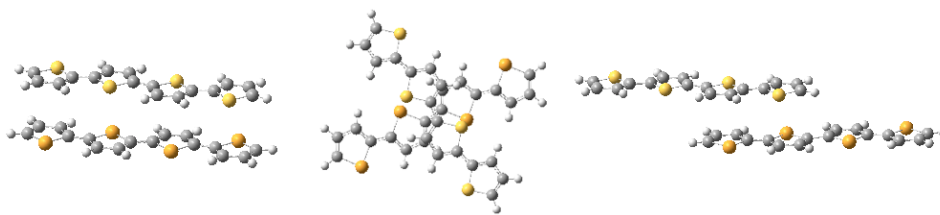


Figure 3.5 – Différentes configurations dont l'impact sur la formation d'exciplexe a été étudié.



eV à  $154^\circ$ ). De plus, la différence entre le premier pic du P3HS et le premier pic de « l'exciplexe » passe à 0.02 eV à  $133^\circ$  (versus 0.10 eV à  $154^\circ$ ). Cette valeur est très faible et pourrait même être assimilable à la marge d'erreur en TDDFT. On constate donc que, dans un arrangement avec peu ou pas de recouvrement orbitalaire, l'exciplexe disparaît et redevient un exciton localisé sur une seule chaîne.

### 3.5 Conclusion générale

La formation d'un exciplexe a été observée expérimentalement entre le P3HT et le P3HS avec des spectres de photoluminescence. Dans cette thèse, les résultats d'une série de calculs numériques en TDDFT avec le logiciel Gaussian sont venus appuyer la formation de l'exciplexe. Pour l'étude TDDFT, les chaînes polymériques ont été approximées par des oligomères se faisant face à une distance de 4 Å, afin de représenter la morphologie de ces systèmes. Les énergies des premiers états excités ont alors été calculés et comparés avec les pics de premier singulet excité dans les spectres de photoluminescence. Dans les deux cas, le premier état excité du mélange était intermédiaire entre le P3HT pur et le P3HS pur, ce qui est indicatif de la formation d'exciplexe. Pris ensemble, les résultats expérimentaux et théoriques pointent donc vers la formation de l'exciplexe dans les systèmes de mélanges de P3HT et P3HS. Une étude de la dépendance des premiers singulets excités sur la distance entre couples de tétramères a aussi été conduite. Cette étude a montré que l'interaction disparaît complètement à 6 Å, et que le degré auquel le premier état excité a un caractère exciplexe dépend de distance entre les oligomères. Finalement, d'autres configurations de couples de tétramères ont aussi été étudiées, en variant l'angle diédral entre les deux. Le caractère exciplexe semble beaucoup plus prononcé quand l'angle diédral est tel que le recouvrement orbitalaire est optimal.



## CHAPITRE 4

### DESIGN ET IMPLÉMENTATION D'UNE SÉRIE DE FONCTIONNELLES D'ÉCHANGE EN THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

#### 4.1 Mise en contexte

Ce chapitre représente la partie de la thèse dédiée aux développements théoriques. La section 4.2 présente la traduction de l'article « Approximating the exchange energy through the nonempirical exchange-factor approach » tel qu'accepté par le journal « Physical Review A » le 8 septembre 2014. Les auteurs sont Hélène Antaya, Yongxi Zhou et Matthias Ernzerhof. La section 4.3 explique l'implémentation de la condition de courbure, qui n'a pas pu être expliquée en détail dans l'article.

Dans les deux chapitres précédents, les résultats de calculs numériques effectués avec Gaussian [1] et une fonctionnelle connue, la B3LYP [21], sont présentés. Cependant, les fonctionnelles d'échange-corrélation restent des approximations de valeur douteuse dans certains cas. En particulier, les fonctionnelles locales et semi-locales sont en général très mauvaises pour décrire les effets à longue portée. Le présent chapitre de cette thèse consiste donc à faire un retour aux bases théoriques, afin d'étudier les problèmes rencontrés avec les interactions à longue portée.

L'article traduit dans la section 4.2 présente la modélisation et l'implémentation d'une série de fonctionnelles d'échange basées sur les fonctionnelles non-locales issues de l'approximation de la densité pondérée (weighted-density approximation, WDA). Dans cet article, les fonctionnelles WDA sont étendues avec une série de fonctions de substitution remplaçant la distance interélectronique

( $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow f(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ ). De plus, une condition sur la courbure du trou d'échange est établie et imposée dans les fonctionnelles élaborées.

Les fonctionnelles non-locales sont reconnues comme traitant bien les effets à longue portée, par exemple les états excités. Cependant, les temps de calcul lourds comparativement à la LDA et aux GGAs restent un défi à surmonter pour pouvoir modéliser de plus grands systèmes.

## 4.2 Résultats et article

### 4.2.1 Résumé

Plusieurs approximations largement utilisées de l'énergie d'échange-corrélation Kohn-Sham, comme l'approximation GGA (generalized gradient approximation) et certaines hybrides, souffrent de l'erreur d'auto-interaction d'un électron avec lui-même. Cette erreur se manifeste dans les systèmes à un ou deux électrons qui ne sont pas spins polarisés. Nous proposons ici de nouvelles approximations de l'énergie d'échange qui sont exactes pour les systèmes mentionnés ci-haut. En partant de la WDA (weighted density approximation), on introduit plusieurs facteurs (appelés ici des facteurs d'échange) modelés pour satisfaire plusieurs propriétés du trou d'échange exact. De plus, une nouvelle condition est considérée pour le facteur d'échange concernant le comportement asymptotique du trou d'échange à mesure qu'une des coordonnées électroniques va vers l'infini. Le respect de cette condition et de d'autres conditions donne des énergies d'échange considérablement améliorées comparé à la WDA.

### 4.2.2 Introduction

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham (DFT) [9, 10, 43–45], les composantes difficiles à calculer de l'énergie d'échange à l'état fondamental

sont regroupées dans le terme d'échange-corrélation  $E_{XC}$ . Au cours des années plusieurs approximations de  $E_{XC}$  ont été développées, la première étant la LDA (local density approximation) proposée par Kohn et Sham [10]. Une autre approximation plus sophistiquée de  $E_{XC}$  est la GGA (generalized gradient approximation) [9, 14, 19, 20, 44, 45]. La GGA donne des résultats utiles pour des propriétés comme les géométries, les fréquences vibrationnelles, les énergies de liaison, etc [44]... Ces propriétés peuvent être encore plus améliorées si des fonctionnelles hybrides, par exemple des GGA avec une inclusion partielle de l'échange exact, sont employées [46–49]. Ces fonctionnelles locales ou semi-locales, ainsi que plusieurs approximations basées sur elles, sont menacées par l'erreur d'auto-interaction. L'erreur d'auto-interaction mène à des conséquences indésirables dans les calculs de propriétés de réponse, d'énergies d'excitation, de distributions électroniques, etc. Les méta-GGA [50, 51] et les méthodes double-hybrides [52] sont d'une complexité accrue mais souffrent également de l'erreur d'auto-interaction, bien que l'erreur y soit minimisée par rapport aux autres méthodes.

Un moyen prometteur pour échapper au problème d'auto-interaction est de se tourner vers des fonctionnelles complètement non-locales et d'utiliser l'échange exact, augmenté par une fonctionnelle de corrélation appropriée. Cette voie est poursuivie par de nombreux groupes de recherche [53, 54], incluant le nôtre [55]. Une autre solution [56] pour le problème d'auto-interaction est la séparation des répulsions de Coulomb en fonction de leur portée combinée avec la construction d'hybrides séparées pour les contributions à courte et à longue portée.

Dans le présent travail, nous abordons aussi le problème d'auto-interaction à un électron. Nous nous concentrons sur l'énergie d'échange des électrons, donnée par:

$$\begin{aligned}
E_X &= \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon(\vec{r}) \\
&= \int d^3r d^3u \frac{\rho(\vec{r}) \rho_X(\vec{r}, \vec{u})}{2u},
\end{aligned} \tag{4.1}$$

où  $\vec{r}$  est la position de l'électron de référence et  $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$  est la séparation inter-électronique où  $\vec{r}'$  est la position du second électron.  $\rho_X(\vec{r}, \vec{u})$  est le trou d'échange tel que discuté en détails dans [57]. Pour référence future, l'énergie d'échange par particule

$$\epsilon(\vec{r}) = \int d^3u \frac{\rho_X(\vec{r}, \vec{u})}{2u}, \tag{4.2}$$

est introduite. Même si dans le présent travail nous nous concentrons sur l'échange, l'erreur d'auto-interaction dans une approximation de la fonctionnelle de corrélation peut être éliminée en utilisant des idées très similaires à celles décrites ici pour l'échange. Nous reviendrons à ceci dans la conclusion. Afin d'approximer  $E_X$ , nous partons de la WDA (weighted density approximation) [29–31, 58–60] et nous l'étendons avec des éléments complètement non-locaux. En WDA, la densité électronique à n'importe quel point de l'espace contribue à  $\epsilon(\vec{r})$  à un point de référence donné  $\vec{r}$ . Cette approximation part d'un ansatz explicite pour le trou d'échange,

$$\rho_X(\vec{r}, \vec{u}) = f_X(\vec{r}, u) \rho(\vec{r} + \vec{u}). \tag{4.3}$$

Nous utilisons la notation  $f_X(\vec{r}, u)$  pour le facteur d'échange, ce qui est un peu différent de la notation conventionnelle en WDA. Généralement en WDA ce facteur est relié de près à la fonction de corrélation de paires  $g$  du gaz électronique homogène moins 1 ( $g - 1$ ). Puisque nous dévions considérablement de ce choix ici, on introduit le terme de facteur d'échange. Afin de bien voir la différence entre

l'équation 4.3 et les approximations locales et non-locales, notons que dans ces dernières l'expression d'énergie d'échange ne dépendrait pas de  $\rho(\vec{r} + \vec{u})$ , mais bien de  $\rho(\vec{r})$  ou  $(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ , respectivement. Une propriété importante de la WDA est que pour une fonction  $f_X(\vec{r}, u)$  bien conçue, les problèmes à un électron et à orbitales complètement remplies ("closed shell") de deux électrons donnent des résultats exacts, éliminant ainsi l'erreur d'auto-interaction au niveau uniélectronique.

Dans des travaux très récents sur la WDA [34, 61] il a été démontré que l'imposition de conditions appropriées, par exemple la symétrie de l'échange de coordonnées  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$  dans  $\rho(\vec{r})\rho_X(\vec{r}, \vec{r}' - \vec{r})$  peut améliorer les résultats. Cependant, la complexité de l'implémentation de cette condition est considérable.

