

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

Étude *ab initio* des propriétés électroniques de polymères conjugués et de cristaux moléculaires.

par
Jean Frédéric Laprade

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)
en physique

décembre, 2008

© Jean Frédéric Laprade, 2008.



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Étude *ab initio* des propriétés électroniques de polymères conjugués et de cristaux
moléculaires.**

présenté par:

Jean Frédéric Laprade

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Normand Mousseau,	président-rapporteur
Michel Côté,	directeur de recherche
Carlos Silva,	membre du jury

Mémoire accepté le:

RÉSUMÉ

Ce mémoire porte sur le calcul des propriétés électroniques de molécules, de polymères et de cristaux moléculaires à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les systèmes sont étudiés pour une application aux cellules solaires organiques. Après une revue de l'état des connaissances sur la physique des cellules solaires organiques à hétérojonction dans le volume, la théorie qui sous-tend l'absorption de la lumière ainsi que les mécanismes de transport de charge sont exposés. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité est présenté ainsi que son extension au domaine des potentiels qui dépendent du temps. Une attention particulière est portée au sens physique des orbitales de Kohn-Sham ainsi qu'à l'énergie d'échange-corrélation. Les trois articles que j'ai rédigés au cours de ma maîtrise sont ensuite inclus. Le premier porte sur l'effet de la substitution atomique dans la structure de copolymères, le second sur les propriétés opto-électroniques d'un cristal de dérivés de pérylène et le dernier sur l'effet des chaînes latérales sur les propriétés structurales et opto-électroniques d'un dérivé de pyrène. Chaque article est précédé d'une section d'introduction qui comprend également des travaux que j'ai faits et qui n'ont pas été inclus dans les articles.

Mots clés: cellules solaires, DFT, polymères, cristaux moléculaires, électronique organique, propriétés électroniques.

ABSTRACT

This master's thesis is concerned with the computation of the electronic properties of molecules, polymers and molecular crystals within the framework of density functional theory. The systems are studied for applications in the field of organic solar cells. After a review of the physics of bulkheterojunction solar cells, the theory behind light absorption is discussed as well as the mechanisms of charge transport in organic materials. The density functional theory formalism is presented with its extension to time-dependent potential. Special attention is paid to the physical meaning of the Kohn-Sham orbitals and the exchange-correlation energy. Three papers written during my master's studies are included. The first one assesses the effect of atomic substitution in copolymer backbone, the second studies the optoelectronic properties of a perylene derivative crystal and the last one investigates the effect of side-chains on the structural and optoelectronic properties of solution-processed pyrene crystals. Each paper is introduced by a section that presents the paper's context and exposes work related to the topics that are not included in the papers.

Keywords: solar cells, DFT, polymers, molecular crystal, organic electronic, electronic properties.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES FIGURES	viii
REMERCIEMENTS	x
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 : PHYSIQUE DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES	4
2.1 Cellules solaires organiques	4
2.2 Performance des cellules solaires organiques	8
2.3 Interaction lumière - matière et analyse de Franck-Condon	10
2.4 Cristaux moléculaires	16
CHAPITRE 3 : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ	21
3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	21
3.1.1 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn	21
3.1.2 Formalisme de Kohn et Sham	24
3.1.3 Énergie d'échange et corrélation	26
3.1.4 Signification des états et des valeurs propres de Kohn-Sham	30
3.1.5 Approximation de la densité locale (LDA)	32
3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps	33
3.3 Logiciels et ensembles de base	36

CHAPITRE 4 : MES CONTRIBUTIONS	39
4.1 Copolymères	39
4.1.1 Mise en contexte	39
4.1.2 Article	45
4.2 Pérylène diimide	51
4.2.1 Mise en contexte	51
4.2.2 Article	55
4.3 Pyrène	64
4.3.1 Mise en contexte	64
4.3.2 Article	71
CHAPITRE 5 : CONCLUSION	85
BIBLIOGRAPHIE	88

LISTE DES TABLEAUX

4.I	Énergie des niveaux HOMO et LUMO des molécules et polymères. . .	48
4.II	Paramètres de la cellule primitive du cristal d'EPPTC.	58
4.III	Composition de la première transition singulet et triplet obtenue par un calcul TDDFT avec leur poids respectif dans la combinaison linéaire. . .	65
4.IV	Fréquence, énergie et facteur de Huang-Rhys des modes normaux qui contribuent à la réorganisation de la molécule.	68
4.V	Paramètres de la cellule primitive des deux cristaux de dérivés de pyrène	73
4.VI	Niveau d'énergie des orbitales HOMO et LUMO du Py- <i>silanyle</i>	78

LISTE DES FIGURES

2.1	Architecture d'une cellule solaire organique à hétérojonction dans le volume.	6
2.2	Irradiance du spectre AM1.5.	6
2.3	Courbe $I - V$ d'une cellule solaire	9
2.4	Spectre d'absorption d'une molécule de pyrène.	15
2.5	Schéma des deux cas limites de transport.	18
2.6	(a) Surfaces d'énergie potentielle d'une paire de molécules et (b) fonction d'Arrhenius.	20
3.1	Gaussiennes qui constituent les fonctions de base de l'atome de carbone dans la base 6-311G.	38
4.1	(a) Synthèse du polyfluorène ponté et (b) structure du poly(hétérofluorène) ponté.	40
4.2	Largeur de bande interdite des différents poly(hétérofluorènes) pontés.	41
4.3	Niveaux HOMO et LUMO de copolymères en fonction de différentes unités pauvres en électrons.	43
4.4	Corrélation entre les valeurs expérimentales et théoriques de (a) l'énergie de l'orbitale HOMO (b) l'énergie de l'orbitale LUMO (c) la largeur de la bande interdite (d) la largeur de la bande interdite optique.	44
4.5	Structure du poly(heterofluorene- <i>alt</i> -di-thienyl-benzothiadiazole	45
4.6	Surfaces d'isoénergie des orbitales du (a) FDTBT (b) DTBT (c) PFDTBT (d) PBFDTBT	49
4.7	(a) Pérylène (b) Pérylène diimide (c) Radical de l'EPPTC.	51
4.8	(a) Empilement de l'EPPTCT le long de l'axe b pour lequel les interactions $\pi - \pi$ sont maximales. (b) Structure de bandes unidimensionnelle pour la colonne de pérylène.	53

4.9	(a) Déplacement le long des surfaces d'énergie potentielle lors d'un transfert de charge. (b) Charge présente sur chacun des atomes inéquivalents du pérylène.	54
4.10	Structure cristalline de l'EPPTC ((a) et (b)), (c) orbital LUMO d'un empilement π et (d) orbitales HOMO et LUMO de la molécule.	56
4.11	Absorption et photo-luminescence d'une solution d'EPPTC et spectre théorique.	59
4.12	Absorption et photo-luminescence d'un film d'EPPTC	61
4.13	Décroissance de la photo-luminescence de l'EPPTC	61
4.14	Structure du (a) <i>Py-hexyle</i> et (b) <i>Py-silanyle</i>	64
4.15	Vecteur de déplacement des atomes d'une molécule de pyrène lorsqu'un électron est promu de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO.	66
4.16	Spectre d'absorption du <i>Py-silanyle</i> sur lequel sont superposées les répliques vibroniques obtenues de façon <i>ab initio</i>	67
4.17	Déplacement des modes (a) 64 (b) 142 (c) 158 et (d) 194 qui contribuent majoritairement au vecteur de réorganisation du <i>Py-silanyle</i>	69
4.18	Structure des molécules (a) <i>Py-hexyle</i> et (b) <i>Py-silanyle</i>	73
4.19	Structure cristalline le long de l'axe <i>a</i> pour le (a) <i>Py-hexyle</i> et (b) <i>Py-silanyle</i> , (c) vue POM du <i>Py-hexyle</i> en film et (d) image Dektak du cristal de <i>hexyle</i>	74
4.20	Vue du cristal de <i>Py-hexyle</i> le long de l'axe perpendiculaire aux plans moléculaires.	75
4.22	Surface d'isoénergie des orbitales (a) HOMO et (b) LUMO du <i>Py-silanyle</i>	78
4.21	Spectres d'absorption et d'émission du <i>Py-hexyle</i> et du <i>Py-silanyle</i> (a) en solution et (b) en films.	83
4.23	Structure de bandes des cristaux de (a) <i>Py-hexyle</i> et (b) <i>Py-silanyle</i>	84

REMERCIEMENTS

C'était à l'hiver 2007, je lançais mes premiers calculs sur ce fameux *frontal*, voie d'accès au colosse tapi dans le roc du mont Royal. Dans un élan intellectualiste, les concepteurs de *Gaussian* ont programmé leur logiciel de façon à ce que le fichier de sortie de tout calcul qui se termine sans erreur soit agrémenté des paroles d'un grand homme. C'est avec plaisir que je lisais alors ces petites perles de sagesse. Un de ces premiers matins, ce fut le choc. La citation était de Greg Wettstein,

A COMPUTER IS LIKE A HORSE, IT WILL SENSE WEAKNESS.

On m'avait débusqué. J'entamais une maîtrise en physique numérique alors que les ordinateurs avaient toujours été ma bête noire. Elle n'allait pas être facile...

Me voici en janvier 2009, ce mémoire témoigne du travail accompli. J'en suis fier. Je crois avoir dompté, non pas la bête, mais mon sentiment de faiblesse devant ces machines aux possibilités infinies. Mais plus que ça, j'ai découvert la physique de la matière condensée et je crois avoir posé mon caillou dans ce grand édifice de la connaissance.

Ce fut deux années qui ont passé à un rythme d'enfer. Le bilan : j'ai donné quatre conférences scientifiques, co-rédigé trois articles, participé à deux sessions d'affiches et fait de nombreuses présentations de vulgarisation scientifique. Ce parcours extrêmement stimulant, je le dois d'abord et avant tout à Michel Côté qui m'a témoigné une confiance dont je lui suis extrêmement reconnaissant. Son mentorat contribue à former non seulement des physiciens aptes à comprendre des concepts complexes, mais des scientifiques dans ce que le terme a de plus noble, c'est-à-dire des hommes et des femmes éveillés et critiques qui sentent le devoir qui incombe à ceux, privilégiés, qui ont eu accès à une éducation poussée. Merci Michel.

Ensuite, mes remerciements vont à mes collègues de bureau : Simon Pesant, Guillaume Dumont, Simon Blackburn, Jonathan Laflamme-Janssen, et Simon Lévesque. J'ai eu une chance unique de pouvoir côtoyer des gens aussi brillants et aussi généreux de leur talent. Plus encore, votre présence et votre bonne humeur ont contribué à égayer la route parfois aride des études graduées. Un merci tout particulier à Simon Pesant ainsi qu'à

Guillaume Dumont qui m'ont consacré de leur temps précieux afin de m'initier à Gaussian et Abinit ainsi qu'à l'univers Unix. Merci aussi à Jonathan qui, au cours des derniers mois, est devenu notre Grand Manitou du réseau et qui affronte, avec calme et de façon affable, les petits problèmes comme les grands.

J'ai également eu la chance, au cours de ces deux dernières années, de côtoyer dans le cadre de collaborations scientifiques les Professeurs Carlos Silva du département de physique de l'Université de Montréal et Mario Leclerc du département de chimie de l'Université Laval. J'ai grandement bénéficié de leur savoir afin d'élargir ma vision du champ de recherche que nous partageons.

J'aimerais aussi souligner l'apport inestimable d'un regroupement tel que le RQMP dans la formation d'un étudiant gradué. En plus de permettre la création de contacts avec un grand nombre de chercheurs en matériaux de pointe au Québec, les nombreuses conférences et réunions éveillent notre intérêt et diversifient nos connaissances dans ce vaste monde de la matière condensée. Un merci tout particulier à Élise grâce à qui les murs du corridor A-400 sont moins gris.

Finalement, un merci particulier à mes parents qui m'ont donné la soif d'apprendre, et, à Chloé, merci pour tout.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

L'arrivée des pays émergents dans la société de consommation crée une forte pression sur les ressources énergétiques de la planète. La crise que nous vivons actuellement ne tient cependant pas tant à la disponibilité de la ressource, qu'au caractère durable et à l'impact environnemental des méthodes de production. Considérant que la consommation énergétique mondiale actuelle ne représente que 0,013% de la puissance du rayonnement solaire qui atteint la surface de la Terre [35], la conversion de l'énergie solaire en électricité représente une des solutions les plus prometteuses afin de subvenir à nos besoins croissants en énergie. Il n'en demeure pas moins qu'en 2003, seulement 0,04% de la production énergétique mondiale était le fruit de cellules photovoltaïques [45]. Cette insignifiante part de marché est la conséquence des coûts de production de l'énergie solaire qui doivent être réduits de façon à les rendre compétitifs avec les autres méthodes de production.