Dans ce travail, nous modélisons plusieurs versions de  $f_X(\vec{r}, u)$ . Nous nous assurons que les nouvelles approximations sont exactes pour les systèmes uniélectroniques et biélectroniques à spin non polarisé, tout en tentant de préserver les bonnes performances des GGA pour les problèmes multiélectroniques. Afin d'atteindre ce but, nous imposons plusieurs conditions au trou d'échange approximatif qui ont déjà été identifiées comme étant importantes. Pour être plus précis, nous utilisons un modèle de trou d'échange pour le gaz homogène qui a été développé dans [11, 13] comme point de départ pour  $f_X(\vec{r}, u)$  dans l'équation 4.3. Nous modélisons  $f_X(\vec{r}, u)$  tel que plusieurs contraintes soient satisfaites, plusieurs d'entre elles n'ayant pas été considérées dans la WDA originale ou d'autres modifications subséquentes. En particulier, on considère la courbure du trou d'échange à l'origine ( $u = 0$ ) [62] et on s'assure que notre modèle reproduise sa valeur exacte. De plus, on démontre que le facteur d'échange ne varie pas dans les régions de densité nulle et on renforce cette condition dans la modélisation de  $f_X(\vec{r}, u)$ .

Les développements formels présentés dans la section 4.2.3 sont implémentés dans le programme Gaussian [1] tel que décrit dans la section 4.2.4. Ils sont mis à

l'épreuve avec des calculs d'énergie d'échange totale et de contribution de l'énergie d'échange à l'énergie d'atomisation totale (section 4.2.5).

### 4.2.3 Théorie du modèle de facteur d'échange

Les considérations dans cette section sont basées sur la supposition que le système n'est pas polarisé pour le spin. Pour les systèmes spins polarisés, la relation conventionnelle (voir [57]) est employée pour convertir les formules dérivées ici à leurs homologues spins polarisés. Comme il a déjà été décrit dans l'introduction, on part de l'ansatz du facteur d'échange de l'équation 4.3 pour le trou d'échange  $\rho_X(\vec{r}, \vec{u})$ . Le choix de  $f_X(\vec{r}, u)$  qui équivaut à la WDA est de l'égaliser à la fonction  $J(y)$  telle que définie par Ernzerhof et Perdew [11]:

$$J(y) = -\frac{A}{y^2} \frac{1}{1 + (4/9)Ay^2} + \left( \frac{A}{y^2} + B + Cy^2 + Ey^4 \right) e^{-Dy^2} \quad (4.4)$$

où  $y = k_F u$  et  $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$ .  $J(y)$  est une version non-oscillatoire du trou d'échange LDA, soit

$$\rho_X^{\text{LDAnosc}}(\vec{r}, u) = J(k_F u) \rho(\vec{r}). \quad (4.5)$$

$J(y)$  a été modélisé pour reproduire les caractéristiques notables du trou d'échange exact LDA. Les valeurs numériques des paramètres dans ce modèle sont dérivées dans la référence [57]. Le fait d'employer  $J(y)$  dans l'ansatz du facteur d'échange donne:

$$\rho_X(\vec{r}, \vec{u}) = J(k_F u) \rho(\vec{r} + \vec{u}) \quad (4.6)$$

Cependant, cette expression de  $\rho_X(\vec{r}, u)$  ne respecte pas la condition de normalisation:



$$\int_0^\infty d^3u \rho_X(\vec{r}, u) = -1. \quad \text{Condition I} \quad (4.7)$$

En WDA, ce problème est résolu en remplaçant  $k_F$  par un vecteur de Fermi  $k_F^{eff}$  qui est déterminé tel que la condition de normalisation soit respectée. L'aspect le plus important de la WDA est qu'elle résoud des lacunes sérieuses des approximations locales et semi-locales. En LDA et en GGA, le trou d'échange est centré sur le point de référence à  $\vec{r}$ . Ceci veut dire qu'un électron de référence situé très loin de la densité dans un système fini aura un trou d'échange centré sur lui-même, loin de la densité autour de laquelle il devrait être. L'approximation WDA résoud ce défaut car, par construction, le trou d'échange est un trou dans la densité du système, donc le trou ne peut pas être plus profond que  $-1/2\rho(\vec{r} + \vec{u})$ :

$$-\frac{\rho_X(\vec{r}, \vec{u})}{\rho(\vec{r} + \vec{u})} \geq \frac{1}{2}. \quad \text{Condition II} \quad (4.8)$$

Cette condition, qui n'est pas respectée par la LDA et la GGA, assure que la WDA devienne exacte pour des systèmes unielectroniques et des systèmes à coquille fermée à deux électrons. Par exemple, pour des systèmes à deux électrons non polarisés pour le spin, la seule façon de satisfaire à la condition de normalisation est d'avoir  $f_X(\vec{r}, u) = -1/2$ . Ceci donne l'expression exacte  $\rho_X(\vec{r}, \vec{u}) = -\frac{1}{2}\rho(\vec{r} + \vec{u})$ .

Pour améliorer encore plus la WDA originale, on commence par définir l'intégration moyennée sur les angles de la densité électronique  $\rho(\vec{r} + \vec{u})$  sur toutes les orientations possibles de  $\vec{u}$ ,

$$\rho(\vec{r}, u) = \int \frac{d\Omega_u}{4\pi} \rho(\vec{r}, \vec{r} + \vec{u}). \quad (4.9)$$

Pour le calcul de  $\epsilon(\vec{r})$ , on a uniquement besoin du trou d'échange  $\rho_X(\vec{r}, u)$  [11] moyenné sphériquement:

$$\rho_X(\vec{r}, u) = \int \frac{d\Omega_u}{4\pi} \rho_X(\vec{r}, \vec{r} + \vec{u}). \quad (4.10)$$

Dans un but de simplification, tous les facteurs d'échange considérés ici sont indépendants de l'orientation de  $\vec{u}$ , ils dépendent uniquement de  $u = |\vec{u}|$ . En conséquence, notre ansatz de facteur d'échange pour le trou d'échange devient:

$$\rho_X(\vec{r}, u) = f_X(\vec{r}, u) \rho(\vec{r}, u). \quad (4.11)$$

La modélisation du facteur d'échange  $f_X(\vec{r}, u)$  est, bien sûr, l'étape cruciale. Nous fondons notre stratégie sur des conditions exactes, évitant les étalonnages sur des données expérimentales ou numériques. Comme dans le cas de la WDA, nous imposons la condition de normalisation (condition I). Une autre condition satisfaite par la WDA et que notre modèle satisfait également est la condition de la valeur "on-top":

$$\rho_X(\vec{r}, u = 0) = -\frac{1}{2}\rho(\vec{r}). \quad \text{Condition III} \quad (4.12)$$

Évidemment, l'équation 4.12 est satisfaite si  $f_X(\vec{r}, u = 0) = -\frac{1}{2}$ , ce qui est le cas pour toutes les versions de  $f_X(\vec{r}, u)$  considérées ici.

Une autre condition que nous citons ici pour la première fois et que nous incluerons subséquemment dans notre approximation est que pour les systèmes finis  $f_X(\vec{r}, u)$  est constant dans l'espace vide. Si on considère le comportement asymptotique de la fonction d'onde de Kohn-Sham on trouve [63]:

$$\lim_{|\vec{r}_1| \rightarrow \infty} \Phi_{KS} \sim \sqrt{\frac{\rho(\vec{r}_1)}{4N}} \alpha(1) \Phi_{KS}^{N-1} - \sqrt{\frac{\rho(\vec{r}_1)}{4N}} \beta(1) \Phi_{KS}^{N-1}, \quad (4.13)$$

où  $\Phi_{KS}^{N-1}$  est le déterminant de Slater pour  $N - 1$  électrons, construit avec les

orbitales de Kohn-Sham pour  $N$  électrons.  $\alpha$  et  $\beta$  sont des fonctions de spin. Utilisant l'équation 4.13 il est facile de vérifier que la densité de paires de Kohn-Sham  $P_{KS}(\vec{r}, \vec{r}')$  satisfait

$$\lim_{|\vec{r}'| \rightarrow \infty} P_{KS}(\vec{r}, \vec{r}') = 1/2 \rho(\vec{r}) \rho^{N-1}(\vec{r}'). \quad (4.14)$$

En partant de  $P_{KS}(\vec{r}, \vec{r}') = 1/2 \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') + 1/2 \rho(\vec{r}) \rho_X(\vec{r}, \vec{r}')$  nous pouvons dire que:

$$\lim_{|\vec{r}'| \rightarrow \infty} f_X(\vec{r}, u) = -1/2. \quad \text{Condition IV} \quad (4.15)$$

Ceci indique que  $f_X(\vec{r}, u)$  ne varie pas, mais plutôt reste constant à  $-1/2$  pour de larges valeurs de  $|\vec{r}'|$  en comparaison à  $u$ . Afin d'inclure cette condition, on peut remplacer  $k_F u$  avec une fonction de substitution  $\mu(u)$ ,

$$f_X(\vec{r}, u) = J(\mu(u)). \quad (4.16)$$

Plusieurs versions de  $\mu(u)$  sont construites en assurant que, dans la limite du gaz électronique homogène, on retrouve la LDA:

$$4\pi \int u^2 du \frac{f_X(\vec{r}, u) \rho(\vec{r}, u)}{2u} = \epsilon^{LDA}[\rho], \quad \text{pour } \rho(\vec{r}) = \rho. \quad \text{Condition V} \quad (4.17)$$

Dans la limite homogène, la variable de  $J(y)$  est  $y = k_F u = (3\pi^2 \rho)^{1/3} u$ . Ainsi, un remplacement possible de cette variable dans un système inhomogène satisfait  $d\mu_1 = k \rho^{1/3}(\vec{r}, u) du$ . Son intégration mène à:

$$\mu_1(u) = k \int_0^u dy \rho^{1/3}(\vec{r}, y), \quad (4.18)$$

où  $k$ , ici tout comme dans les autres expressions de  $\mu$ , est déterminé tel que la

condition de normalisation soit satisfaite. Si la densité électronique  $\rho(\vec{r}, u)$  devient zéro, le changement infinitésimal de  $\mu_1(u)$  sur variation de  $u$  est zéro. En d'autres termes,  $d\mu_1 = 0$  pour  $\rho(\vec{r}, u) = 0$ . Ceci veut dire que  $f_X(\vec{r}, u)$  ne varie pas dans l'espace vide. Une autre approximation appropriée de  $\mu(u)$  serait:

$$\mu_2(u) = k \left( 4\pi \int_0^u dy y^2 \rho(\vec{r}, y) \right)^{1/3}. \quad (4.19)$$

Ainsi,  $\mu_2(u)$  est proportionnel au nombre d'électrons dans une sphère de rayon  $u$  autour de l'électron de référence. Ceci implique aussi qu'une certaine valeur de la distance électron-électron, représentée par  $\mu_2(u)$ , ne peut pas être dépassée dans un système fini (la même chose est vraie pour  $\mu_1(u)$ ). Outre  $\mu_1(u)$  et  $\mu_2(u)$ , il y a une infinité d'autres fonctions de substitution remplissant les mêmes conditions que  $\mu_1(u)$  et  $\mu_2(u)$ . Dans la section 4.2.5, nous présenterons une fonction additionnelle,  $\mu_3(u)$ , modélisée pour améliorer les résultats numériques obtenus avec  $\mu_1(u)$  et  $\mu_2(u)$ .

Pour améliorer encore plus le modèle de facteur d'échange, des conditions additionnelles peuvent être prises en compte. Dans la construction de trous d'échange approximés la courbure du trou d'échange à l'origine ( $u = 0$ ) est un point d'attention important. Soit on s'assure que la courbure soit bien approximée (comme par exemple dans le trou d'échange de Ernzerhof-Perdew de la référence [11]) ou que la courbure exacte soit explicitement imposée comme condition additionnelle ([50, 62]). Dans un système non spin polarisé, la courbure du trou d'échange est donnée par:

$$\begin{aligned} \rho_X^{(2)}(\vec{r}) &= \frac{d^2 \rho_X(\vec{r}, u)}{du^2} \Big|_{u=0} \\ &= \frac{1}{6} \left( -\nabla^2 \rho(\vec{r}) + 4 \left[ \tau(\vec{r}) - \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{8\rho(\vec{r})} \right] \right) \quad \text{Condition VI} \end{aligned} \quad (4.20)$$

où  $\tau = \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla \varphi_i(\vec{r}) \nabla \varphi_i(\vec{r})$  est la définition de la densité d'énergie cinétique positive. En variant la constante  $C$  dans l'ansatz de  $J(y)$  de l'équation 4.4, la condition de courbure exacte peut être imposée tout en forçant le respect de la condition de normalisation en changeant la valeur du paramètre  $k$ . Ceci mène à des équations couplées, pouvant être résolues par un processus itératif. Si les valeurs de  $C$  requises pour satisfaire la condition de courbure dévient trop par rapport à la valeur LDA de  $C$ , aucune solution pour  $k$  ne peut être obtenue. Afin d'éviter ce problème, une fonction de coupure est utilisée pour limiter la gamme de valeurs de  $C$  pour la courbure. Pour être plus précis, la courbure exacte  $\rho_X^{(2)}(\vec{r})$  est remplacée par sa valeur LDA  $\rho_X^{\text{LDA}(2)}(\vec{r})$  plus un terme de correction,

$$\rho_X^{(2)}(\vec{r}) \approx \rho_X^{\text{LDA}(2)}(\vec{r}) + \gamma \left( \rho_X^{(2)}(\vec{r}) - \rho_X^{\text{LDA}(2)}(\vec{r}) \right), \quad (4.21)$$

où la fonction d'amortissement  $\gamma$  est donnée par:

$$\gamma(x) = \frac{x}{1 + \delta|x|}. \quad (4.22)$$

La valeur de  $\delta = \frac{12.95077}{k_F^2 \rho}$  est la plus petite valeur pour laquelle le paramètre  $k$  peut encore être trouvé. Pour de petite déviations de la courbure exacte de la valeur LDA, la courbure exacte est reproduite par notre modèle car dans ce cas  $\gamma(x) = x$ .

Une condition supplémentaire qui est satisfaite par le  $E_X$  exact d'un système fini est que le potentiel asymptotique d'échange correspondant  $v_X(\vec{r})$  a un comportement coulombique:

$$v_X(\vec{r}) = \frac{\delta E_X[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \Big|_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} \sim -\frac{1}{r}. \quad \text{Condition VII} \quad (4.23)$$

Comme il a déjà été montré [61] en WDA conventionnelle, le comportement

coulombique asymptotique est obtenu, mais avec le mauvais préfacteur  $1/2$ . Afin d'examiner le comportement asymptotique de  $v_X(\vec{r})$  pour nos approximations, on commence avec:

$$\begin{aligned}
v_X(\vec{r}') &= \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r}')} 4\pi \int u^2 du d^3r \frac{\rho(\vec{r}) f_X(\vec{r}, u) \rho(\vec{r}, u)}{2u} \\
&= \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r}')} \int d^3u d^3r \frac{\rho(\vec{r}) f_X(\vec{r}, u) \rho(\vec{r} + \vec{u})}{2u} \\
&\stackrel{r' \rightarrow \infty}{\sim} \int d^3u d^3r \frac{\left[ \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r}')} \rho(\vec{r}) \right] f_X(\vec{r}, u) \rho(\vec{r} + \vec{u})}{2u} \\
&\quad + \int d^3u d^3r \frac{\rho(\vec{r}) f_X(\vec{r}, u) \left[ \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r}')} \rho(\vec{r} + \vec{u}) \right]}{2u}.
\end{aligned} \tag{4.24}$$

Le terme concernant la dérivée de  $f_X(\vec{r}, u)$  par rapport à la densité devient 0 pour  $r' \rightarrow \infty$ . Le premier terme de l'équation 4.24 se simplifie ainsi:

$$\begin{aligned}
\int d^3u d^3r \frac{\left[ \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r}')} \rho(\vec{r}) \right] f_X(\vec{r}, u) \rho(\vec{r} + \vec{u})}{2u} &= \int d^3u \frac{\rho(\vec{r}' + \vec{u}) f_X(\vec{r}', u)}{2u} \\
&\stackrel{r' \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2r'} \int d^3u \rho(\vec{r}' + \vec{u}) f_X(\vec{r}', u) \\
&= -\frac{1}{2r'}.
\end{aligned} \tag{4.25}$$

Pour le second terme on trouve:

$$\begin{aligned}
\int d^3r d^3u \frac{\rho(\vec{r}) f_X(\vec{r}, u) \left[ \frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r}')} \rho(\vec{r} + \vec{u}) \right]}{2u} &= \int d^3r d^3u \frac{\rho(\vec{r}) f_X(\vec{r}, u) \delta(\vec{r}' - (\vec{r} + \vec{u}))}{2u} \\
&\stackrel{r' \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2r'} \int d^3r \rho(\vec{r}) f_X(\vec{r}, r').
\end{aligned} \tag{4.26}$$

Bien qu'il n'y ait pas de réponse triviale à la question de la valeur de la limite  $\lim_{r' \rightarrow \infty} \int d^3r \rho(\vec{r}) f_X(\vec{r}, r')$ , cette quantité est en général nonzéro pour des choix

non-triviaux de  $\mu(u)$ , tels que  $\mu_1(u)$  et  $\mu_2(u)$ . Si  $\mu(u) = k_F^{eff} u$ , tel que dans la version conventionnelle de la WDA, ce terme disparaît car dans ce cas  $f_X(\vec{r}, u) = 0$  pour  $u \rightarrow \infty$ . Au total, on obtient un  $v_x(\vec{r})$  qui se comporte comme  $-\text{const.}/r$  avec  $\text{const.} \in (0.5, 1]$ . Ceci veut dire que nous avons une amélioration par rapport au  $v_x(\vec{r})$  de la WDA conventionnelle, pour laquelle  $v_x(\vec{r}) \stackrel{r \rightarrow \infty}{\sim} -1/(2r)$ . Ceci est une autre indication que l'usage d'une fonction  $\mu(u)$  a une signification physique au-delà du renforcement de la condition IV. En principe, on devrait pouvoir modéliser  $f_X(\vec{r}, u)$  tel que  $\lim_{|\vec{r}'| \rightarrow \infty} \int d^3r \rho(\vec{r}) f_X(\vec{r}, r') = -1$  par variation du coefficient E dans l'équation 4.4 ou par d'autres modifications plus radicales de  $J(y)$ , ce qui donnerait un comportement asymptotique correct pour  $v_X$ . Nous planifions élaborer ce point dans une publication future.

#### 4.2.4 Implémentation du modèle de facteur d'échange

Afin d'illustrer les approximations proposées, nous implémentons le modèle de facteur d'échange dans le logiciel Gaussian03 [1]. Toutes nos approximations sont construites à partir de densités moyennées sphériquement  $\rho(\vec{r}, u)$ . Comme nous expliquerons ici, dans un logiciel basé sur des fonctions de base gaussiennes, la moyenne sphérique peut être faite analytiquement. De cette façon, les variables angulaires sont éliminées et l'intégration restant dans le calcul de  $\epsilon(\vec{r})$  est unidimensionnelle. En termes de fonctions de base, la densité électronique d'une orbitale moléculaire  $i$  au point  $\vec{r}$  est exprimée comme suit:

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha\beta} C_{\alpha i} C_{\beta i} \sum_{pq} D_{p\alpha} D_{q\beta} \chi_p(\vec{r}) \chi_q(\vec{r}). \quad (4.27)$$

Dans cette équation,  $D_{p\alpha}$  désigne un coefficient de contraction, alors que  $C_{\alpha i}$  est un coefficient d'expansion pour une orbitale moléculaire. La densité totale est alors obtenue en sommant sur toutes les orbitales moléculaires occupées. Une gaussienne

primitive centrée sur un atome à la position  $\vec{A}$  est donnée par:

$$\chi_p(\vec{r} - \vec{A}) = N_p (x - A_x)^l (y - A_y)^m (z - A_z)^n e^{-\gamma_p |\vec{r} - \vec{A}|^2}, \quad (4.28)$$

où  $N_p$  est une constante de normalisation. Les paramètres  $l$ ,  $m$  et  $n$  dépendent aussi de  $p$ . Si on définit deux nouvelles quantités:

$$\vec{r}_A = \vec{r} - \vec{A} = (x - A_x)\hat{x} + (y - A_y)\hat{y} + (z - A_z)\hat{z}, \quad (4.29)$$

et

$$\vec{S}_A = S_{A_X}\hat{S}_X + S_{A_Y}\hat{S}_Y + S_{A_Z}\hat{S}_Z, \quad (4.30)$$

on peut récrire les gaussiennes primitives de la façon suivante:

$$\chi_p(\vec{r}_A) = N_p \frac{\partial^l}{\partial S_{A_X}^l} \frac{\partial^m}{\partial S_{A_Y}^m} \frac{\partial^n}{\partial S_{A_Z}^n} e^{-\gamma_p r_A^2 + \vec{S}_A \cdot \vec{r}_A} \Big|_{\vec{S}_A=0}. \quad (4.31)$$

La densité moyennée sphériquement de l'orbitale moléculaire est donnée par:

$$\begin{aligned} \rho_i(\vec{r}, u) &= \int \frac{d\Omega_u}{4\pi} \rho_i(\vec{r} + \vec{u}) \\ &= \sum_{\alpha\beta pq} C_{\alpha i} C_{\beta i} D_{p\alpha} D_{q\beta} \int \frac{d\Omega_u}{4\pi} \chi_p(\vec{r} + \vec{u} - \vec{A}) \cdot \chi_q(\vec{r} + \vec{u} - \vec{B}), \end{aligned} \quad (4.32)$$

$\vec{B}$  désignant un autre centre atomique. En utilisant l'expression dans l'équation 4.31 et en définissant le vecteur

$$\vec{w} = \vec{S}_A + \vec{S}_B - 2\gamma_p \vec{r}_A - 2\gamma_q \vec{r}_B, \quad (4.33)$$

on peut formuler l'équation principale de notre implémentation de la moyenne



sphérique:

$$\begin{aligned} & \int \frac{d\Omega_u}{4\pi} \chi_p(\vec{r} + \vec{u} - \vec{A}) \cdot \chi_q(\vec{r} + \vec{u} - \vec{B}) \\ &= \left( \frac{\partial^l}{\partial S_{A_x}^l} \frac{\partial^m}{\partial S_{A_y}^m} \frac{\partial^n}{\partial S_{A_z}^n} \frac{\partial^{\bar{l}}}{\partial S_{B_x}^{\bar{l}}} \frac{\partial^{\bar{m}}}{\partial S_{B_y}^{\bar{m}}} \frac{\partial^{\bar{n}}}{\partial S_{B_z}^{\bar{n}}} G(\vec{S}_A, \vec{S}_B) \right)_{\vec{S}_A = \vec{S}_B = 0}, \end{aligned} \quad (4.34)$$

où

$$G(\vec{S}_A, \vec{S}_B) = N_p N_q e^{-\gamma_p(r_A^2 + u^2) + \vec{S}_A \cdot \vec{r}_A} \cdot e^{-\gamma_q(r_B^2 + u^2) + \vec{S}_B \cdot \vec{r}_B} \cdot \frac{1}{2wu} (e^{wu} - e^{-wu}). \quad (4.35)$$