Les cellules solaires sont majoritairement composées de silicium cristallin. Ces dispositifs démontrent un excellent rendement de conversion de la puissance¹ (PCE), mais ils requièrent une quantité importante de matériel pour absorber la lumière incidente étant donné la largeur de bande interdite indirecte du silicium cristallin. Puisque la fabrication du silicium cristallin est un procédé énergivore qui nécessite des installations dispendieuses, environ la moitié du coût des cellules solaires est imputable à la matière première, laissant ainsi peu de marge de manœuvre pour réduire le prix de vente au détail. D'autres matériaux peuvent être utilisés tels que le silicium amorphe ou les semi-conducteurs III-V et II-VI, mais dans tous les cas le ratio rendement versus coût n'a pas encore permis d'atteindre les niveaux escomptés.

Les matériaux organiques peuvent représenter une alternative aux semi-conducteurs conventionnels en tant que couche active dans des dispositifs électroniques [55]. Leur principal intérêt réside dans leur faible coût de production ainsi que dans la facilité avec

¹définit comme étant le ratio de la puissance de sortie sur la puissance solaire incidente

laquelle on peut modifier leurs propriétés. Également, dans le contexte photovoltaïque, leur flexibilité et leur légèreté permettent une intégration facile au design architectural. Cependant, la photo-physique des cellules solaires organiques diffère grandement de celle des semi-conducteurs conventionnels et leur développement passe d'abord et avant tout par une meilleure compréhension des processus qui gouvernent leur fonctionnement.

Les travaux que j'ai effectués au cours de ma maîtrise, soit du mois de janvier 2007 au mois de décembre 2008, se rapportent tous, de près ou de loin, à la physique des cellules solaires organiques et, en particulier, aux propriétés électroniques des matériaux qui absorbent la lumière et qui assurent le transport des charges. La méthode utilisée est celle du calcul *ab initio* qui ne nécessite pas de paramètres empiriques afin de décrire les interactions fondamentales entre les électrons et les ions du système. La structure électronique des composés est déterminée selon le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Ainsi, le Chapitre 2 se veut un survol de l'état actuel des connaissances dans le domaine de la physique des cellules solaires organiques. La théorie qui sous-tend l'absorption de la lumière et le transport de charges dans les matériaux organiques est présentée plus en détail étant donné que mes contributions y feront explicitement référence.

Le Chapitre 3 expose le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. On y revoit les théorèmes fondateurs de Hohenberg et Kohn ainsi que la formulation de Kohn et Sham. Une attention toute particulière est portée au sens physique à donner à la fonctionnelle d'échange-corrélation ainsi qu'aux orbitales de Kohn-Sham. Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps est également décrit sommairement.

Mes trois contributions scientifiques principales sont présentées au Chapitre 4. Dans chacun des cas, un article a été écrit qui est, à ce jour, soit accepté, soit soumis, soit prêt à soumettre. Chaque article est précédé d'une section de mise en contexte qui prépare le lecteur au sujet abordé et qui expose des travaux que j'ai effectués mais qui n'ont pas été inclus dans les articles.

Enfin, le dernier chapitre propose quelques pistes pour poursuivre les travaux présentés dans ce mémoire et met le point final à ces deux années de travail.

CHAPITRE 2

PHYSIQUE DES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

2.1 Cellules solaires organiques

Il est connu depuis une cinquantaine d'années que les matériaux organiques peuvent servir au transport de charges. Alan Heeger, Alan MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont d'ailleurs été récompensés en 2000 du prix Nobel de chimie pour *la découverte et le développement des polymères conducteurs*. La propriété de transport de charges des matériaux organiques se limite aux systèmes dits *conjugués* pour lesquels les atomes de carbone ont une hybridation sp^2 . Cette configuration électronique résulte en des structures planaires. Le recouvrement des orbitales sp^2 long des axes carbone-carbone donne naissance à des orbitales σ tandis que le recouvrement latéral des orbitales $2p_z$ est à l'origine des orbitales moléculaires π . Pour des polymères, l'orbitale liante π et l'orbitale anti-liante π^* constituent les bandes de valence et de conduction avec une largeur de bande interdite qui varie typiquement entre 1 eV et 5 eV. Après dopage chimique, injection de charges ou photo-excitation, ces orbitales forment le canal de transport de charges à la base du domaine de l'électronique organique. En 2008, les diodes électroluminescentes organiques (OLED) [42] sont produites sur une base commerciale tandis que les transistors à effet de champ organiques [32] et les cellules solaires organiques [64] font l'objet d'intenses recherches.

Deux différences fondamentales distinguent la physique des cellules solaires organiques de celle de leur pendant inorganique. La première se manifeste à travers une faible mobilité des porteurs de charge. Il s'agit d'une conséquence du désordre structural des films de polymères ainsi que de la faible énergie d'interaction (interaction de van der Waals) entre les molécules ou oligomères sous forme cristalline. La deuxième prend son origine dans la faible constante diélectrique qui résulte en des interactions électron-trou importantes [46].

Par ailleurs, les matériaux organiques jouissent généralement d'un excellent coeffi-

cient d'absorption. La combinaison de ces propriétés pose un défi de taille à la compréhension des mécanismes qui influencent le rendement de conversion de la puissance et de fait de la physique des cellules solaires organiques un domaine de recherche en soi.

Avec une énergie de liaison des excitons de l'ordre de quelques centaines de meV, un champ électrique de 10^6 V/cm [72] serait nécessaire pour dissocier les charges liées. Cette réalité rend une architecture de type métal-isolant-métal (MIM) inappropriée pour un semi-conducteur organique. On doit par conséquent se tourner vers un dispositif à hétérojonction, voir Fig. 2.1, pour lequel un donneur d'électrons et un accepteur d'électrons partagent une interface où la dissociation de l'exciton peut prendre place. La compréhension actuelle du processus de génération d'un photo-courant permet de dégager quatre étapes essentielles :

1. photo-excitation et formation de la paire électron - trou ;
2. diffusion de l'exciton à l'interface ;
3. transfert de l'électron du donneur à l'accepteur ;
4. transport des charges libres aux électrodes.

Puisque chacune des ces étapes joue un rôle déterminant dans l'efficacité de conversion quantique qui est défini comme le ratio de charges collectées aux électrodes sur le nombre de photons incidents, nous les traiterons indépendamment et en détail.

La photo-excitation consiste en l'absorption d'un photon par un électron du polymère (donneur), créant ainsi une paire électron-trou. Le formalisme d'interaction lumière-matière dans le cadre de l'absorption sera traité plus en détail à la Section 2.3. L'irradiance spectrale totale en fonction de la longueur d'onde pour le spectre solaire terrestre standard, le spectre AM1.5 (*air mass 1.5*), est présentée à la Fig. 2.2. Puisque la moitié des photons ont une longueur d'onde inférieure à 1000 nm (1,24 eV), il est essentiel d'avoir un matériau à petite bande interdite et à fort coefficient d'absorption de façon à maximiser la formation d'excitons. Des contraintes strictes s'appliquent cependant sur les niveaux d'énergie des orbitales du donneur. D'abord la plus basse orbitale non oc-

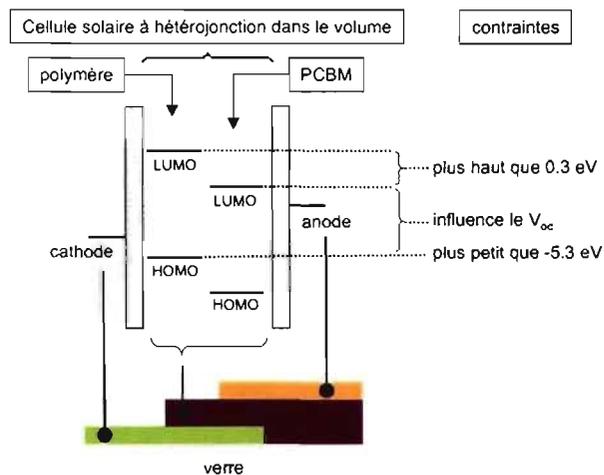


Figure 2.1: Architecture d'une cellule solaire organique à hétérojonction dans le volume. Les contraintes qui s'appliquent aux niveaux électroniques de l'accepteur et du donneur d'électrons sont indiquées sur la droite. Le polymère est le donneur d'électrons tandis que le PCBM est l'accepteur.

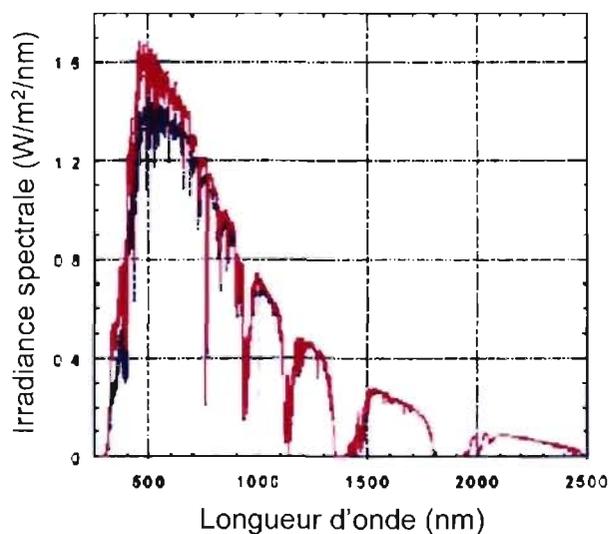


Figure 2.2: Irradiance spectrale totale en fonction de la longueur d'onde pour le spectre solaire terrestre standard, le spectre AM1.5. Tiré de Myers *et al.* [62]

cupée (LUMO) du donneur doit être suffisamment au-dessus de l'orbitale LUMO de l'accepteur de façon à ce qu'il y ait transfert de charge. Ensuite, l'énergie de la plus haute orbitale occupée (HOMO) du donneur, soit son potentiel d'ionisation, doit être inférieure à -5,3 eV afin que le polymère soit stable à l'air. Ces contraintes sont illustrées à la Fig. 2.1. La différence d'énergie nécessaire entre la LUMO du donneur et celle de l'accepteur dépend intimement de l'énergie de liaison de l'exciton. Cette valeur est l'objet d'un débat dans la communauté scientifique, mais il est communément admis qu'une énergie de 0,3 eV est nécessaire au transfert [75]. Dans le cas de dispositifs qui utilisent un dérivé de fullerène (PCBM) comme accepteur d'électrons, l'orbitale HOMO du donneur devrait se trouver dans l'intervalle -5.8 eV à -5.3 eV alors que la LUMO devrait quant à elle s'établir entre -4.0 eV et -3.7 eV. Par conséquent, une borne inférieure de 1,3 eV est imposée à la largeur de bande interdite du polymère. Dans le meilleur des scénarios, seulement la moitié des photons du spectre solaire contribue à l'efficacité quantique de la cellule. Cependant, les mesures expérimentales montrent que seule une fraction des photons dont la longueur d'onde correspond au maximum du pic d'absorption excite effectivement un électron dans la bande de conduction [81]. En augmentant l'épaisseur de la couche organique on peut améliorer l'absorption, mais cela ne se traduit pas par une augmentation du courant dans le dispositif étant donné que la longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques est de l'ordre de 10-20 nm. Par conséquent, les dispositifs ont un rendement maximal pour une épaisseur d'environ 100 nm à 300 nm.

Une fois la paire électron-trou formée, elle doit diffuser jusqu'à l'interface avec un accepteur sans recombinaison. De la courte longueur de diffusion des excitons est né le concept d'hétérojonction dans le volume (BHJ) qui vise à réduire la distance à l'interface sans diminuer l'épaisseur de la couche active. En moulant par centrifugation (*spin casting*) une solution contenant le donneur et l'accepteur, ou encore par codéposition, les deux constituants forment un réseau interpénétrant pour lequel l'interface est dispersée dans le volume. La morphologie des films, c'est-à-dire une séparation fine des phases ainsi que la formation de domaines inter-connectés, est un aspect déterminant du rendement de conversion de la puissance [54, 64]. À ce jour, les plus hauts rendements de

conversion se situent entre 5% et 6% [64]-[73].