À partir de cette expression, des formules sont générées et implémentées pour chaque combinaison de  $l, m, n, \bar{l}, \bar{m}, \bar{n}$ . Quand les densités moyennées sphériquement sont disponibles, les intégrations sur  $|\vec{u}|$ , requises pour la condition de normalisation et pour calculer  $\epsilon(\vec{r})$ , sont faites numériquement. Les intégrations numériques sur  $d^3r$ , requises pour obtenir  $E_X$ , sont faites utilisant des intégrations numériques déjà implémentées dans le logiciel Gaussian [1]. Afin d'obtenir  $\epsilon(\vec{r})$ , le trou d'échange est normalisé par variation de la constante  $k$  et le coefficient  $C$  dans l'équation 4.4 est ajusté pour que le trou reproduise la courbure exacte. L'ajustement du  $C$  fait en sorte que la condition de normalisation n'est plus respectée, donc un second cycle du processus itératif est amorcé. Dans ce processus itératif, la valeur de la constante de normalisation  $k$  est obtenue via une combinaison des algorithmes de bisection et de Newton-Raphson. Même si l'effort computationnel est significativement plus grand comparé aux approximations locales et semi-locales conventionnelles, des implémentations efficaces du facteur d'échange peuvent être obtenues, car les calculs de  $\epsilon(\vec{r})$  sur les points de la grille spatiale de Gaussian peuvent être massivement parallélisés sur des CPUs modernes contenant des dizaines de coeurs computationnels chacun.

#### 4.2.5 Applications du modèle de facteur d'échange

Dans cette section, nous présentons les énergies d'échange d'atomes et de molécules qui ont été calculées avec le programme Gaussian [1]. Les géométries des molécules sont déterminées avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE [19] en utilisant la base 6-311+(2d,p). Les matrices de densité convergées obtenues sont employées pour calculer les énergies d'échange des différentes approximations, ainsi que l'énergie d'échange exact. La contribution d'énergie d'échange à l'énergie d'atomisation, soit  $\Delta E_X = E_X^{\text{molécule}} - E_X^{\text{atomes}}$ , est aussi déterminée. Les calculs sont fait avec des fonctionnelles de la densité non restreintes pour le spin.

En plus des conditions satisfaites par la LSD, la WDA assure que le trou d'échange soit un trou dans la densité (Condition II). Cette contrainte additionnelle mène à des résultats pour les énergies d'échange totales d'atomes qui sont considérablement améliorées par rapport au LSD (voir tableau 4.I). Une erreur de l'ordre de 37 % de la LSD est ainsi retranchée.

Pour ce qui est des  $\Delta E_X$  de molécules à lien simple (partie du haut du tableau 4.II), les résultats sont légèrement plus mauvais tandis que pour les molécules congestionnées, une amélioration significative est remarquée. Par congestionné, on entend que plusieurs paires d'électrons sont impliquées dans le lien électronique, soit comme paires liantes ou anti-liantes. Globalement, la WDA surpasse la LSD pour  $\Delta E_X$  tout comme  $E_X$ , sans toutefois atteindre le niveau de qualité de la PBE. Il faut ajouter que, pour les systèmes à un ou deux électrons à spin non polarisé, la WDA est bien sûr exacte.

La condition de courbure, qui semble importante pour voir des améliorations sur les approximations locales et semi-locales [50, 62], est considérée ensuite. Il est surprenant de noter que cette condition empire les MAEs pour les énergies totales comparé à la WDA. Cependant les  $\Delta E_X$  sont légèrement améliorées. La condition

de courbure est un élément crucial dans la construction des GGAs, qui reproduisent la courbure moyenne du trou d'échange selon une bonne approximation [11]. Les GGAs ne sont pas exactes pour les systèmes unielectroniques mais améliorent dramatiquement les énergies d'échange totales. Ceci peut se voir dans le tableau 4.I, où les résultats PBE sont montrés. Malheureusement, l'effet bénéfique de l'inclusion de la condition de courbure ne semble pas pouvoir se transférer des GGAs aux WDA.

Ensuite l'impact de la condition IV, qui stipule que le facteur d'échange ne varie pas dans l'espace vide, est investigué. Nous avons modélisé une gamme de fonctions  $\mu(u)$  qui renforcent cette condition.  $\mu_1$  réduit l'erreur dans l'énergie d'échange totale considérablement, ceci est particulièrement prononcé pour les molécules congestionnées. Les  $\Delta E_X$  de systèmes à lien simple et contenant de l'hydrogène sont pires que la WDA tandis que les énergies d'atomisation de systèmes congestionnés sont sensiblement les mêmes qu'en WDA. Une autre fonction de substitution que nous considérons,  $\mu_2(u)$ , satisfaisait les mêmes conditions que  $\mu_1(u)$  mais performe moins bien. Ceci semble indiquer que la qualité des résultats peut varier considérablement, même si les conditions physiques satisfaites sont les mêmes. Nous explorons cette ambiguïté en considérant la fonction de substitution

$$\mu_3(u) = k \left( 4\pi \int_0^u dy y^2 \rho^{1/2}(\vec{r}, y) \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.36)$$

$\mu_3(u)$  diffère de  $\mu_2(u)$  (Éq 4.19) par le fait que la racine de la densité est prise sous le signe d'intégration. Cet ajustement est motivé par le fait que la WDA, qui correspond à  $\mu(u) = ku$ , surestime les valeurs absolues des énergies d'échange, tandis que  $\mu_2(u)$  les sous-estime. Ainsi on s'attend à ce qu'une fonction de substitution qui est « plus constante » que  $\mu_2(u)$  donne de meilleurs résultats. Un exemple d'une telle fonction de substitution est de prendre la racine de la densité sous l'intégrale

(éq. 4.36). Dans la limite homogène, la densité électronique est constante et donc  $\mu_3(u)$  est proportionnel à  $\mu_2(u)$  dans cette limite. Puisque la constante  $k$  dans  $\mu_3(u)$  est déterminée pour assurer la normalisation, deux fonctions de substitution proportionnelles sont en fait identiques. Ainsi,  $\mu_3(u)$  satisfait les mêmes conditions que  $\mu_1(u)$  et  $\mu_2(u)$ , incluant la condition V, ce qui veut dire qu'elle reproduit la densité d'énergie d'échange correcte dans la limite homogène. Comme il peut être noté dans les tableaux 4.I et 4.II, de très bons résultats sont obtenus qui surpassent même la PBE pour les  $\Delta E_X$ . Finalement, nous discutons les impacts combinés des conditions IV et VI. Comme dans le cas de la WDA, et contrairement à ce qui a été vu avec la construction d'autres fonctionnelles d'échange, l'inclusion de la condition de courbure ne donne pas une amélioration globale comparé aux fonctionnelles construites uniquement sur les fonctions de substitution  $\mu(u)$ .

Tableau 4.I – Valeurs absolues des énergies d'échange d'atomes et de molécules. Les résultats obtenus avec les différentes fonctions de substitution ( $\mu_0(u) = ku$  (équivalent à la WDA),  $\mu_1(u) = k \left[ \int_0^u 4\pi\rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}, y) \right]$ ,  $\mu_2(u) = k \left[ \int_0^u 4\pi y^2 \rho(\vec{r}, y) \right]^{\frac{1}{3}}$ , et  $\mu_3(u) = k \left[ \int_0^u 4\pi y^2 \rho^{1/2}(\vec{r}, y) \right]^{\frac{1}{3}}$  sont présentés, ainsi que les approximations correspondantes qui incluent aussi la condition de courbure (identifiées par C). MAE désigne l'erreur moyenne absolue. Les MAEs de certains sous-ensembles de résultats tout comme les MAEs totaux sont présentés.

Atom	WDA	WDC	$\mu_1$	$\mu_1C$	$\mu_2$	$\mu_2C$	$\mu_3$	$\mu_3C$	Exact	LSD	PBE
H	0.308	0.308	0.308	0.308	0.308	0.308	0.308	0.308	0.308	0.265	0.303
He	1.017	1.017	1.017	1.017	1.017	1.017	1.017	1.017	1.017	0.878	1.008
Li	1.782	1.789	1.711	1.726	1.640	1.655	1.727	1.740	1.773	1.533	1.752
Be	2.699	2.718	2.509	2.547	2.316	2.355	2.549	2.584	2.664	2.313	2.636
B	3.839	3.863	3.589	3.638	3.313	3.365	3.637	3.682	3.755	3.290	3.724
C	5.216	5.247	4.914	4.971	4.570	4.634	4.966	5.020	5.052	4.473	5.017
N	6.844	6.882	6.491	6.559	6.086	6.162	6.544	6.608	6.574	5.879	6.531
O	8.570	8.613	8.147	8.223	7.621	7.713	8.202	8.275	8.173	7.356	8.142
F	10.547	10.596	10.064	10.147	9.452	9.556	10.115	10.196	9.988	9.054	9.967
Ne	12.787	12.843	12.247	12.333	11.560	11.674	12.290	12.381	12.042	10.991	12.023
Na	14.859	14.920	14.245	14.344	13.445	13.573	14.282	14.381	13.979	12.764	13.928
P	24.142	24.229	23.188	23.318	21.920	22.091	23.180	23.312	22.612	20.783	22.491
Cl	29.387	29.488	28.221	28.378	26.683	26.871	28.182	28.328	27.484	25.341	27.333
MAE	0.506	0.546	0.192	0.219	0.422	0.342	0.182	0.219	0.000	0.808	0.043
BH	4.176	4.205	3.902	3.957	3.586	3.648	3.960	4.010	4.112	3.612	4.081
CH	5.555	5.589	5.228	5.291	4.832	4.905	5.289	5.347	5.394	4.789	5.366
NH	7.186	7.226	6.807	6.878	6.339	6.423	6.869	6.936	6.900	6.189	6.874
OH	8.962	9.007	8.529	8.606	7.975	8.070	8.587	8.662	8.517	7.704	8.510
FH	11.000	11.051	10.512	10.597	9.884	9.989	10.565	10.648	10.367	9.454	10.375
Na <sub>2</sub>	29.728	29.849	28.311	28.514	26.011	26.297	28.503	28.702	27.944	25.526	27.856
MAE	0.562	0.615	0.166	0.195	0.768	0.650	0.186	0.228	0.000	0.993	0.031
N <sub>2</sub>	13.718	13.789	12.889	13.023	11.880	12.043	13.052	13.176	13.084	11.859	13.118
NO	15.444	15.519	14.540	14.682	13.403	13.579	14.707	14.840	14.668	13.337	14.721
CO	13.920	13.992	13.090	13.226	12.079	12.243	13.250	13.377	13.278	12.033	13.303
F <sub>2</sub>	21.099	21.193	19.974	20.141	18.418	18.638	20.143	20.304	19.869	18.171	19.948
P <sub>2</sub>	48.297	48.468	46.140	46.405	42.652	43.026	46.270	46.533	45.145	41.598	44.973
Cl <sub>2</sub>	58.809	59.009	56.211	56.509	52.007	52.422	56.289	56.583	54.967	50.767	54.708
MAE	1.712	1.826	0.476	0.533	1.762	1.510	0.470	0.633	0.000	2.208	0.104
Total MAE	0.809	0.870	0.254	0.288	0.827	0.696	0.252	0.321	0.000	1.188	0.055

Tableau 4.II – Les énergies d’atomisation obtenues avec différentes fonctions de substitution  $(\mu_0(u) = ku$  (équivalent à la WDA),  $\mu_1(u) = k \left[ \int_0^u 4\pi\rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}, y) \right]$ ,  $\mu_2(u) = k \left[ \int_0^u 4\pi y^2 \rho(\vec{r}, y) \right]^{\frac{1}{3}}$ , et  $\mu_3(u) = k \left[ \int_0^u 4\pi y^2 \rho^{1/2}(\vec{r}, y) \right]^{\frac{1}{3}}$  sont présentées ainsi que les approximations correspondants satisfaisant aussi la condition de courbure (identifiées par C). MAE désigne l’erreur moyenne absolue. Les MAEs de certains sous-ensembles de résultats tout comme les MAEs totaux sont présentés.

Molecule	WDA	WDC	$\mu_1$	$\mu_1C$	$\mu_2$	$\mu_2C$	$\mu_3$	$\mu_3C$	Exact	LSD	PBE
BH	-0.029	-0.034	-0.004	-0.011	0.034	0.026	-0.014	-0.020	-0.049	-0.058	-0.054
CH	-0.031	-0.034	-0.006	-0.011	0.045	0.037	-0.015	-0.019	-0.034	-0.051	-0.046
NH	-0.033	-0.035	-0.007	-0.011	0.055	0.047	-0.016	-0.019	-0.018	-0.045	-0.040
OH	-0.084	-0.086	-0.073	-0.075	-0.046	-0.049	-0.077	-0.078	-0.036	-0.083	-0.065
FH	-0.145	-0.147	-0.140	-0.141	-0.124	-0.125	-0.142	-0.143	-0.071	-0.135	-0.105
Na <sub>2</sub>	-0.009	-0.009	0.180	0.174	0.880	0.849	0.060	0.059	0.014	0.002	0.001
MAE	0.031	0.030	0.059	0.056	0.194	0.186	0.035	0.034	0.000	0.030	0.019
N <sub>2</sub>	-0.030	-0.024	0.094	0.094	0.293	0.280	0.037	0.041	0.063	-0.100	-0.057
NO	-0.029	-0.024	0.099	0.100	0.304	0.295	0.040	0.044	0.078	-0.102	-0.048
CO	-0.134	-0.132	-0.029	-0.031	0.112	0.104	-0.083	-0.082	-0.054	-0.204	-0.143
F <sub>2</sub>	-0.006	-0.001	0.154	0.154	0.486	0.474	0.086	0.088	0.107	-0.063	-0.014
P <sub>2</sub>	-0.013	-0.010	0.236	0.231	1.189	1.157	0.090	0.091	0.078	-0.032	0.009
Cl <sub>2</sub>	-0.034	-0.034	0.232	0.247	1.358	1.321	0.075	0.074	0.000	-0.084	-0.042
MAE	0.086	0.083	0.085	0.087	0.578	0.559	0.034	0.032	0.000	0.143	0.095
Total MAE	0.059	0.057	0.072	0.071	0.386	0.373	0.035	0.033	0.000	0.086	0.057

Les facteurs d'échanges considérés satisfont un nombre croissant de conditions exactes. En commençant par l'approximation WDA où  $f_X(\vec{r}, u)$  est donné par le gaz électronique homogène, des conditions additionnelles exactes sont introduites afin d'améliorer les approximations. Bien que les résultats déçoivent un peu les attentes dans le sens où la performance de la fonctionnelle d'échange PBE pour l'énergie d'échange totale d'échange d'atomes et de molécules n'est pas atteinte, cette performance est presque atteinte pour  $\Delta E_X$  en utilisant la fonction de substitution  $\mu_1(u)$ . Avec la fonction de substitution  $\mu_3(u)$ , les valeurs de  $\Delta E_X$  surpassent même la PBE. La condition de courbure (Condition VI) n'améliore pas significativement les résultats lorsqu'introduite dans les différents modèles de facteurs d'échange. Ceci est le plus surprenant car la courbure du trou d'échange est un ingrédient clé dans la construction de différentes fonctionnelles d'échange ([11, 50, 62]). Nous soupçonnons que la WDA et les modèles de facteurs d'échange subséquents sont des approximations qui ne sont pas balancées dans le sens expliqué ici. L'ansatz de l'équation 4.11 dévie des trous d'échange locaux et semi-locaux par l'usage de la densité moyennée sphériquement  $\rho(\vec{r}, u)$ . Bien que l'usage de  $\rho_X(\vec{r}, u)$  donne le trou d'échange exacte pour des systèmes à un électron d'un spin donné, la situation est différente dans le cas multiélectronique, où le facteur d'échange a une forme non triviale et n'est plus connu exactement. Cette combinaison de  $\rho(\vec{r}, u)$  exact et de facteurs approximatifs  $f(\vec{r}, u)$  dans l'équation 4.11 semble être plus demandante que l'approximation simultanée des deux facteurs. Les approximations locales et semi-locales peuvent être vues comme des modèles dans lesquels le trou d'échange entier est approximé au lieu de ses facteurs individuels.

#### 4.2.6 Conclusions et perspectives

Le développement de fonctionnelles pour l'énergie d'échange-corrélation de la théorie Kohn-Sham est un domaine en constante évolution et par la nature même des approximations ne donnera probablement jamais une fonctionnelle satisfaisant tous les critères imposés par les usagers et les théoriciens. Les usagers trouveront des situations où les fonctionnelles échouent et les théoriciens trouveront des conditions importantes qui ne sont pas satisfaites par une approximation donnée. N'importe quelle approximation est un compromis reflétant les préférences de ses concepteurs et qui a par sa nature même des imperfections. Dans notre travail, nous poursuivons une approche à la construction de fonctionnelles qui respecte des conditions exactes. Nous donnons une liste importante de propriétés à être satisfaites par les approximations au trou d'échange et étendons cette liste avec l'ajout d'une nouvelle condition dérivée du comportement asymptotique de la fonction d'onde. En imposant un nombre croissant de conditions prises de cette liste, des trous de complexité croissante sont obtenus, qui donnent souvent des énergies d'échange améliorées par rapport à la WDA sous-jacente. L'objectif ultime de notre travail est d'obtenir une fonctionnelle d'échange-corrélation qui montre une performance similaire aux GGAs établies pour les systèmes multiélectroniques, tout en étant exacte pour les systèmes uniélectroniques. Ce travail est un pas vers cet objectif. L'importance relative des diverses conditions est explorée et il semble que la condition de courbure (condition VI) a un impact largement insignifiant pour les modèles basés sur le facteur d'échange, tandis que la condition de ne pas varier  $f_X(\vec{r}, u)$  dans l'espace vide (condition IV) est très importante. Ceci est une déviation inattendue du comportement observé dans la construction des GGAs. Cette conclusion devrait être d'importance pour la construction systématique de facteurs d'échange et de fonctionnelles de type WDA. Il est intéressant de noter que l'introduction de la



fonction  $\mu(u)$  pour satisfaire la condition IV améliore aussi le comportement asymptotique du potentiel d'échange résultant. Le comportement asymptotique correct du potentiel d'échange est souvent attribué à la symmétrie  $\rho(\vec{r})\rho_X(\vec{r}, \vec{r}' - \vec{r})$  envers l'échange de  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$  (ceci est une conséquence d'une symmétrie correspondante de densités de paires). Cette symmétrie n'est cependant pas cruciale pour obtenir le comportement asymptotique exact de  $v_X(\vec{r})$ , tel que montré ici.

Pour l'inclusion des effets de corrélation dans le modèle de facteur d'échange, nous projetons le développement d'un facteur de corrélation approprié  $f_C(\vec{r}, u)$  dans un ansatz de la forme

$$\begin{aligned}\rho_{xc}(\vec{r}, u) &= f_c(\vec{r}, u)\rho_x(\vec{r}, u) \\ &= f_c(\vec{r}, u)f_x(\vec{r}, u)\rho(\vec{r}, u).\end{aligned}\tag{4.37}$$

$f_c(\vec{r}, u)$  est construit dans le but de satisfaire une série de conditions connues sur le trou d'échange-corrélation. Une de ces conditions est la normalisation. Une autre condition évidente à imposer sur le trou d'échange-corrélation (analogue à la condition II), est  $-\frac{\rho_{XC}(\vec{r}, \vec{u})}{\rho(\vec{r}+\vec{u})} \geq 1$ , qui en combinaison avec la normalisation assure que le trou d'échange-corrélation résultant est libre d'auto-interaction pour un électron. Dans le passé nous avons développé de tels facteurs de corrélation pour représenter le trou d'échange-corrélation PBE [55] et pour transformer des trous d'échange donnant le  $\epsilon_X(\vec{r})$  exact en trous d'échange-corrélation [64]. Dans des travaux futurs, nous décrirons la construction d'un facteur de corrélation approprié pour le modèle de facteur d'échange.

#### 4.2.7 Remerciements

Nous aimerions remercier l'appui financier donné par le *Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie* (CRSNG).

### 4.3 Courbure

Dans la section 4.2, une série de fonctionnelles basées sur la WDA a été présentée et son implémentation dans le logiciel Gaussian [1] a été décrite. Des résultats intéressants ont été obtenus pour les fonctions de substitution. Cependant, l'implémentation de la condition de la courbure n'a pas donné les résultats escomptés. Cette section vise donc à décrire plus en détails comment la condition de courbure a été implémentée, en particulier au niveau des défis techniques qui ont été rencontrés et de la fonction de coupure qui a dû être employée.

Dans le modèle basé sur la LDA de Ernzerhof et Perdew [11], le trou d'échange est décrit à travers une fonction  $J$  qui approxime l'échange LDA:

$$J(y) = -\frac{A}{y^2} \frac{1}{1 + (4/9)Ay^2} + \left( \frac{A}{y^2} + B + Cy^2 + Ey^4 \right) e^{-Dy^2}. \quad (4.38)$$

Les paramètres  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  et  $E$  sont choisis dans le but de reproduire les valeurs LDA. La courbure du trou est déterminée par la valeur du paramètre  $C$ , qui est fixée ici à  $-0.07722$ . Avec ce paramètre, le modèle donne une courbure du trou d'échange erronée pour des atomes et des molécules. Le but de ce projet était donc de voir s'il ne serait pas possible d'améliorer les résultats d'énergie d'échange exact et d'énergie d'atomisation en optimisant le paramètre  $C$  de la fonction  $J$  afin que le nouveau modèle du trou d'échange soit égale à la courbure exacte correcte du trou, telle que décrite dans [62].