Avec un alignement approprié du niveau des orbitales LUMO de l'accepteur et du donneur, le transfert de charges à l'interface a lieu en environ 45 fs [17]. Les charges sont alors séparées, mais demeurent liées par une interaction coulombienne qui forme une paire jumelée (*geminate pair*). En dépit de la forte interaction qui prévaut entre les charges de la paire jumelée, la génération de porteurs libres est un processus qui montre une bonne efficacité. Il a été suggéré que la présence d'une interface qui limite le volume pour la recombinaison et qui aligne les dipôles dans une direction qui favorise la dissociation pouvait expliquer cette observation [67].

Comme il a été mentionné précédemment, un des handicaps majeurs des matériaux organiques demeure la faible mobilité des porteurs de charge. Des cristaux moléculaires ont montré des mobilités supérieures à $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [48, 69]. Toutefois, dans le contexte des cellules solaires à hétérojonction dans le volume pour lesquelles un polymère agit à titre de porteur de trous et le PCBM comme porteur d'électrons, les mobilités mesurées sont de l'ordre de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Ces systèmes sont hautement désordonnés et le transport de charges peut être décrit par un processus par sauts dont la modélisation demeure incomplète. Les mécanismes de transport de charges seront décrits plus en détail à la Section 2.4 Il a par ailleurs été démontré que le recuit, ou encore l'utilisation de polymères dont les chaînes latérales favorisent une organisation structurale, améliorent le rendement des cellules solaires organiques de type BHJ.

2.2 Performance des cellules solaires organiques

On estime qu'un rendement de conversion de la puissance de 10% est nécessaire afin que les cellules solaires organiques soient économiquement viables. La puissance de sortie au point du maximum de puissance (MPP) est donnée par le produit $P_{\text{sortie}} = V_{\text{MPP}} \cdot J_{\text{MPP}}$, où V_{MPP} représente la tension au MPP et J_{MPP} la densité de courant. Une façon commode d'exprimer la puissance de sortie est par l'entremise du facteur de forme, $FF = (V_{\text{MPP}} \cdot J_{\text{MPP}}) / (V_{\text{oc}} \cdot J_{\text{sc}})$, où V_{oc} est la tension en circuit ouvert et J_{sc} la densité de courant de court-circuit. Ainsi, la puissance de sortie s'écrit $P_{\text{sortie}} = FF \cdot (V_{\text{oc}} \cdot J_{\text{sc}})$. Le

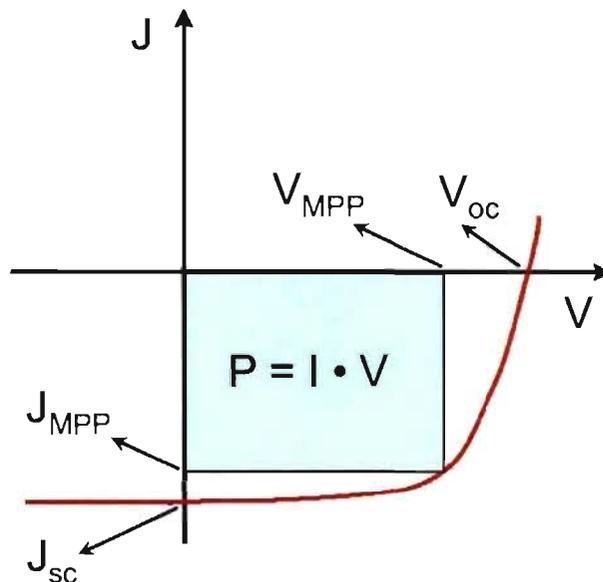


Figure 2.3: Courbe $I - V$ typique montrant la densité de courant de court-circuit, J_{sc} , la tension en circuit-ouvert, V_{oc} ainsi que la densité de courant et la tension au point de maximum de puissance (MPP).

facteur ($V_{oc} \cdot J_{sc}$) représente le maximum de puissance qui peut être fourni par une cellule solaire dans laquelle seules des recombinaisons radiatives ont lieu et, dans quel cas, les photons émis sont réabsorbés par un autre électron de la couche active. Le facteur de forme constitue donc une mesure de la capacité à générer des porteurs de charge libres aux électrodes en fonction de la formation de paires électron-trou. Une courbe $I - V$ typique est montrée à la Fig. 2.3. La compréhension de ce qui détermine la valeur de la tension en circuit ouvert dans les diodes à hétérojonction dans le volume demeure une question qui n'est pas totalement éclaircie, mais une corrélation peut être établie avec la différence d'énergie entre l'orbitale LUMO du donneur et l'orbitale HOMO de l'accepteur [17]. Il est par conséquent essentiel d'avoir une bonne compréhension des propriétés électroniques du donneur et de l'accepteur de façon à pouvoir améliorer le rendement des cellules solaires organiques. Dans le cadre de mes travaux de maîtrise, j'ai utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité, dont le formalisme est présenté au Chapitre 3, afin de calculer la structure électronique de molécules et de polymères.

Cette information contribue à une meilleure compréhension ainsi qu'à une amélioration du rendement de conversion de la puissance des cellules solaires organiques.

2.3 Interaction lumière - matière et analyse de Franck-Condon

Cette section a été composée en consultant les références [26, 41, 59].

Soit une molécule stable constituée de N_{at} atomes de nombres atomiques $z_1, \dots, z_{N_{\text{at}}}$ et de N_{el} électrons. On associe aux électrons les coordonnées cartésiennes r_i et les moments conjugués p_i alors que pour les noyaux atomiques on utilise la notation R_i et P_i . L'hamiltonien qui permet de décrire la molécule est

$$\begin{aligned} H_{\text{mol}} &= T_{\text{el}} + V_{\text{el-noy}} + V_{\text{el-el}} + T_{\text{noy}} + V_{\text{noy-noy}} \\ &= \sum_{j=1}^{N_{\text{el}}} \frac{p_j^2}{2m} + \sum_{j,n} \frac{z_n q^2}{|r_j - R_n|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q^2}{|r_i - r_j|} \\ &\quad + \sum_{n=1}^{N_{\text{at}}} \frac{P_n^2}{2M_n} + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} \frac{z_m z_n q^2}{|R_m - R_n|}, \end{aligned} \quad (2.1)$$

où m et q sont, respectivement, la masse et la charge de l'électron et M_n la masse du $n^{\text{ième}}$ noyau atomique.

Lorsque la molécule est soumise à une lumière incidente, par exemple le spectre solaire, l'hamiltonien d'un électron du système est

$$H_{\text{e-lum}} = \frac{1}{2m} [p - qA(r,t)]^2 - \frac{q}{m} s \cdot B(r,t) + V(r), \quad (2.2)$$

où $A(r,t)$ est le potentiel vecteur, $B(r,t)$ le champ magnétique de l'onde incidente et s le spin de l'électron. Si on considère l'onde électromagnétique comme une onde plane de vecteur d'onde k orienté selon l'axe Oy , le champ électrique est parallèle à l'axe Oz et le potentiel vecteur,

$$A(r,t) = (\mathcal{A}_0 e^{(ky-\omega t)} + \mathcal{A}_0^* e^{-(ky-\omega t)}) \hat{z}, \quad (2.3)$$

commute avec la seule composante de p , p_z , qui intervient dans le produit croisé du premier terme de droite. On peut donc réécrire l'Éq. (2.2) comme, $H_{\text{e-lum}} = T + V(r) +$

$W(t)$ où

$$W(t) = -\frac{q}{m}p \cdot A(r,t) - \frac{q}{m}s \cdot B(r,t) + \frac{q^2}{2m}[A(r,t)]^2, \quad (2.4)$$

est l'hamiltonien d'interaction avec l'onde incidente. Pour une intensité comme celle de la lumière ambiante, \mathcal{A}_0 est petit et le dernier terme est négligeable. Aussi,

$$\frac{s \cdot B(r,t)}{p \cdot A(r,t)} = \frac{s \cdot (\nabla \times A(r,t))}{p \cdot A(r,t)} \sim \frac{\hbar k \mathcal{A}_0}{p \mathcal{A}_0} = \frac{\hbar k}{p}, \quad (2.5)$$

et puisque $\hbar/p \sim a_0$ et que $k = 2\pi/\lambda$, l'expression précédente est de l'ordre de a_0/λ . Pour la longueur d'onde de la lumière visible, $a_0/\lambda \ll 1$. Ainsi, le terme dominant de l'hamiltonien d'interaction est

$$\begin{aligned} W(t) &\simeq W_I(t) = -\frac{q}{m}p \cdot A(r,t) \\ &= -\frac{q}{m}p_z [\mathcal{A}_0 e^{iky} e^{-i\omega t} + \mathcal{A}_0^* e^{-iky} e^{i\omega t}]. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Puisque $ky \sim a_0/\lambda \ll 1$, $e^{iky} = 1 + O(ky)$ et, dans l'approximation dipolaire électrique,

$$W(t) \simeq W_{\text{DE}}(t) = \frac{q\mathcal{E}_0}{m\omega} p_z \sin \omega t, \quad (2.7)$$

où \mathcal{E}_0 est l'amplitude du champ électrique.

Ainsi, l'hamiltonien d'une molécule exposée à la lumière s'écrit, dans l'approximation dipolaire électrique,

$$H = H_{\text{mol}} + W_{\text{DE}}(t). \quad (2.8)$$

Soit $\{|\Phi_n\rangle\}$, l'ensemble complet des états propres de H_{mol} tel que la fonction d'onde $\Phi_\xi(r, \sigma; R) = \langle r, \sigma; R | \Phi_\xi \rangle$. Dans le cadre de la théorie des perturbations dépendantes du temps, la probabilité qu'un système dans un état initial $|\Phi_0\rangle$ se retrouve dans un état $|\Phi_f\rangle$ après un temps t , $\mathcal{P}_{fi}(t)$, est donnée par $\mathcal{P}_{fi}(t) = |\langle \Phi_f | \Psi(t) \rangle|^2$, où $\Psi(t)$ satisfait à l'équation de Schrödinger $i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = [H_{\text{mol}} + W_{\text{DE}}(t)] |\Psi(t)\rangle$. En représentant $|\Psi(t)\rangle$ sur la base des états propres de H_{mol} , on doit évaluer des éléments de matrice de la forme $\langle \Phi_f | W_{\text{DE}}(t) | \Phi_n \rangle \equiv W_{fn}(t)$. Puisque l'hamiltonien ne dépend pas du spin des électrons,

on peut isoler la composante de spin de la fonction d'onde. Aussi, étant donné que les noyaux sont beaucoup plus massifs que les électrons, on peut utiliser l'approximation de Born-Oppenheimer afin de séparer la composante nucléaire de la partie électronique. La fonction d'onde moléculaire s'écrit donc

$$\Phi_{\xi}(r, \sigma; R) = \psi(r; R)\zeta(\sigma) = \chi_{\xi M}(R)\phi_{\xi}(r; R)\zeta(\sigma), \quad (2.9)$$

où l'indice M est un nombre quantique qui réfère aux vibrations moléculaires.

On définit l'hamiltonien électronique $H_{el} = T_{el} + V_{el-noy} + V_{el-el}$ tel que $H_{el}\phi_{\xi} = E_{\xi}\phi_{\xi}$. Dans l'approximation de Condon, on peut réécrire l'élément de matrice $W_{fn}(t)$ comme

$$W_{fn}(t) = \langle \chi_f | \langle \phi_f | W(t) | \phi_n \rangle | \chi_n \rangle = \langle \phi_f | W(t) | \phi_n \rangle \langle \chi_f | \chi_n \rangle. \quad (2.10)$$

Ce dernier résultat est obtenu en prenant pour acquis que l'état de spin demeure inchangé entre les états initial et final. À l'aide de la relation de commutation $[z, H_{el}] = i\hbar \frac{p_z}{m}$, l'élément de matrice électronique s'écrit

$$\langle \phi_f | W(t) | \phi_n \rangle = i \frac{\omega_{fn}}{\omega} \mathcal{E}_0 \sin \omega t \langle \phi_f | d | \phi_n \rangle = i \frac{\omega_{fn}}{\omega} \mathcal{E}_0 \sin \omega t d_{fn}, \quad (2.11)$$

où $d_{fn} = \langle \phi_f | d | \phi_n \rangle = q \langle \phi_f | z | \phi_n \rangle$ est la transition dipolaire électrique et $\omega_{fn} = (E_f - E_n)/\hbar$. Le terme $\langle \chi_f | \chi_n \rangle$ de l'Éq. (2.10) correspond au facteur de Franck-Condon. Il est bon de noter que les deux états nucléaires correspondent à deux états électroniques différents et qu'ils ne sont donc pas nécessairement orthogonaux.