La courbure exacte a donc été comparée à la courbure calculée pour chacun

des modèles, et la valeur du paramètre  $C$  a été ajustée pour respecter l'égalité. Cependant, le fait de changer la valeur du  $C$  dans le modèle du trou d'échange fait en sorte que le trou ne sera plus normalisé. Ainsi, la constante de normalisation  $k$  (voir section 4.2 pour plus de détails) doit être ajustée de nouveau pour respecter la normalisation. Ce qui, à son tour, requiert un nouveau calcul du paramètre  $C$ . Ainsi, deux paramètres, le  $k$  de normalisation et le  $C$  de la courbure, ont dû être optimisés en même temps, par un processus itératif auto-cohérent.

L'expression de la courbure exacte du trou d'échange est tirée de [62]. Ainsi, le développement de Taylor du trou d'échange est donné par:

$$\rho + \frac{1}{6}(\nabla^2\rho - 2D)u^2 + \dots \quad (4.39)$$

où

$$D = \tau - \frac{1}{4} \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho}, \quad (4.40)$$

$\tau$  étant la densité d'énergie cinétique.

Le terme de deuxième ordre de la série de Taylor correspond à la courbure exacte du trou d'échange. Un facteur de  $\frac{1}{2}$  a été enlevé puisqu'il correspond au préfacteur  $\frac{1}{2!}$  de la série de Taylor:

$$\frac{1}{3}(\nabla^2\rho - 2D). \quad (4.41)$$

L'expression 4.41 représente donc la courbure exacte du trou. Elle peut être calculée à l'aide du logiciel Gaussian [1]. Il reste donc à trouver une expression de la courbure du modèle. Celle-ci est prise en prenant la deuxième dérivée du modèle, donné par  $-\rho(\vec{r}, u) * J(\vec{r}, f(u))$  au point  $u = 0$ . Le développement de la seconde

dérivée est donné comme suit:

$$\left[ -\frac{d^2}{du^2}\rho(\vec{r}, u) * J(f(u)) - 2\frac{d}{du}\rho(\vec{r}, u) * \frac{d}{du}J(f(u)) - \rho(\vec{r}, u)\frac{d^2}{du^2}J(f(u)) \right]_{u=0}. \quad (4.42)$$

Ce développement peut être grandement simplifié en considérant quelques propriétés de la fonction  $J$ , comme  $\frac{d}{du}J(0) = 0$  et  $J(0) = -1$ . On obtient donc:

$$\left[ \frac{d^2}{du^2}\rho(\vec{r}, u) - \rho(\vec{r}, u) * \frac{d^2}{du^2}J(f(u)) \right]_{u=0}. \quad (4.43)$$

Afin de faire le lien entre la courbure exacte et la courbure calculée des fonctionnelles, on pose l'égalité:

$$\frac{1}{3}(\nabla^2\rho - 2D) = \left[ \frac{d^2}{du^2}\rho(\vec{r}, u) - \rho(\vec{r}, u) * \frac{d^2}{du^2}J(f(u)) \right]_{u=0}. \quad (4.44)$$

La quantité  $\nabla^2\rho$  est le Laplacien, et est relié à la deuxième dérivée de la densité par la relation suivante:

$$\frac{1}{3}\nabla^2\rho = \frac{d^2}{du^2}\rho(\vec{r}, u). \quad (4.45)$$

Ceci permet de simplifier les équations de courbure comme suit:

$$\frac{2}{3}D = \rho(\vec{r}, u) * \frac{d^2}{du^2}J(f(u)). \quad (4.46)$$

Dans la famille de fonctionnelles présentées dans cette thèse, une variété de fonctions de substitution ont été explorées, incluant la fonction la plus simple,  $f(u) = k * u$ , où  $k$  est la constante de normalisation. La fonctionnelle résultant de cette fonction de substitution devient équivalente à la fonctionnelle WDA (weighted density approximation). Dans la thèse, trois autres fonctions de substitution  $f(u)$

sont présentées, soient

$$\begin{aligned}
 f(u) = \mu_1(u) &= k \left[ \int_0^u 4\pi \rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}, y) dy \right] \\
 f(u) = \mu_2(u) &= k \left[ \int_0^u 4\pi y^2 \rho(\vec{r}, y) dy \right]^{\frac{1}{3}} \\
 f(u) = \mu_3(u) &= k \left[ \int_0^u 4\pi y^2 \rho^{\frac{1}{2}}(\vec{r}, y) dy \right]^{\frac{1}{3}}.
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

Évidemment, la quantité  $\frac{d^2}{du^2} J(f(u))$  vue dans l'équation 4.46 est inconnue et dépend de la fonction de substitution. À titre d'exemple, une double dérivée pour une des fonctions de substitution sera donnée ici en détails et le résultat final sera donné pour les autres.

Si on considère la fonction  $\mu_2(u)$ , où  $f(u) = k \left[ \int_0^u 4\pi y^2 \rho(\vec{r}, y) dy \right]^{\frac{1}{3}}$ , on calcule la première et la deuxième dérivée en deux étapes afin de simplifier le calcul.

Pour la première dérivée, on obtient:

$$\frac{d}{du} J(f(u)) = \frac{d}{df(u)} J(f(u)) * \frac{d}{du} f(u). \tag{4.48}$$

On pose alors  $\frac{d}{df(u)} J(f(u)) = DER1$ . La quantité  $DER1$  peut être calculée facilement à  $u = 0$  (où  $f(u) = 0$ ) en connaissant la fonction  $J$ , donc il reste à calculer  $\frac{d}{du} f(u)$ :

$$\frac{d}{du} f(u) = \frac{1}{3} k \left[ \int_0^u 4\pi y^2 \rho(\vec{r}, y) dy \right]^{-2/3} * \frac{d}{du} \int_0^u 4\pi y^2 \rho(\vec{r}, y) dy. \tag{4.49}$$

Ici, pour les petites valeurs de  $u$ , on peut poser l'égalité:

$$\int_0^u 4\pi y^2 \rho(\vec{r}, y) dy = \int_0^u 4\pi y^2 \rho(\vec{r}, 0) dy = \frac{4\pi}{3} u^3 \rho(\vec{r}, 0). \tag{4.50}$$

En assemblant ces éléments, on obtient:

$$\frac{d}{du}f(u) = \frac{1}{3}k \left[ \frac{4\pi}{3}u^3\rho(\vec{r}, u) \right]^{-2/3} * 4\pi u^2\rho(\vec{r}, u) \quad (4.51)$$

et donc:

$$\frac{d}{du}f(u) = \left(\frac{1}{3}\right)^{1/3} * (4\pi)^{1/3} * k * \rho(\vec{r}, u)^{1/3}. \quad (4.52)$$

Donc, pour calculer la 2e dérivée, on prend:

$$\frac{d}{du} \left[ \text{DER1} \left(\frac{1}{3}\right)^{1/3} * (4\pi)^{1/3} * k * \rho(\vec{r}, u)^{1/3} \right]. \quad (4.53)$$

On développe ensuite la dérivée:

$$\left(\frac{1}{3}\right)^{1/3} * (4\pi)^{1/3} * k * \left[ \frac{d}{du}\text{DER1} * \rho(\vec{r}, u)^{1/3} + \text{DER1} * \frac{d}{du}\rho(\vec{r}, u)^{1/3} \right]. \quad (4.54)$$

Mais la quantité DER1 devient 0 à  $u = 0$ , donc il reste simplement à faire la dérivée en chaîne pour le premier terme  $\frac{d}{du}\text{DER1}$

$$\left(\frac{1}{3}\right)^{1/3} * (4\pi)^{1/3} * k * \left[ \frac{d}{df(u)}\text{DER1} * \frac{d}{du}f(u) * \rho(\vec{r}, u)^{1/3} \right]. \quad (4.55)$$

La quantité  $\frac{d}{df(u)}\text{DER1}$  est la double dérivée de  $J(f(u))$  par rapport à  $f(u)$ , on la renomme DER2. On remplace aussi  $\frac{d}{du}f(u)$  par sa valeur, calculée ci-haut:

$$\left(\frac{1}{3}\right)^{1/3} * (4\pi)^{1/3} * k * \left[ \text{DER2} * \left(\frac{1}{3}\right)^{1/3} * (4\pi)^{1/3} * k * \rho(\vec{r}, u)^{1/3} * \rho(\vec{r}, u)^{1/3} \right] \quad (4.56)$$

ce qui finit par se simplifier de la façon suivante:

$$\left(\frac{1}{3}\right)^{2/3} * (4\pi)^{2/3} * k^2 * \rho(\vec{r}, 0)^{2/3} * \text{DER2}. \quad (4.57)$$

Des calculs similaires ont été faits pour  $\mu_1(u)$  et  $\mu_3(u)$ . Pour  $\mu_1(u)$ ,

$$(4\pi)^2 * k^2 * \rho(\vec{r}, 0)^{2/3} * \text{DER2} \quad (4.58)$$

et pour  $\mu_3(u)$ ,

$$\left(\frac{1}{3}\right)^{2/3} * (4\pi)^{2/3} * k^2 * \rho(\vec{r}, 0)^{1/3} * \text{DER2}. \quad (4.59)$$

Donc, dans l'équation 4.46 on a d'une part de l'égalité une expression pour la courbure exacte et de l'autre, une expression de la courbure calculée spécifique au modèle avec la fonction de substitution  $\mu_2(u)$ :

$$\frac{2}{3}D = \left(\frac{1}{3}\right)^{2/3} * (4\pi)^{2/3} * k^2 * \rho(\vec{r}, 0)^{5/3} * \text{DER2} \quad (4.60)$$

où  $D$  peut être calculé à l'aide du logiciel Gaussian. La quantité DER2 reste à déterminer, mais sera exprimée en fonction de la constante  $C$ . Comme il a été dit plus tôt, le but sera de faire une optimisation auto-cohérente des paramètres  $k$  et  $C$  afin de respecter l'équation 4.60, tout en respectant la condition de normalisation du trou d'échange.

Par simplicité, les parties gauche et droite de cette équation ont été renommées:

$$\text{Theocurv} = \text{Curvtest} * \text{DER2}. \quad (4.61)$$

Cependant, la quantité  $\text{DER2} = \frac{d^2}{df(u)^2} J(f(u))$  prise à  $u = 0$  reste inconnue. La valeur a été calculée et exprimée en fonction de la valeur du paramètre  $C$  à l'aide du logiciel Mathematica. La formule obtenue a aussi été vérifiée avec des calculs numériques:

$$\text{DER2} = 0.708862 + 4C. \quad (4.62)$$

Ainsi, on a une expression de l'équation avec deux inconnues à varier, soit le  $k$  et le  $C$ . Afin de les déterminer, on commence par calculer un  $k$  de départ avec le  $C$  du modèle LDA standard, qui est  $-0.07722$ . Ensuite, on calcule un nouveau  $C$  à l'aide de la formule suivante, où il a été isolé:

$$C = \frac{1}{4} \left( \frac{\text{Theocurv}}{\text{Curvtest}} - 0.70886 \right). \quad (4.63)$$

Ensuite, à partir de la fonction  $J$  de base avec ce nouveau  $C$  au lieu du  $C$  en LDA, une nouvelle constante de normalisation  $k$  est recalculée.

Cependant, des difficultés techniques ont été rencontrées avec cette stratégie. En effet, pour plusieurs points  $\vec{r}$ , la convergence n'a pas pu être atteinte et il a été impossible de trouver un couple  $C$  et  $k$  respectant toutes les conditions.

Afin de remédier à ce problème, une fonction de coupure a été introduite. Une nouvelle quantité a été introduite, soit la différence  $\Delta C$  entre le  $C$  recherché et le  $C_{LDA}$  de  $-0.07722$  inclus dans le modèle de Perdew et Ernzerhof [11]. Il devient alors possible de ré-exprimer  $C$  en fonction de  $\Delta C$  et  $C_{LDA}$ :

$$\begin{aligned} \Delta C &= C - C_{LDA} \\ \implies C &= C_{LDA} + \Delta C. \end{aligned} \quad (4.64)$$

Ceci permet de transformer l'équation 4.63 en:

$$\frac{1}{4} \left( \frac{\text{Theocurv}}{\text{Curvtest}} - 0.70886 \right) = C_{LDA} + \Delta C \quad (4.65)$$

et d'isoler le  $\Delta C$ :

$$\frac{1}{4} \left( \frac{\text{Theocurv}}{\text{Curvtest}} - 0.70886 \right) - C_{LDA} = \Delta C. \quad (4.66)$$



La fonction de coupure suivante est alors appliquée sur le  $\Delta C$

$$\Delta C_{cut} = \frac{\Delta C}{1 + \left| \frac{1}{C_{LDA}} * \Delta C \right|} \quad (4.67)$$

et le nouveau  $C$  est recalculé à partir de la somme de ce  $\Delta C$  coupé et du  $C_{LDA}$ .

Ceci sert à éviter que le calcul du  $C$  s'emballe et que la solution diverge. Bien sûr, la courbure finale du trou ne sera pas la bonne, mais elle sera plus proche de la valeur réelle que le  $C_{LDA}$ . Cependant, la normalisation sera toujours respectée, peu importe si la courbure est la bonne ou non. En effet, la constante  $k$  sera calculée en fonction du dernier  $C$  calculé avec la fonction de coupure.



## CHAPITRE 5

### CONCLUSION

En résumé, cette thèse porte sur les calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans des systèmes ayant des effets à longue portée. Nous nous intéressons tout particulièrement aux états excités, dont la description précise est importante pour les applications photovoltaïques. Cette thématique générale est abordée de deux façons différentes.

La première partie consiste à utiliser des fonctionnelles connues avec le logiciel Gaussian [1] pour faire des calculs numériques sur les états excités de différents polymères et molécules. Cette partie a pour but de faire des prédictions, d'appuyer des observations expérimentales et de suggérer des candidats potentiels pour des usages photovoltaïques. Les résultats obtenus avec cette première approche sont présentés dans les chapitres 2 et 3.

La deuxième partie, plus fondamentale, revient aux bases de la DFT et développe une nouvelle série de fonctionnelles dans le but de mieux représenter les interactions à longue portée. Cette série de fonctionnelles prend sa base sur l'approximation de la charge pondérée (WDA). Celle-ci est alors étendue par l'introduction de fonctions de substitution remplaçant la distance interélectronique ( $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow f(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ ) et par l'introduction d'une condition sur la courbure du trou d'échange, qui n'est pas respectée par les WDA conventionnelles. Les fonctionnelles élaborées sont ensuite implémentées dans le logiciel Gaussian [1] et des énergies d'échange d'atomes et de molécules, ainsi que des énergies d'atomisation, sont calculées pour chaque fonctionnelle. Les fonctionnelles, leur implémentation ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 4.

Le chapitre 2 présente les résultats d'un projet de calculs numériques qui consistait à étudier l'effet des chaînes latérales sur des polymères couramment utilisés dans des applications photovoltaïques. En effet, le fait de varier les chaînes latérales a un effet sur la largeur de la bande interdite (bandgap) et sur la position des niveaux HOMO et LUMO des polymères. Cet effet est étudié avec plusieurs chaînes latérales et il est montré que le premier groupement substituant de la chaîne est celui qui semble avoir le plus d'impact. En particulier, il a été noté que le fait de monter l'affinité électronique du premier substituant baisse les niveaux HOMO et LUMO du polymère. De plus, des chaînes latérales qui augmentent la délocalisation dans la molécule baissent la largeur de la bande interdite et ainsi peuvent les rendre plus près de la valeur idéale de 1.3 eV. Cependant, l'ajout de certaines de ces chaînes baisse trop le niveau HOMO, ce qui les rend inemployables pour former une jonction de type II avec le PCBM, qui est l'accepteur électronique le plus courant.

D'un autre côté, le fait de substituer l'atome de soufre par un atome de sélénium ou de tellure dans le polymère P3HT fait baisser la largeur de la bande interdite, mais monte le niveau HOMO. D'après ces observations, des combinaisons entre des substitutions d'atomes et des chaînes latérales se sont imposées. Plusieurs polymères intéressants pour des applications photovoltaïques ont été identifiés.

Bien que ces observations restent qualitatives et n'offrent pas de règle quantitative pour concevoir des polymères utiles pour des usages photovoltaïques, elles offrent des pistes intéressantes. Ces pistes peuvent ensuite facilement être explorées par des calculs numériques qui permettent à leur tour de sélectionner les polymères les plus prometteurs sur lesquels les efforts de synthèse seront concentrés. Ainsi, de bonnes « règles du pouce » permettant de cibler un grand nombre de polymères avec les chaînes substituantes et atomes substituants appropriées peut permettre d'identifier rapidement de bons candidats et d'économiser énormément de temps.

Le chapitre 3 présente des résultats de calculs numériques qui sont venus confirmer la formation d'un exciplexe entre le polythiophène (P3HT) et le polyséléno-phène (P3HS). La formation de l'exciplexe a été observée expérimentalement par le groupe du Prof Carlos Silva, du département de physique. Les films de polymères de P3HT, P3HS et de mélange P3HT-P3HS ont été simulés et des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian.

Puisque la TDDFT n'est pas applicable aux polymères, les chaînes polymériques de P3HT et P3HS ont dû être approximés par des oligomères, soient des dimères (2 unités de répétition) ou des tétramères (4 unités de répétition). Les systèmes ont été dessinés comme deux oligomères se faisant face et à une distance de 4 Å, pour refléter la morphologie expérimentale de ces arrangements.

Ensuite, des calculs TDDFT ont été faits sur chacun des systèmes afin de calculer leur énergie de première excitation. Ces énergies de première excitation correspondent aux pics de premier singulet excité dans les spectres de photoluminescence. Dans les spectres de photoluminescence expérimentaux, on observe un seul pic à 1.65 eV pour le mélange, qui est intermédiaire entre le pic à 1.87 eV pour le P3HT pur et le pic à 1.59 eV pour le P3HS pur. Ce pic intermédiaire dans le mélange est indicatif de la formation d'un exciplexe.

Dans les calculs TDDFT sur les tétramères, le premier état excité du mélange P3HT-P3HS a été observé à 2.20 eV, ce qui est aussi intermédiaire entre le premier état excité pour le P3HT (2.36 eV) et pour le P3HS (2.10 eV). Les calculs numériques indiquent donc aussi la formation de l'exciplexe. Les valeurs d'énergie d'excitation ne correspondent pas exactement à celles obtenues expérimentalement, puisque les calculs ont été faits avec des oligomères au lieu de polymères et restent ainsi une approximation.

Pris ensemble, les résultats expérimentaux obtenus par le groupe de Prof. Carlos Silva et les résultats de calculs numériques obtenus dans cette thèse appuient très fortement l'hypothèse de la formation d'une exciplexe entre le P3HT et le P3HS.

Des calculs numériques ont aussi été faits pour étudier l'effet de la variation de la distance entre le P3HT et le P3HS, et la morphologie des arrangements. Il a été noté que l'énergie du pic du premier singulet excité pouvait être très influencée par la distance, et que l'effet exciplexe disparaît à partir d'une distance de 6 Å. L'étude de morphologies a montré que si le recouvrement orbitalaire est faible, le caractère exciplexe disparaît et seuls les pics de P3HT et de P3HS purs sont obtenus.

Donc, les calculs numériques ont permis d'appuyer des observations expérimentales, mais aussi de pousser plus loin en prédisant le comportement du système dans différentes circonstances et en suggérant des expériences futures.

L'approche de calculs numériques, employée dans les chapitres 2 et 3, donne de bons résultats, mais montre quand même certaines limites de la DFT. En effet, la fonctionnelle employée pour les simulations, la B3LYP, est basée sur l'échange GGA qui traite mal les effets à longue portée, par exemple les états excités. Ainsi, les résultats obtenus peuvent être considérés comme étant moins fiables, particulièrement dans le cas des polymères, où seule la DFT pouvait être utilisée et des méthodes plus sophistiquées comme la TDDFT n'étaient pas accessibles.

Dans la deuxième partie de cette thèse, le but était donc de retourner aux bases et de concevoir une nouvelle famille de fonctionnelles, qui pourrait être plus appropriée pour la modélisation des effets à longue portée. La conception des fonctionnelles, ainsi que leur implémentation et les résultats obtenus, sont présentés dans le chapitre 4.

La famille de fonctionnelles conçue prend comme point de départ une famille de fonctionnelles non-locales connue, la weighted-density approximation (WDA).

Les fonctionnelles non-locales sont déjà connues pour mieux représenter les effets à longue portée. Dans le cadre de cette thèse, les fonctionnelles WDA sont étendues en introduisant une série de fonctions de substitution pour la distance interélectronique ( $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow f(|\vec{r} - \vec{r}'|)$ ) et en imposant le respect d'une condition théorique sur la courbure du trou d'échange.

L'introduction des fonctions de substitution donne des résultats intéressants pour ce qui est des énergies d'échange exact et des énergies d'atomisation. Par rapport à la LSD, une erreur de l'ordre de 37 % des énergies d'échange totales d'atomes est retranchée. Pour une des fonctions de substitution, les énergies d'atomisation sont particulièrement excellentes, dépassant même la PBE.

Cependant, l'imposition de la condition de courbure donne des résultats assez surprenants. De prime abord, on pourrait s'attendre à ce que l'introduction de la courbure améliore les résultats d'échange des molécules et des atomes, comme c'est le cas dans les méthodes GGA. Cependant, dans les fonctionnelles WDA présentées ici, la courbure ne semble pas avoir un impact bénéfique sur les énergies d'échange exact et d'atomisation. Ceci peut s'expliquer de plusieurs façons, dont certaines limites du modèle qui ont rendu l'implémentation difficile. En effet, pour certains points, il était impossible d'obtenir à la fois un paramètre qui normalisait le trou et un paramètre qui lui donnait la bonne courbure, donc une fonction de coupure a dû être utilisée. L'introduction de cette fonction de coupure a sans doute joué dans la qualité des résultats finaux.

La série de fonctionnelles présentée au chapitre 4 ne traite que la partie échange de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Des travaux futurs proposent d'inclure la corrélation. De plus, l'implémentation est très lourde numériquement et les temps de calculs restent relativement élevés. Une parallélisation des calculs a amélioré la situation, cependant les défis d'implémentation restent importants à cet égard.

En effet, la simulation de modèles complexes comme ceux qui ont été présentés dans les chapitres 2 et 3 reste complètement inenvisageable avec l'implémentation actuelle.