Lors de l'absorption d'un photon par un électron, le système passe de l'état électronique fondamental, $|\phi_g\rangle$, à un état excité, $|\phi_e\rangle$. À chacune de ces configurations électroniques correspond une surface d'énergie potentielle peuplée d'un ensemble d'états vibrationnels discrets, $|\chi_{(e,g)N}\rangle$. Le taux de transition entre les états $|\phi_g\rangle|\chi_{gM}\rangle$ et $|\phi_e\rangle|\chi_{eN}\rangle$ est donné par la règle d'or de Fermi,

$$k_{g \rightarrow e} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{\omega_{eg}}{\omega} \right)^2 \mathcal{E}_0^2 |d_{e,g}|^2 \sum_{M,N} f(E_{gM}) |\langle \chi_{eN} | \chi_{gM} \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{gM} - E_{eN}), \quad (2.12)$$

où

$$f(E_{gM}) = \frac{\exp(-E_{gM}/k_B T)}{\sum_N \exp(-E_{gN}/k_B T)}, \quad (2.13)$$

est l'occupation statistique de l'état M .

À mesure qu'une onde pénètre dans un matériau dans lequel la densité de molécules est n_{mol} , l'Éq. (2.12) permet d'exprimer la variation de la densité d'énergie contenue dans le champ en fonction du temps selon

$$du = -n_{\text{mol}} \hbar k_{g \rightarrow e} dt. \quad (2.14)$$

Par ailleurs, l'onde électromagnétique qui pénètre perpendiculairement dans un matériau selon l'axe Oy voit son intensité diminuer selon $I(y) = I(0)e^{-\alpha y}$. La décroissance exponentielle est déterminée par le coefficient d'absorption,

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{nc} \text{Im}\chi(\omega), \quad (2.15)$$

où n est le coefficient de réfraction du matériau et χ sa susceptibilité. La forme différentielle du théorème de Poynting nous permet donc de relier l'absorption au taux de transition

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dy} &= \frac{du}{dt} \\ -\alpha(\omega)I(y) &= -n_{\text{mol}} \hbar k_{g \rightarrow e} \\ \alpha(\omega) &= \frac{n_{\text{mol}} \hbar k_{g \rightarrow e}}{I(\omega)}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

L'intensité d'une onde monochromatique pouvant s'écrire comme $I = c\mathcal{E}_0^2/2\pi$, on ob-

tient pour l'absorption,

$$\begin{aligned}\alpha(\omega) &= \frac{2\pi n_{mol}}{c\epsilon_0^2} \hbar \omega k_{g \rightarrow e} \\ &= \frac{4\pi^2 n_{mol}}{c} \frac{\omega_{eg}^2}{\omega} |d_{e,g}|^2 \mathcal{D}_{abs}(\omega - \omega_{eg}),\end{aligned}\quad (2.17)$$

où

$$\mathcal{D}_{abs}(\omega - \omega_{eg}) = \sum_{M,N} f(E_{gM}) |\langle \chi_{eN} | \chi_{gM} \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{gM} - E_{eN}). \quad (2.18)$$

La force d'oscillateur associée à une transition entre les états $|\phi_g\rangle$ et $|\phi_e\rangle$ est définie par

$$f_{eg} = \frac{2m\omega_{eg} |\langle \phi_e | z | \phi_g \rangle|^2}{\hbar}. \quad (2.19)$$

Pour la transition $|\phi_g\rangle \rightarrow |\phi_e\rangle$, une partie de l'énergie portée par l'onde électromagnétique est transférée en énergie thermique. Il en résulte un spectre d'absorption comme celui de la molécule de pyrène montré à la Fig. 2.4 pour lequel on distingue clairement les répliques vibroniques associées à l'excitation de certains modes. La forme du spectre est déterminée par le facteur $\mathcal{D}_{abs}(\omega - \omega_{eg})$ de l'Éq. (2.18) qu'on peut réécrire à l'aide de la définition de la fonction delta de Dirac selon

$$\mathcal{D}_{abs}(\omega - \omega_{eg}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{M,N} \int dt f(E_{gM}) |\langle \chi_{eN} | \chi_{gM} \rangle|^2 e^{i(\omega - (E_{eN} - E_{gM})/\hbar)t}. \quad (2.20)$$

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut considérer que les noyaux atomiques évoluent dans un potentiel effectif $U_a(R) = E_a(R) + V_{\text{noy-noy}}$ où $E_a(R)$ est l'énergie associée à H_e . L'hamiltonien nucléaire est alors $H_a = T_{\text{noy}} + U_a(R)$ et $H_a |\chi_{aN}\rangle = E_{aN} |\chi_{aN}\rangle$. En utilisant la représentation en série de la fonction exponentielle, $e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$, on peut réécrire Eq. (2.20) selon

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_{abs}(\omega - \omega_{eg}) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt \sum_{M,N} f(E_{gM}) \langle \chi_{gM} | e^{iH_g t \hbar} e^{-iH_e t \hbar} | \chi_{eN} \rangle \langle \chi_{eN} | \chi_{gM} \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt \sum_M \langle \chi_{gM} | \hat{R}_g e^{iH_g t \hbar} e^{-iH_e t \hbar} | \chi_{gM} \rangle,\end{aligned}\quad (2.21)$$

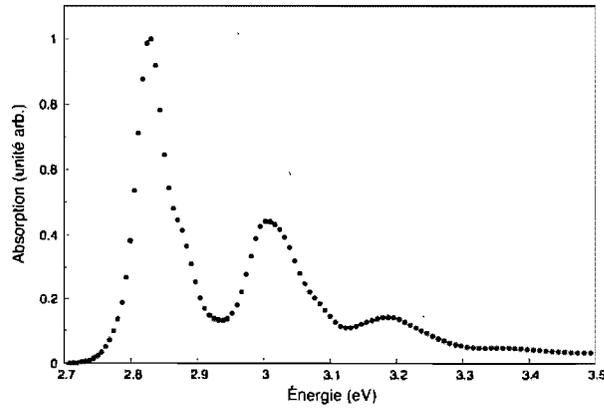


Figure 2.4: Spectre d'absorption d'une molécule de pyrène obtenu par Françoise Provencher.

où la relation de complétude a été utilisée pour passer de la première à la deuxième équation. L'opérateur statistique, \hat{R}_g , est défini par

$$\hat{R}_g = \frac{e^{-H_g/k_B T}}{\text{tr}_{\text{vib}}\{e^{-H_g/k_B T}\}}. \quad (2.22)$$

Pour des déplacements harmoniques, on peut, en suivant le développement de May et Kühn [59], transformer l'hamiltonien dans la base des coordonnées généralisées sans dimension, $g(\xi)$, où ξ réfère à un mode propre, et on obtient

$$\mathcal{D}_{\text{abs}}(\omega - \omega_{eg}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dt e^{i(\omega - \omega_{eg})t - G(0) + G(t)}, \quad (2.23)$$

où la fonction dépendante du temps,

$$G(t) = \sum_{\xi} (g_e(\xi) - g_g(\xi))^2 [(1 + n(\omega_{\xi}))e^{-i\omega_{\xi}t} + n(\omega_{\xi})e^{i\omega_{\xi}t}], \quad (2.24)$$

contient le déplacement dans l'espace des coordonnées généralisées entre les deux surfaces d'énergie potentielle, $(g_e(\xi) - g_g(\xi))^2$. Dans la dernière expression, $n(\omega_{\xi})$ correspond à la distribution de Bose-Einstein de l'occupation du mode normal de fréquence ω_{ξ} . Dans le cas particulier où un seul mode couple à la transition électronique,

$(g_e(\xi) - g_g(\xi))^2$ est le facteur de Huang-Rhys, S , qui se rencontre également sous la forme

$$S = \frac{1}{2} \frac{k(\Delta Q)^2}{\hbar\omega}. \quad (2.25)$$

Ici, k correspond à la constante de rappel du mode de fréquence ω et ΔQ est le déplacement des coordonnées atomiques. Dans le cas limite de température nulle, l'oscillateur harmonique est dans son état fondamental, $|\chi_{gM}\rangle = |\chi_{g0}\rangle$, et $\alpha(\omega)$ prend la forme d'un ensemble de transitions discrètes :

$$\mathcal{D}_{abs}(\omega - \omega_{eg})|_{T=0} = \frac{1}{\hbar} \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{e^{-S} S^N}{N!} \right) \delta(\omega - \omega_{eg} - N\omega_{vib}). \quad (2.26)$$

L'intensité du pic N est pondérée par le facteur

$$I_N = \frac{e^{-S} S^N}{N!}. \quad (2.27)$$

Ce formalisme sera utilisé aux Sections 4.2.2 et 4.3.

2.4 Cristaux moléculaires

Afin de contrer la faible mobilité des films de polymères, il pourrait s'avérer essentiel de se tourner vers les molécules organiques qui s'auto-assemblent pour former des structures cristallines. Cette section a pour but de présenter les mécanismes de transport de charges auxquels il sera fait référence plus tard dans cet ouvrage. La caractéristique fondamentale des cristaux moléculaires est que la cohésion provient d'une interaction van der Waals entre les molécules. Par conséquent, le chevauchement des orbitales moléculaires est limité et, de façon générale, fortement anisotrope. Il n'est pas rare d'observer dans de tels systèmes des mobilités similaires à celle du silicium amorphe. Les mécanismes de transport d'énergie et de charges échappent toutefois à une théorie unifiée qui permettrait de décrire et de prédire le comportement général des cristaux organiques. Néanmoins, la discussion autour des deux cas limites que sont le transport par bandes et le transport par sauts permet une compréhension qualitative des mobilités mesurées.

Ces cas limites sont illustrés à la Fig. 2.5 qui est tirée du livre de M. Pope et C. E. Swenberg [70]. Le transport par bandes est typique des systèmes cristallins pour lesquels les porteurs de charge sont délocalisés et où les vibrations constituent des défauts provoquant la diffusion. À l'inverse, le transport par sauts se fait par l'intermédiaire des vibrations qui fournissent l'énergie nécessaire afin de surmonter la barrière d'énergie qui piège le porteur.

Il a été démontré que le transport dans des transistors à effet de champ de rubrène monocristallin à la température ambiante peut être décrit par un régime par bandes dans lequel les quasiparticules ont une masse effective de l'ordre de la masse de l'électron libre [53]. La structure électronique d'un tel système est bien décrite par le modèle des liaisons fortes [2] qui décrit les interactions à l'aide de l'hamiltonien

$$H_{\text{cristal}} = H_{\text{mol}} + \Delta H_{\text{int}}, \quad (2.28)$$

où

$$\Delta H_{\text{int}} = \sum_{n,m} J_{nm} a_n^\dagger a_m.$$

Ici, H_{mol} est l'hamiltonien d'une molécule isolée et ΔH_{int} est une perturbation associée à la présence des autres molécules dans le réseau. Le paramètre J_{nm} quantifie la grandeur de l'interaction entre les molécules n et m alors que a et a^\dagger sont, respectivement, les opérateurs d'annihilation et de création. En demandant que la solution de cet hamiltonien respecte la condition de Bloch,

$$\psi(r+R) = e^{ik \cdot R} \psi(r),$$

on obtient, pour $\Delta H_{\text{int}} = 0$,

$$\psi_k(r) = \sum_R e^{ik \cdot R} \psi_{\text{mol}}(r-R),$$

où $\psi_{\text{mol}}(r)$ est la solution de H_{mol} . Maintenant, pour ΔH_{int} petit, la solution à H_{cristal} , $\phi(r)$, devrait s'éloigner faiblement de la solution des molécules isolées. On cherche donc

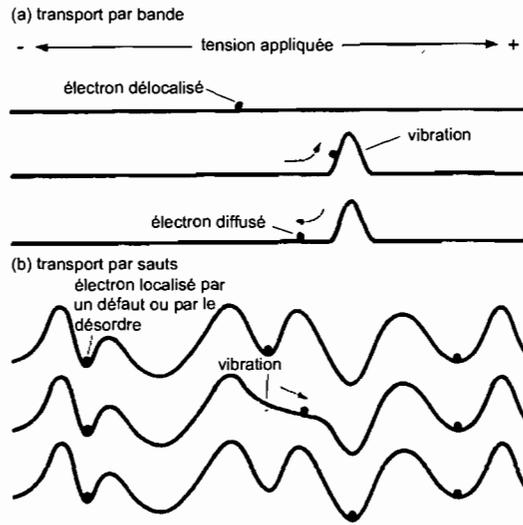


Figure 2.5: (a) Transport par bandes, l'électron est délocalisé sur l'ensemble du réseau et les vibrations agissent comme des défauts. (b) Transport par sauts, l'électron est fortement localisé dans un minimum d'énergie et les vibrations lui fournissent l'énergie nécessaire à son déplacement. Figure tirée de Pope et Swenberg [70]

une solution de la forme

$$\psi_k(r) = \sum_R e^{ik \cdot R} \phi(r - R),$$

où

$$\phi(r) = \sum_n b_n \psi_{\text{mol},n}(r),$$

et les b_n sont des coefficients de combinaison linéaire. En évaluant l'hamiltonien (2.28) pour les premiers voisins seulement, on obtient

$$E(k) = \langle \psi_k | H_{\text{cristal}} | \psi_k \rangle \propto f(E_n) + \alpha J \sum_{\text{voisins}} \gamma(R) e^{ik \cdot R}.$$

La fonction $f(E_n)$ dépend uniquement de l'énergie des orbitales des molécules isolées. Le second terme permet de voir que l'énergie du système dépend du nombre d'onde, k , et de la grandeur de l'interaction intermoléculaire, J . Puisque la vitesse moyenne d'un

électron de Bloch est donnée par

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \propto J,$$

plus l'interaction intermoléculaire est grande, plus l'énergie cinétique des porteurs est grande. Le calcul de la structure de bandes d'un cristal moléculaire est donc de première importance afin d'évaluer l'énergie cinétique gagnée par les électrons qui se délocalisent.

Dans le cas du transport par saut, la mobilité des porteurs peut être décrite par la théorie de Marcus [4, 56]. La Fig. 2.6a illustre les deux surfaces d'énergie potentielle d'une paire de molécules portant une charge sur la première (m) et seconde (n) molécule respectivement. La barrière d'énergie associée au transfert de charge est $\Delta E = \lambda/4$, où λ correspond à l'énergie de réorganisation. Le taux de transfert des charges d'une molécule m à une molécule n , k_{nm} , est alors donné par la relation d'Arrhenius,

$$k_{nm} = \lambda^{-1/2} \exp \left[- \frac{\lambda}{4k_B T} \right].$$

Cette fonction est tracée à la Fig. 2.6b. Ainsi, plus l'énergie de réorganisation pour un transfert de charge est grande, c'est-à-dire plus les minimums d'équilibres Q_1 et Q_2 sont éloignés dans l'espace des configurations et plus la constante de rappel des surfaces est élevée, plus le taux de transfert de charge est bas.

Dans le Chapitre 4 sur mes contributions, nous ferons référence à la largeur des bandes de valence et de conduction ainsi qu'à l'énergie de réorganisation associée à la présence d'une charge sur une molécule afin de décrire qualitativement le régime de transport auquel on peut s'attendre pour des cristaux organiques pour lesquels il n'existe pas de mesure de mobilité.

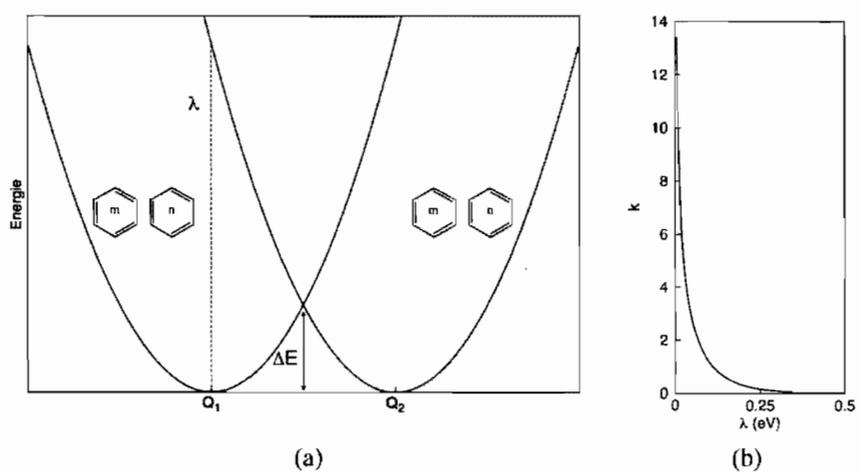


Figure 2.6: (a) Surfaces d'énergie potentielle d'une paire de molécules portant une charge sur la première (m) et seconde (n) molécule respectivement. La barrière d'énergie associée au transfert de charge est ΔE et λ correspond à l'énergie de réorganisation. (b) Fonction d'Arrhenius du taux de transfert de charge, k , en fonction de l'énergie de réorganisation λ .

CHAPITRE 3

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

3.1.1 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn

Cette section a été composée en consultant les références [20, 34, 58, 66].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue un changement de paradigme dans un problème de résolution de l'équation de Schrödinger à N-corps. Ce faisant, nous pouvons aborder des problèmes complexes à partir de principes premiers. Les fondements de la DFT reposent sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn :

1. *Le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ dans lequel évolue un système de particules en interaction est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité $n_0(r)$ des particules dans l'état fondamental.*
2. *On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie, $E[n]$, en fonction de la densité, $n(\mathbf{r})$, qui soit valide pour tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$. Pour un potentiel externe donné, l'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle est la densité de l'état fondamental du système.*

Soit T , l'énergie cinétique, U_{ee} , le potentiel coulombien d'interaction électron-électron, et V_{ext} , un potentiel externe qui comprend l'interaction avec les ions du système. L'équation de Schrödinger décrivant un système de N électrons est

$$\hat{H}\Psi_k(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N) = E_k\Psi_k(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N), \quad (3.1)$$

où

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (3.2)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(r_i). \quad (3.3)$$

Nous utilisons ici et pour le reste du développement la convention que $\hbar = e^2 = m = 1$. Afin d'alléger le texte, il ne sera pas fait mention explicitement du spin des électrons. Tout le formalisme développé s'exprime cependant en fonction d'une densité de spin *up*, n_{\uparrow} , et de spin *down*, n_{\downarrow} .

L'équation de Schrödinger s'exprime sous la forme du problème fondamental du calcul variationnel selon

$$\delta \langle H \rangle = \delta \left\{ \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right\} = 0, \quad (3.4)$$

c'est-à-dire trouver un extremum à $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ tout en respectant la contrainte $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. On peut dès lors obtenir une valeur approchée de E_0 :

$$\min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E \geq E_0. \quad (3.5)$$

L'approche variationnelle de Levy et Lieb consiste, dans un premier temps, à minimiser l'énergie parmi la classe des fonctions d'onde Ψ qui donnent la densité $n(r)$:

$$\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Psi \rangle + \int d^3r V_{\text{ext}}(r)n(r). \quad (3.6)$$

On définit la fonctionnelle universelle, au sens où cette fonctionnelle est indépendante du système, par

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Psi \rangle = \langle \Psi_n^{\text{min}} | \hat{T} + \hat{U}_{ee} | \Psi_n^{\text{min}} \rangle, \quad (3.7)$$

où Ψ_n^{min} est la fonction d'onde qui minimise $\langle \hat{T} + \hat{U}_{ee} \rangle$ pour une densité n donnée. La densité de l'état fondamental est obtenue en minimisant pour toutes les densités à N

électrons,

$$\begin{aligned} E &= \min_n \{E_{\text{HK}}[n]\} \\ &= \min_n \left\{ F[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r)n(r) \right\}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

et en respectant la contrainte

$$\int d^3r n(r) = N. \quad (3.9)$$

La méthode des multiplicateurs de Lagrange permet de prendre en compte explicitement cette condition. Soit une fonction f qui dépend de n fonctions $y_i(x)$ ($i = 1, \dots, n$) et de leur dérivée $y'_i(x)$. S'il existe k contraintes telles que $f_\alpha(x_1, \dots, x_N) = 0$, ($\alpha = 1, \dots, k$), alors le principe variationnel généralisé qui permet de tenir compte des contraintes s'écrit :

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \left(f + \sum_{\alpha=1}^k \lambda_\alpha f_\alpha \right) dt = 0, \quad (3.10)$$

où les λ_α sont les multiplicateurs de Lagrange choisis de façon à ce que l'équation d'Euler généralisée ne comporte que les $(n-k)$ termes indépendants. Ainsi, on peut écrire Eq. (3.8), tout en prenant en compte la contrainte (3.9), en introduisant un multiplicateur de Lagrange, μ , selon

$$\delta \left\{ F[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r)n(r) - \mu \int d^3r n(r) \right\} = 0. \quad (3.11)$$

On obtient ainsi l'équation d'Euler-Lagrange

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n(r)} + V_{\text{ext}}(r) = \mu. \quad (3.12)$$

Il s'avère que l'on peut associer au multiplicateur de Lagrange μ la notion de potentiel chimique comme il le sera démontré plus bas.

Les théorèmes d'Hohenberg et Kohn ne font donc que reformuler le problème sur de nouvelles bases qui, à priori, ne sont pas plus simples : on ne connaît pas la fonctionnelle

universelle de la densité.

3.1.2 Formalisme de Kohn et Sham

Le formalisme de Kohn et Sham rend la théorie de la fonctionnelle de la densité praticable en faisant l'assertion qu'il existe un système de particules indépendantes évoluant dans un potentiel effectif, $V_{\text{KS}}(r)$, dont la densité, $n_{\text{KS}}(r)$, correspond à la densité $n_0(r)$ du problème à N-corps. En supposant qu'un tel potentiel effectif existe¹, le formalisme de Kohn-Sham est exact.

Pour ces particules indépendantes, l'hamiltonien (Eq. 3.2) ne possède pas de terme d'interaction électron-électron, \hat{U}_{ee} , et Eq. (3.7) devient

$$\begin{aligned} F[n] = T_{\text{KS}}[n] &= \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Phi_n^{\text{KS}} | \hat{T} | \Phi_n^{\text{KS}} \rangle, \end{aligned} \quad (3.13)$$

où Φ_n^{KS} est la fonction d'onde qui minimise $\langle \hat{T} \rangle$ pour une densité n donnée. L'équation d'Euler-Lagrange (Eq. (3.12)) s'exprime alors

$$\frac{\delta T_{\text{KS}}}{\delta n(r)} + V_{\text{KS}}(r) = \mu. \quad (3.14)$$

La densité qui minimise la fonctionnelle de Kohn-Sham devant être équivalente à celle du système à N-corps, on définit une fonctionnelle d'échange-corrélation, $E_{\text{xc}}[n]$, telle que

$$F[n] = T_{\text{KS}}[n] + U_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{xc}}[n]. \quad (3.15)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation est inconnue et la valeur des résultats obtenus avec ce formalisme dépendra de l'approximation qu'on en fait. Toutefois, en traitant explicitement l'énergie cinétique des particules indépendantes ainsi que le potentiel de Hartree qui agit à longue distance, le terme d'échange-corrélation pourra être décrit par

¹Il n'est pas démontré qu'un tel potentiel existe, la théorie de Kohn-Sham le tient pour acquis. C'est le problème de *v-representability*.

une fonctionnelle de la densité essentiellement locale.