Le travail présenté dans cette thèse est donc encore loin d'être une solution viable au problème du traitement des états excités. Cependant, il représente un pas dans cette direction, en montrant une implémentation complète d'une série de fonctionnelles WDA d'échange modifiées dans Gaussian, qui donnent des résultats intéressants. En effet, pour bien des fonctionnelles, les résultats surpassent ceux obtenus avec la WDA et approchent même les résultats obtenus avec des fonctionnelles GGA, tout en donnant des résultats d'énergie d'échange exacts pour les systèmes à un ou deux électrons à spin non polarisé.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, *et al.*, *Gaussian 03, Revision C.02* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004).
  
- [2] National Center for Photovoltaics, “Best Research-Cell Efficiencies”, <http://www.nrel.gov/ncpv/> (2014).
  
- [3] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, *et al.*, “Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers”, *Nature* **401**, 685 (1999), doi: 10.1038/44359.
  
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “Solid State Physics”, Harcourt College Publishers (2011).
  
- [5] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods”, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **24**, 89 (2008), doi: 10.1017/S0305004100011919.
  
- [6] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems”, *Zeitschrift für Physik* **61**, 126 (1930), doi: 10.1007/BF01340294.
  
- [7] P. L. Taylor and O. Heinonen, *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, 2002).
  
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Physical Review* **136**, 864 (1964), doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.

- [9] R. M. Martin, *Electronic Structure*, Basic Theory and Practical Methods (Cambridge University Press, 2004).
- [10] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Physical Review* **140**, 1133 (1965), doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [11] M. Ernzerhof and J. P. Perdew, “Generalized gradient approximation to the angle- and system-averaged exchange hole”, *Journal of Chemical Physics* **109**, 3313 (1998), doi: 10.1063/1.476928.
- [12] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *Canadian Journal of Physics*. Vol. 59 **58**, 1200 (1980), doi: 10.1139/p80-159.
- [13] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Physical Review B (Condensed Matter)* **45**, 78404 (1992), doi: 10.1103/PhysRevB.45.13244.
- [14] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Physical Review A (General Physics)* **38**, 3098 (1988), doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [15] M. FILATOV and W. THIEL, “A new gradient-corrected exchange-correlation density functional”, *Molecular Physics* **91**, 847 (1997), doi: 10.1080/002689797170950.
- [16] J. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, “Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system”, *Physical Review B* **54**, 16533 (1996), doi: 10.1103/PhysRevB.54.16533.

- [17] G. J. Laming, V. Termath, and N. C. Handy, “A general purpose exchange-correlation energy functional”, *The Journal of chemical ...* (1993).
- [18] A. D. Becke, “Density functional calculations of molecular bond energies”, *The Journal of Chemical Physics* **84**, 4524 (1986), doi: 10.1063/1.450025.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996), doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [20] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Physical Review B (Condensed Matter)* **37**, 785 (1988), doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [21] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648 (1993), doi: 10.1063/1.464913.
- [22] E. Runge and E. K. U. Gross, “Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems”, *Physical Review Letters* **52**, 997 (1984), doi: 10.1103/PhysRevLett.52.997.
- [23] C. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory*, Concepts and Applications (Oxford University Press, 2012).
- [24] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. L. Marques, *A Primer in Density Functional Theory* (Springer Science & Business Media, 2003).
- [25] R. Cuevas-Saavedra and P. W. Ayers, “Using the spin-resolved electronic direct correlation function to estimate the correlation energy of the spin-polarized

- uniform electron gas”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **73**, 670 (2012), doi: 10.1016/j.jpcs.2012.01.004.
- [26] M. S. Becker, “Integrodifferential Equation for the Ground State of an Electron Gas”, *Physical Review* **185**, 168 (1969), doi: 10.1103/PhysRev.185.168.
- [27] N. H. March, “Taylor & Francis Online :: Boson and fermion many-body assemblies: fingerprints of excitations in the ground-state wave functions, with examples of superfluid 4He and the homogeneous correlated electron liquid - *Physics and Chemistry of Liquids - Volume 46, Issue 5*”, *Physics and Chemistry of Liquids* (2008).
- [28] C. Amovilli and N. H. March, “Ornstein-Zernike function and Coulombic correlation in the homogeneous electron liquid”, *Physical Review B* **76**, 195104 (2007), doi: 10.1103/PhysRevB.76.195104.
- [29] J. A. Alonso and L. A. Girifalco, “Nonlocal approximation to the exchange potential and kinetic energy of an inhomogeneous electron gas”, *Physical Review B (Solid State)* **17**, 3735 (1978), doi: 10.1103/PhysRevB.17.3735.
- [30] J. A. Alonso and L. A. Girifalco, “A non-local approximation to the exchange energy of the non-homogeneous electron gas”, *Solid State Communications* **24**, 135 (1977), doi: 10.1016/0038-1098(77)90591-9.
- [31] O. Gunnarsson, M. Jonson, and B. I. Lundqvist, “Exchange and correlation in inhomogeneous electron systems”, *Solid State Communications* **24**, 765 (1977), doi: 10.1016/0038-1098(77)91185-1.
- [32] P. P. Rushton, D. J. Tozer, and S. J. Clark, “Description of exchange and correlation in the strongly inhomogeneous electron gas using a nonlocal den-

- sity functional”, *Physical Review B* **65**, 193106 (2002), doi: 10.1103/PhysRevB.65.193106.
- [33] O. Gunnarsson and R. O. Jones, “Density Functional Calculations for Atoms, Molecules and Clusters”, *Physica Scripta* **21**, 394 (1980), doi: 10.1088/0031-8949/21/3-4/027.
- [34] R. Cuevas-Saavedra, D. Chakraborty, S. Rabi, C. Cárdenas, and P. W. Ayers, “Symmetric Nonlocal Weighted Density Approximations from the Exchange-Correlation Hole of the Uniform Electron Gas”, *Journal of Chemical Theory and Computation* **8**, 4081 (2012), doi: 10.1021/ct300325t.
- [35] M. A. Green, K. Emery, and Y. Hishikawa, “Solar cell efficiency tables (version 44)”, *Progress in photovoltaics* **22**, 701 (2014), doi: 10.1002/pip.2525.
- [36] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, “Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells-Towards 10% Energy-Conversion Efficiency”, *Advanced Materials* **18**, 789 (2006), doi: 10.1002/adma.200501717.
- [37] A. D. McLean and G. S. Chandler, “Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z=11-18$ ”, *Journal of Chemical Physics* **72**, 5639 (1980), doi: 10.1063/1.438980.
- [38] National Institute of Standards, “NIST Chemistry WebBook”, NIST Standard Reference Database 69, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (2013).
- [39] A. Patra and M. Bendikov, “Polyselenophenes”, *J. Mater. Chem.* **20**, 422 (2009), doi: 10.1039/b908983g.

- [40] S. Barik, D. Navarathne, and M. LeBorgne, “Conjugated thiophenoazomethines: electrochromic materials exhibiting visible-to-near-IR color changes”, *Journal of Materials* ... (2013).
- [41] P. Suppan, *Chemistry and Light* (Royal Society of Chemistry, 1994).
- [42] M. Gordon, *The Exciplex* (Elsevier, 2012).
- [43] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [44] W. Koch and M. C. Holthausen, “A Chemist’s Guide to Density Functional Theory”, (2001).
- [45] A. D. Becke, “Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics”, *The Journal of Chemical Physics* **140** (2014), doi: 10.1063/1.4869598.
- [46] A. D. Becke, “A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories”, *The Journal of Chemical Physics* **98**, 1372 (1993), doi: 10.1063/1.464304.
- [47] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations”, *The Journal of Chemical Physics* **105**, 9982 (1996), doi: 10.1063/1.472933.
- [48] M. Ernzerhof, “Hybrid methods: Combining density functional and wavefunction theory”, *Density Functionals: Theory and Applications* **500**, 60 (1998), doi: 10.1007/BFb0106733.
- [49] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, “Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional”, *Journal of Chemical Physics* **110**, 5029 (1999), doi: 10.1063/1.478401.

- [50] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, “Kinetic energy density dependent approximations to the exchange energy”, *Journal of Chemical Physics* **111**, 911 (1999), doi: 10.1063/1.479374.
- [51] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, “Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids”, *Physical Review Letters* **91**, 146401 (2003), doi: 10.1103/PhysRevLett.91.146401.
- [52] J. C. Sancho-García and C. Adamo, “Double-hybrid density functionals: merging wavefunction and density approaches to get the best of both worlds”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 14581 (2013), doi: 10.1039/c3cp50907a.
- [53] A. D. Becke, “Density functionals for static, dynamical, and strong correlation”, *Journal of Chemical Physics* **138**, 4109 (2013), doi: 10.1063/1.4790598.
- [54] J. P. Perdew, V. N. Staroverov, J. Tao, and G. E. Scuseria, “Density functional with full exact exchange, balanced nonlocality of correlation, and constraint satisfaction”, *Physical Review A* **78**, 52513 (2008), doi: 10.1103/PhysRevA.78.052513.
- [55] H. Bahmann and M. Ernzerhof, “Generalized-gradient exchange-correlation hole obtained from a correlation factor ansatz”, *Journal of Chemical Physics* **128**, 4104 (2008), doi: 10.1063/1.2937447.
- [56] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, “Development of exchange-correlation functionals with minimal many-electron self-interaction error”, *Journal of Chemical Physics* **126**, 1109 (2007), doi: 10.1063/1.2741248.
- [57] J. M. Seminario, M. Ernzerhof, K. Burke, and J. P. Perdew, *Recent De-*

*velopments and Applications of Modern Density Functional Theory* (Elsevier, 1996).

- [58] J. P. A. Charlesworth, “Weighted-density approximation in metals and semiconductors”, *Physical Review B (Condensed Matter)* **53**, 1205868 (1996), doi: 10.1103/PhysRevB.53.12666.
- [59] G. Zheng, S. Clark J, S. Brand, and R. Abram A, “Non-Local Density Functional Description of Poly-Para-Phenylene Vinylene”, *Chinese Physics Letters* **24**, 807 (2007), doi: 10.1088/0256-307X/24/3/061.
- [60] Z. Wu, R. E. Cohen, and D. J. Singh, “Comparing the weighted density approximation with the LDA and GGA for ground-state properties of ferroelectric perovskites”, *Physical Review B* **70**, 104112 (2004), doi: 10.1103/PhysRevB.70.104112.
- [61] R. Cuevas-Saavedra, D. Chakraborty, and P. W. Ayers, “Symmetric two-point weighted density approximation for exchange energies”, *Physical Review A* **85**, 42519 (2012), doi: 10.1103/PhysRevA.85.042519.
- [62] A. D. Becke and M. R. Roussel, “Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model”, *Physical Review A (General Physics)* **39**, 3761 (1989), doi: 10.1103/PhysRevA.39.3761.
- [63] M. Ernzerhof, K. Burke, and J. P. Perdew, “Long-range asymptotic behavior of ground-state wave functions, one-matrices, and pair densities”, *The Journal of Chemical Physics* **105**, 2798 (1996), doi: 10.1063/1.472142.
- [64] J. Precechtelova, H. Bahmann, M. Kaupp, and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* Soumis.