Les équations (3.12) et (3.14) sont alors vérifiées pour

$$V_{\text{KS}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + \frac{\delta U_{\text{Hartree}}[n]}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(r)}. \quad (3.16)$$

Nous avons donc obtenu un potentiel effectif pour des particules indépendantes. L'approche variationnelle conduit alors à des équations aux valeurs propres

$$(H_{\text{KS}} - \varepsilon_i)\Phi_i^{\text{KS}}(r) = 0, \quad (3.17)$$

où les ε_i sont les valeurs propres associées à l'hamiltonien effectif

$$H_{\text{KS}}(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}(r). \quad (3.18)$$

Le formalisme de Kohn-Sham permet d'obtenir l'état fondamental de systèmes complexes par auto-cohérence : à partir d'une densité d'essai, on calcule le potentiel effectif, $V_{\text{KS}}(r)$, qui permettra de déterminer un ensemble d'orbitales en résolvant Eq. (3.17). Une nouvelle densité peut alors être calculée. Le calcul est considéré convergé lorsqu'un certain critère est atteint. Avec les équations (3.8) et (3.15), si n_0 est la densité qui minimise $F[n]$, on peut écrire l'énergie totale comme

$$\begin{aligned} E &= F[n_0] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r)n_0(r) \\ &= T_{\text{KS}}[n_0] + U_{\text{Hartree}}[n_0] + E_{\text{xc}}[n_0] + \int d^3r V_{\text{ext}}(r)n_0(r). \end{aligned} \quad (3.19)$$

On utilise maintenant Eq. (3.16) afin d'exprimer le potentiel externe en fonction du potentiel effectif, du potentiel d'Hartree et du potentiel d'échange corrélation selon

$$\begin{aligned} \int d^3r V_{\text{ext}}(r)n(r) &= \int d^3r \left(V_{\text{KS}}(r) - \frac{\delta U_{\text{Hartree}}[n]}{\delta n(r)} - \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n(r)} \right) n(r) \\ &= V_{\text{KS}}[n] - \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} - \int d^3r V_{\text{xc}}(r)n(r), \end{aligned} \quad (3.20)$$

où on a la définition du potentiel d'Hartree

$$U_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}. \quad (3.21)$$

Ainsi, Eq. (3.19) se réécrit

$$\begin{aligned} E &= T_{\text{KS}}[n_0] + V_{\text{KS}}[n_0] - \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n_0(r)n_0(r')}{|r-r'|} \\ &\quad - \int d^3r V_{\text{xc}}(r)n_0(r) + E_{\text{xc}}[n_0] \\ &= \langle \Phi_{n_0}^{\text{KS}} | \hat{H}_{\text{KS}} | \Phi_{n_0}^{\text{KS}} \rangle - U_{\text{Hartree}}[n_0] - \int d^3r V_{\text{xc}}(r)n_0(r) + E_{\text{xc}}[n_0] \\ &= \sum_i^N \varepsilon_i - U_{\text{Hartree}}[n_0] - \int d^3r V_{\text{xc}}(r)n_0(r) + E_{\text{xc}}[n_0]. \end{aligned} \quad (3.22)$$

On voit donc que la somme des valeurs propres de Kohn-Sham ne correspond pas à l'énergie totale du système, ce qui fait ressortir, une fois de plus, le caractère non physique de ces particules. On doit notamment retirer un terme de Hartree qui est compté en double.

3.1.3 Énergie d'échange et corrélation

L'énergie d'échange-corrélation, introduite de façon à ce que le potentiel effectif de Kohn-Sham donne la densité n_0 de l'état fondamental, s'exprime comme la somme d'un terme d'échange et d'un terme de corrélation selon

$$E_{\text{xc}}[n] = E_{\text{x}}[n] + E_{\text{c}}[n]. \quad (3.23)$$

L'énergie d'échange,

$$\begin{aligned} E_{\text{x}}[n] &= \langle \Phi_n^{\text{KS}} | \hat{U}_{\text{ee}} | \Phi_n^{\text{KS}} \rangle - U_{\text{Hartree}}[n] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{jk} \int d^3r d^3r' \frac{\Phi_j^{\text{KS}*}(r)\Phi_k^{\text{KS}*}(r')\Phi_j^{\text{KS}}(r')\Phi_k^{\text{KS}}(r)}{|r-r'|}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Dans le cas où Φ_n^{KS} serait un déterminant de Slater, $E_x[n]$ correspondrait à l'intégrale de Fock pour des orbitales de Kohn-Sham. Le terme de corrélation, lui, inclut tout ce qui ne l'a pas encore été,

$$\begin{aligned} E_c[n] &= F[n] - \{T_{\text{KS}}[n] + U_{\text{Hartree}}[n] + E_x[n]\} \\ &= \langle \Psi_n^{\text{min}} | \hat{T} + \hat{U}_{\text{ee}} | \Psi_n^{\text{min}} \rangle - \langle \Phi_n^{\text{KS}} | \hat{T} + \hat{U}_{\text{ee}} | \Phi_n^{\text{KS}} \rangle. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Le premier terme du membre de droite correspond à la définition que nous avons faite de la fonctionnelle universelle (Eq. (3.7)) alors que le second terme est obtenu à partir de l'Eq. (3.24). Puisque Ψ_n^{min} est la fonction d'onde qui minimise $\langle \hat{T} + \hat{U}_{\text{ee}} \rangle$ (voir Eq. (3.7)), on a

$$E_c[n] \leq 0. \quad (3.26)$$

De plus, on peut réécrire l'équation (3.25) comme :

$$\begin{aligned} E_c[n] &= \left(\langle \Psi_n^{\text{min}} | \hat{T} | \Psi_n^{\text{min}} \rangle - \langle \Phi_n^{\text{KS}} | \hat{T} | \Phi_n^{\text{KS}} \rangle \right) \\ &\quad + \left(\langle \Psi_n^{\text{min}} | \hat{U}_{\text{ee}} | \Psi_n^{\text{min}} \rangle - \langle \Phi_n^{\text{KS}} | \hat{U}_{\text{ee}} | \Phi_n^{\text{KS}} \rangle \right). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Puisque Φ_n^{KS} est la fonction d'onde qui minimise $\langle \hat{T} \rangle$ (voir Eq. (3.13)), le premier terme entre parenthèses, un terme cinétique, est positif. L'énergie d'échange étant négative (Eq. (3.26)), le terme contenu dans la seconde parenthèse, un terme d'énergie potentielle, doit être négatif et de norme supérieure au premier terme. Ainsi, le terme de corrélation abaisse l'énergie coulombienne sous sa valeur obtenue par Hartree-Fock en séparant les charges de spin opposés, au prix d'une augmentation de l'énergie cinétique des électrons indépendants. L'effet général est de diminuer l'énergie du système.

La discussion précédente permet d'obtenir une intuition sur la nature de l'énergie d'échange-corrélation mais ne développe pas un formalisme permettant de poser les approximations à la fonctionnelle. Une façon alternative de comprendre l'origine du terme d'échange-corrélation consiste à corréler la présence d'un électron en r à la présence d'un trou (ou absence d'électron) en r' . Pour ce faire, on définit deux types de matrices

réduites de la densité :

$$\rho_1(r', r) \equiv N \int d^3 r_2 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(r', r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N), \quad (3.28)$$

$$\rho_2(r', r) \equiv N(N-1) \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N |\Psi(r', r, \dots, r_N)|^2. \quad (3.29)$$

On note que $\rho_1(r', r)$ se ramène à la densité $n(r)$ pour $r = r'$ et que

$$\langle \hat{T} \rangle = -\frac{1}{2} \int d^3 r \frac{\partial}{\partial r} \cdot \frac{\partial}{\partial r'} \rho_1(r', r) \Big|_{r=r'}, \quad (3.30)$$

De même,

$$\langle \hat{U}_{ee} \rangle = \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{\rho_2(r', r)}{|r-r'|}. \quad (3.31)$$

La quantité $\rho_2(r', r) d^3 r' d^3 r$ représente la probabilité de trouver un électron dans un élément de volume $d^3 r'$ autour de r' ainsi qu'un électron à l'intérieur d'un élément de volume $d^3 r$ autour de r , c'est-à-dire le produit de la probabilité de mesurer un électron en $rd^3 r$ et de la probabilité conditionnelle de mesurer un électron en $r'd^3 r'$, sachant qu'un électron se trouve en $rd^3 r$. Ainsi,

$$\rho_2(r', r) = n(r)n_2(r, r'), \quad (3.32)$$

où $n_2(r, r')$ représente la densité d'électrons en (r') , sachant qu'un électron se trouve en r . Avec cette définition,

$$\int d^3 r' n_2(r, r') = N - 1. \quad (3.33)$$

Soit $\Psi_n^{\min, \lambda}$, une fonction d'onde normalisée et antisymétrique de densité $n(r)$ qui minimise $\hat{T} + \lambda \hat{U}_{ee}$, où λ est une constante de couplage telle que $0 \leq \lambda \leq 1$. Pour $\lambda = 1$, $\Psi_n^{\min, \lambda} = \Psi_n^{\min}$, la fonction d'onde qui minimise la partie universelle de l'hamiltonien à N -corps (Eq. (3.7)). Pour $\lambda = 0$, $\Psi_n^{\min, \lambda} = \Phi_n^{\text{KS}}$, la fonction d'onde qui minimise la partie universelle de l'hamiltonien de Kohn-Sham (Eq. (3.13)). On assume que la variation de

λ se fait de façon adiabatique.

Avec cette définition de $\Psi_n^{\text{min},\lambda}$, on peut réécrire Eq.(3.23), avec les expressions (3.24) et (3.25) pour $E_x[n]$ et $E_c[n]$ respectivement, en fonction de λ selon

$$\begin{aligned} E_{\text{xc}}[n] &= \langle \Psi_n^{\text{min},\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{U}_{\text{ee}} | \Psi_n^{\text{min},\lambda} \rangle \Big|_{\lambda=1} \\ &\quad - \langle \Psi_n^{\text{min},\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{U}_{\text{ee}} | \Psi_n^{\text{min},\lambda} \rangle \Big|_{\lambda=0} - U_{\text{Hartree}}[n], \\ &= \int_0^1 d\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_n^{\text{min},\lambda} | \hat{T} + \lambda \hat{U}_{\text{ee}} | \Psi_n^{\text{min},\lambda} \rangle - U_{\text{Hartree}}[n]. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Pour un hamiltonien \hat{H}_λ qui dépend d'un paramètre λ , si on définit $E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$, le théorème de Hellmann-Feynman stipule que

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (3.35)$$

On peut donc réexprimer Eq. (3.34) pour la fonctionnelle d'échange-corrélation

$$\begin{aligned} E_{\text{xc}}[n] &= \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_n^{\text{min},\lambda} | \hat{U}_{\text{ee}} | \Psi_n^{\text{min},\lambda} \rangle - U_{\text{Hartree}}[n] \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \left[\int_0^1 d\lambda \frac{n(r)n_2(r,r')}{|r-r'|} - U[n] \right], \end{aligned} \quad (3.36)$$

où la dernière égalité a été obtenue grâce aux Eq. (3.31) et Eq. (3.32). Étant donné que $n_2(r',r)$ est, par définition, la densité d'électrons en r' corrélée à la présence d'un électron en r , on peut exprimer, pour la fonction d'onde $\Psi_n^{\text{min},\lambda}$, cette densité comme

$$n_2(r',r) = n(r') + n_{\text{xc}}^\lambda(r,r'), \quad (3.37)$$

où $n_{\text{xc}}^\lambda(r,r')$ est la densité de trous d'échange-corrélation en r' , étant donné un électron en r . Eq. (3.9) et Eq. (3.33) impliquent que

$$\int d^3r' n_{\text{xc}}^\lambda(r,r') = -1, \quad (3.38)$$

c'est-à-dire que si un électron est présent en r , il doit être absent du reste du système.

Avec cette définition de $n_{xc}^\lambda(r, r')$ on peut réécrire la fonctionnelle d'échange-corrélation (Eq. (3.36)) comme

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(r)\bar{n}_{xc}(r, r')}{|r-r'|}, \quad (3.39)$$

où

$$\bar{n}_{xc}(r, r') = \int_0^1 d\lambda n_{xc}^\lambda(r, r'). \quad (3.40)$$

Ainsi, on peut comprendre l'énergie d'échange-corrélation comme une interaction électrostatique entre la densité d'électrons $n(r)$ et une densité de trous $\bar{n}_{xc}(r, r')$. La présence de trous a trois origines : la correction de l'interaction d'une charge avec elle-même, le principe d'exclusion de Pauli ainsi que l'interaction coulombienne. Les deux premiers cas, qui sont présents même pour $\lambda = 0$, sont pris en compte par le terme d'échange alors que le dernier est responsable de l'énergie de corrélation et survient seulement pour $\lambda \neq 0$.

3.1.4 Signification des états et des valeurs propres de Kohn-Sham

Comme il a été mentionné précédemment, les orbitales de Kohn-Sham n'ont, à priori, aucun sens physique. Dans le formalisme d'Hartree-Fock, le théorème de Koopmann stipule que la i^{ieme} valeur propre de l'Hamiltonien correspond à l'énergie nécessaire pour retirer un électron dans cette orbitale sans perturber le reste du système. Dans le formalisme de Kohn-Sham de la DFT, c'est le théorème de Janak [47] qui donne un sens aux valeurs propres, soit que la i^{ieme} est égale à la dérivée de l'énergie totale par rapport au taux d'occupation de cette orbitale,

$$\frac{\partial \bar{E}}{\partial \gamma_i} = \varepsilon_i. \quad (3.41)$$

Ici, \tilde{E} est une généralisation de l'énergie totale de Kohn-Sham (Eq. (3.22)) pour des occupations partielles. Les occupations partielles sont définies par

$$\rho(r) = \sum_i \gamma_i |\Phi_i^{\text{KS}}(r)|^2, \quad (3.42)$$

où $0 \leq \gamma_i \leq 1$ et i peut prendre n'importe quelle valeur. Ceci contraste avec la définition de Kohn-Sham pour laquelle la somme est limitée aux N valeurs propres de plus basse énergie

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i^{\text{KS}}(r)|^2. \quad (3.43)$$

Avec $E[n] = (T[n] + U_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{xc}}[n])$, et pour $T[n] = \sum_i \gamma_i t_i$, où

$$t_i = -\frac{1}{2} \int d^3r \Phi_i^{\text{KS}*} \nabla^2 \Phi_i^{\text{KS}} \quad (3.44)$$

$$= \varepsilon_i - \int d^3r \Phi_i^{\text{KS}*} (U_{\text{Hartree}}(r) + V_{\text{xc}}(r)) \Phi_i^{\text{KS}}, \quad (3.45)$$

on peut faire varier l'énergie totale du système d'électrons indépendants en fonction du taux d'occupation selon

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \gamma_i} &= t_i + \sum_j \gamma_j \frac{\partial t_j}{\partial \gamma_i} \\ &+ \int d^3r (U_{\text{Hartree}}(r) + V_{\text{xc}}(r)) \left(|\Phi_i^{\text{KS}}|^2 + \sum_j \gamma_j \frac{\partial |\Phi_j^{\text{KS}}|^2}{\partial \gamma_i} \right). \end{aligned} \quad (3.46)$$

En remplaçant Eq. (3.45) dans Eq. (3.46) pour t_i et en prenant la dérivée partielle de t_i par rapport à l'occupation avec l'équation (3.44), on obtient

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \gamma_i} &= \varepsilon_i + \sum_j \gamma_j \left(\int d^3 r \frac{\partial \Phi_j^{\text{KS}*}}{\partial \gamma_i} (-\nabla^2 + U_{\text{Hartree}} + V_{\text{xc}}) \Phi_j^{\text{KS}} + \text{c.c.} \right) \\
&= \varepsilon_i + \sum_j \gamma_j \varepsilon_j \frac{\partial}{\partial \gamma_i} \int d^3 r |\Phi_j^{\text{KS}}|^2.
\end{aligned} \tag{3.47}$$

Mais le deuxième terme du membre de droite est nul puisque $\int d^3 r |\Phi_j^{\text{KS}}|^2 = N$, le nombre de particules. On obtient ainsi l'expression du théorème de Janak,

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \gamma_i} = \varepsilon_i. \tag{3.48}$$

Dans le cas où la variation de l'occupation se fait dans la dernière orbitale occupée, Eq. (3.11) correspond, par définition, au potentiel chimique et on peut lui associer l'énergie de la dernière orbitale occupée de Kohn-Sham. Des travaux récents tendent cependant à attribuer aux valeurs propres de Kohn-Sham une signification beaucoup plus profonde. En effet, Chong *et al.* [23] ont montré que les valeurs propres de Kohn-Sham représentent une bonne approximation à l'énergie nécessaire pour retirer un électron quand on laisse au système la possibilité de relaxer.

3.1.5 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (LDA) [39], toute composante $G[n]$ de l'énergie s'exprime comme une intégrale sur l'espace de l'énergie par particule, $g(n(r))$,

$$G^{\text{LDA}}[n] = \int d^3 r n(r) g(n(r)). \tag{3.49}$$

Pour un système de particules indépendantes, l'énergie cinétique moyenne par particule, $t(r)$, correspond à l'énergie de Thomas-Fermi,

$$t(n(r)) = \frac{1}{2} k_F^2 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n(r)^{2/3}. \tag{3.50}$$

L'énergie d'échange-corrélation, quant à elle, est prise comme étant celle d'un gaz libre d'électrons. La partie échange est calculée exactement,

$$E_x(n(r)) = -\frac{3 k_F}{4 \pi}. \quad (3.51)$$

En ce qui concerne la partie corrélation, elle est exprimée à partir des cas limites d'un liquide d'électrons à haute et basse densités,

$$E_c(n(r)) = -2c_0(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2c_0(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right], \quad (3.52)$$

où les paramètres $\alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3,$ et β_4 ont été déterminés par des calculs Monte Carlo quantiques (QMC) et r_s correspond au rayon d'une sphère dont le volume est égal au volume par électron. Cette fonctionnelle apparaissait déjà dans les travaux de Kohn et Sham et son utilisation demeure très répandue dans le domaine de la physique de la matière condensée. L'approximation du gradient généralisé (GGA) est une extension de la LDA qui prend en compte le gradient de densité. Les fonctionnelles issues de cette approximation améliorent de façon substantielle la description des états inoccupés ainsi que les paramètres internes de certains matériaux. En particulier, la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [65] jouit d'une grande popularité. Dans le contexte particulier des travaux qui sont présentés dans ce mémoire, la fonctionnelle Becke, trois-paramètres, Lee-Yang-Parr (B3LYP) [6, 52] a été utilisée. Cette fonctionnelle est construite à partir des GGA Becke 88 et LYP, mais son caractère le plus fondamental réside dans le fait qu'elle contient explicitement 20% d'échange Hartree-Fock.

3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

Cette section a été composée en consultant les références [57, 58, 63]. Comme nous l'avons présenté à la section précédente, les valeurs propres de Kohn-Sham n'ont pas de sens physique ; une exception notable étant la dernière orbitale occupée dont l'énergie correspond au potentiel chimique. La différence d'énergie entre un état inoccupé et un état occupé ne peut donc pas, de façon rigoureuse, être attribuée à une énergie d'exci-

tation électronique. Dans la formulation du théorème de Hohenberg-Kohn, le potentiel externe dans lequel évoluent les électrons, $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, est un potentiel statique : on cherche à déterminer l'état fondamental du système. Cette limitation est contraignante lorsque l'on s'intéresse, comme c'est le cas ici, aux propriétés optiques des matériaux.

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps est une extension de la DFT pour des potentiels externes qui possèdent une dépendance temporelle. Elle repose sur le théorème de Runge-Gross [74], une généralisation du théorème de Hohenberg-Kohn.

Soient $n(\mathbf{r},t)$, la densité obtenue pour le potentiel $V_{\text{ext}}(\mathbf{r},t)$, et $n'(\mathbf{r},t)$, la densité obtenue pour le potentiel $V'_{\text{ext}}(\mathbf{r},t)$. Alors $n(\mathbf{r},t) = n'(\mathbf{r},t)$ si et seulement si il existe une fonction dépendante du temps, $c(t)$, telle que $V_{\text{ext}}(\mathbf{r},t) = V'_{\text{ext}}(\mathbf{r},t) + c(t)$.

Afin de rendre ce formalisme praticable, on utilisera ici aussi l'approche de Kohn-Sham qui remplace le système à N -particules en interaction par un problème de particules indépendantes évoluant dans un potentiel effectif, $V_{\text{KS}}(r,t)$. Le potentiel effectif est choisi de façon à ce que la densité $n_{\text{KS}}(r,t)$ des particules indépendantes soit égale à la densité $n_0(r,t)$ du problème à N -corps. Notons que, l'énergie totale n'étant pas conservée pour un potentiel dépendant du temps, il n'existe pas de principe variationnel de l'énergie comme celui énoncé à l'Eq. (3.4). On définit plutôt la fonctionnelle de l'action,

$$\mathcal{A}[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle, \quad (3.53)$$

dont le point stationnaire correspond à la solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

Puisque l'équation de Schrödinger dépendante du temps est une équation différentielle du premier ordre, il est nécessaire de connaître les conditions initiales pour la résoudre. Au temps $t = t_0$, le système se trouve dans un état initial bien déterminé et décrit par les orbitales de Kohn-Sham. Par conséquent, un calcul des excitations dans le formalisme TDDFT est mené après une optimisation de la structure et l'obtention des orbitales électroniques grâce à un calcul DFT.

Une importante approximation peut être faite lorsque le potentiel externe dépendant du temps est faible, comme c'est le cas, par exemple, pour l'absorption de la lumière par une molécule. Plutôt que de résoudre l'équation de Kohn-Sham de façon auto-cohérente, on peut alors utiliser la théorie des perturbations. Soit $n^{(0)}(\mathbf{r})$, la densité de l'état fondamental du système soumis à un potentiel externe $V^{(0)} = V^{(0)}(\mathbf{r})$. Pour $t < t_0$, $V_{ext}(\mathbf{r}, t) = V^{(0)}$. À $t = t_0$, on applique le potentiel $V^{(1)} = V^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ de sorte que $V_{ext}(\mathbf{r}, t) = V^{(0)} + V^{(1)}$. On peut alors faire l'expansion de la densité en fonction des puissances de $V^{(1)}$ selon

$$n(\mathbf{r}, t) = n^{(0)}(\mathbf{r}) + n^{(1)}(\mathbf{r}, t) + n^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (3.54)$$

Au premier ordre, $n(\mathbf{r}, t) = n^{(0)}(\mathbf{r}) + n^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ et, dans l'espace des fréquences,

$$n^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3 r' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V^{(1)}(\mathbf{r}', \omega). \quad (3.55)$$

Puisque la densité des particules indépendantes de Kohn-Sham est la même que la densité électronique du système, on peut écrire

$$n^{(1)}(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3 r' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V_{KS}^{(1)}(\mathbf{r}', \omega). \quad (3.56)$$

La fonction de réponse linéaire ,

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\delta n}{\delta V_{ext}} = \frac{\delta n}{\delta V^{(1)}} = \frac{\delta n}{\delta V_{KS}} \frac{\delta V_{KS}}{\delta V^{(1)}} \\ &= \chi_{KS}^0 \left[\frac{\delta}{\delta V^{(1)}} (V^{(0)} + U_{Hartree} + E_{xc} + V^{(1)}) \right] \\ &= \chi_{KS}^0 \left[1 + \frac{\delta(U_{Hartree} + E_{xc})}{\delta V^{(1)}} \right] \\ &= \chi_{KS}^0 \left[1 + \frac{\delta(U_{Hartree} + E_{xc})}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta V^{(1)}} \right] \\ &= \chi_{KS}^0 [1 + K\chi]. \end{aligned} \quad (3.57)$$

En isolant χ , on obtient,

$$\chi = \chi_{KS}^0 [1 - \chi_{KS}^0 K]^{-1}, \quad (3.58)$$

où

$$\begin{aligned} K &= \frac{\delta(U_{Hartree} + E_{xc})}{\delta n(r', t')} \\ &= \frac{1}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{xc}(r, t)}{\delta n(r', t')} \\ &= \frac{1}{|r - r'|} + f_{xc}(r, t, r', t'). \end{aligned} \quad (3.59)$$

La fonction $f_{xc}(r, t, r', t')$ est le noyau d'échange-corrélation dépendant du temps.

Par des manipulations algébriques, on peut montrer que la solution s'exprime sous la forme d'un problème aux valeurs propres,

$$\sum_{j'k'} [\delta_{jj'} \delta_{kk'} (\epsilon_{j'} \epsilon_{k'}) + M_{jk, j'k'}(\omega)] \beta_{j'k'} = \omega \beta_{jk} \quad (3.60)$$

où

$$\begin{aligned} M_{jk, j'k'}(\omega) &= (f_{k'} - f_{j'}) \int d^3r d^3r' \Phi_j^{KS*}(r) \Phi_k^{KS}(r) \Phi_{j'}^{KS}(r') \Phi_{k'}^{KS*}(r') \\ &\quad \times \left[\frac{1}{|r - r'|} + f_{xc}(r, r', \omega) \right] \end{aligned} \quad (3.61)$$

Ainsi, les vecteurs propres associés aux énergies d'excitation obtenues par le formalisme de la TDDFT sont donnés par des combinaisons linéaires des orbitales de Kohn-Sham.

3.3 Logiciels et ensembles de base

Dans le cadre des travaux présentés dans ce mémoire, deux logiciels ont été utilisés pour faire les calculs de structure électronique : ABINIT [43] et Gaussian [38]. Le code ABINIT utilise une base d'ondes planes pour le calcul des fonctions d'onde qui le rend particulièrement efficace pour les calculs périodiques. Les structures cristallines ont donc été étudiées à l'aide de la version 4.6.5 ou 5.5.2 d'ABINIT.

Le logiciel Gaussian possède l'avantage d'avoir implémenté la fonctionnelle hybride B3LYP qui a été développée pour reproduire aussi efficacement que possible des paramètres expérimentaux de molécules organiques. Ainsi, tous les calculs de molécules et de polymères ont été menés avec Gaussian et la fonctionnelle B3LYP. La base utilisée par Gaussian est une base d'orbitales moléculaires représentées par des gaussiennes. De façon générale, une orbitale est décrite par N fonctions de base, $\phi_{nl}(r)$, chacune formée par une combinaison linéaire de K gaussiennes primitives, $g_l(\alpha_{n,k}r)$. Ainsi,

$$\psi_{nl}(r) = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu,nl} \phi_{\mu,nl}(r),$$

et

$$\phi_{nl}(r) = \sum_{k=1}^K d_{nl,k} e^{-\alpha_{n,k} r^2}.$$

En particulier, tous les résultats présentés ici ont été obtenus avec la base 6-311G(d) [51]. Cette notation signifie que les orbitales de cœur sont décrites par une fonction constituée de six gaussiennes, alors que les orbitales de valence sont décrites par trois fonctions comptant respectivement trois, une et une gaussiennes. De plus, le symbole (d) signifie qu'une fonction est ajoutée afin de mieux décrire la polarisation des orbitales. Cette fonction consiste en cinq gaussiennes de symétrie d pour les atomes de la seconde rangée du tableau périodique et en sept gaussiennes de symétrie f pour les atomes de la troisième rangée. Les quatre fonctions de base de l'atome de carbone sont représentées à la Fig. 3.3.

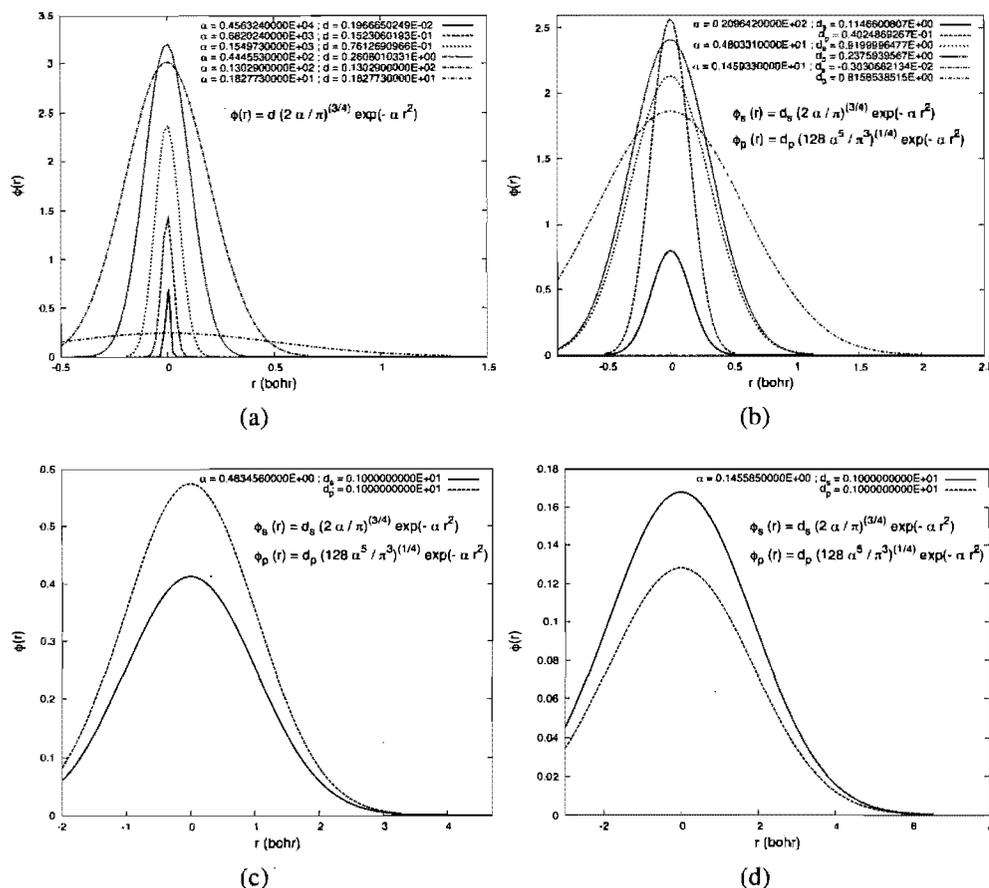


Figure 3.1: Les gaussiennes qui constituent les fonctions de base de l'atome de carbone dans la base 6-311G. (a) Les orbitales de cœur (1s) sont représentées par six gaussiennes. Les orbitales de valence hybridées (2sp) sont décrites par trois fonctions de base contenant chacune (b) trois gaussiennes (c) une gaussienne (d) une gaussienne.

CHAPITRE 4

MES CONTRIBUTIONS

4.1 Copolymères

L'article présenté dans cette section a été soumis à la revue *Applied Physics Letters* en janvier 2009. J'en ai également exposé les résultats lors du *March Meeting 2008* de l'*American Physical Society*, tenu du 10 au 14 mars 2008 à New Orleans, en Louisiane.

4.1.1 Mise en contexte

Mes premiers travaux ont porté sur l'étude des propriétés électroniques de polymères de polyfluorène ponté obtenus par substitution atomique. J'en ai présenté les résultats lors de la *Canadian Semiconductor Technology Conference*, tenue à Montréal du 14 au 17 août 2007. Le polyfluorène est un polymère bien connu dans le domaine de l'électronique organique pour ses propriétés électroluminescentes. En 1991, Scherf *et al.* [76] ont démontré un procédé particulièrement efficace afin de souder deux à deux les anneaux de phényle dans un polymère de *p*-phényle (PPP), voir Fig. 4.1a. De façon générale, les interactions électrostatiques entre des atomes voisins sur deux unités distinctes de la chaîne polymérique ont pour effet d'induire une torsion entre les unités phényles. Le chevauchement des orbitales π est alors diminué et les propriétés électroniques du polymère sont amoindries. En pontant les unités entre elles, le polymère est cependant contraint d'adopter une structure plane rigide. Par l'entremise de l'interaction entre les orbitales π , les électrons sont délocalisés sur la structure du polymère et la largeur de la bande interdite s'en trouve diminuée comme en témoigne le décalage bathochromique du maximum d'absorption de 264 nm à 438 nm lorsque le poly(*p*-phényle) est ponté [76].

Une autre conséquence de la délocalisation des orbitales π devrait être une diminution de la masse effective des porteurs et donc une augmentation de la mobilité. D'ailleurs, Prins *et al.* [71] ont démontré la dépendance des propriétés de transport sur la longueur de conjugaison du polymère et ont déduit que la mobilité des trous dans

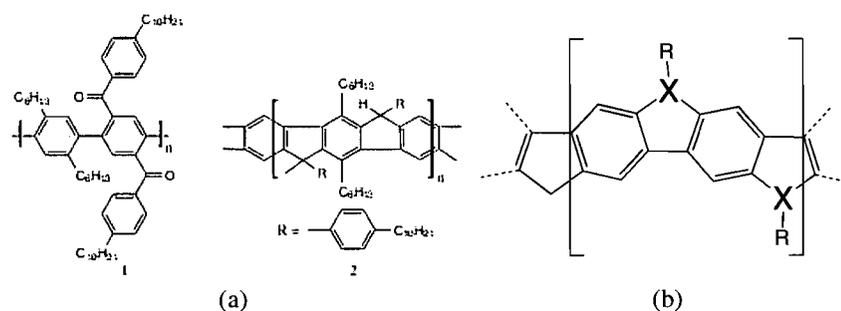


Figure 4.1: (a) Synthèse du polyfluorène ponté à partir de poly(*p*-phénylène) telle que démontrée par Scherf et Müllen en 1991. Image tirée de Greiner [40]. (b) Structure du poly(hétérofluorène) ponté. L'atome qui ponté deux unités voisines de phényle, l'atome en position 9 ici représenté par un X, est issu des colonnes IIIB, IVB, VB ou VIB du tableau périodique.

une chaîne isolée de PPP pontés (LPPP) pouvait être de l'ordre de quelques centaines de cm²/Vs. Ces résultats font du polyfluorène ponté un matériau prometteur pour des applications dans le domaine de l'électronique organique où l'efficacité du transport de charges est déterminant sur le rendement du dispositif. En particulier, comme il en a été question au Chapitre 2, cette propriété du polyfluorène ponté le rend attrayant en tant que matériau actif pour les cellules solaires organiques. Or, avec une largeur de bande interdite de l'ordre de 2.40 eV, le spectre d'absorption du LPPP offre une piètre concordance avec celui du spectre solaire.

La substitution atomique consiste à remplacer un atome de carbone de la structure conjuguée par un élément des colonnes IIIB, IVB, VB ou VIB du tableau périodique. Dans le cas du polyfluorène ponté, l'atome de carbone qui est l'objet d'une substitution est l'atome en position 9 (Fig. 4.1b). Ce faisant, on peut obtenir un polymère aux propriétés électroniques différentes tout en conservant la structure qui donne lieu à la présence d'électrons π . Chen *et al.* [21] ont identifié une méthode de synthèse simple et efficace qui couvre une vaste gamme d'hétérofluorènes, notamment composés de B, N, Si, P, S, Ga, Ge, In, Sn et Hg. Cette découverte ouvre la porte à la synthèse de poly(hétérofluorènes) pontés dont les propriétés pourraient s'avérer des plus intéressantes pour différentes applications de l'électronique organique.

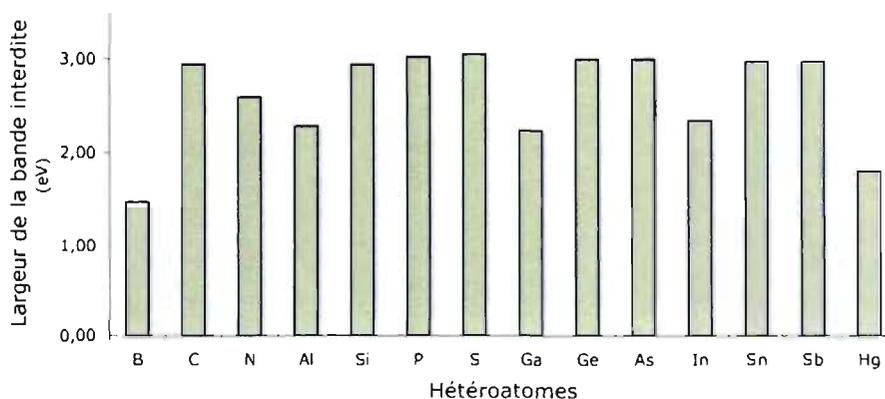


Figure 4.2: Largeur de bande interdite des différents poly(hétérofluorènes) pontés. Ces résultats sont issus d'un calcul DFT/B3LYP.

L'histogramme présenté à la Fig. 4.2 montre la variation de la largeur de bande interdite obtenue avec la fonctionnelle B3LYP et l'ensemble de base 6-311G(d) pour les différents poly(hétérofluorènes) pontés. À première vue, il apparaît que seule la substitution par le bore ou le mercure est susceptible de mener à un polymère ayant une largeur de bande interdite inférieure à 2,0 eV. Brière *et al.* [19] avaient déjà noté la diminution de la largeur de bande interdite lors de la substitution par un atome de bore (poly(borafluorène)), diminution qu'ils attribuaient à une nouvelle orbitale qui s'immisce dans la bande interdite et forme l'orbitale LUMO. Ici, nous généralisons cette observation à l'ensemble des éléments de la colonne IIIB. Cependant, due à une plus faible électronégativité ainsi qu'à un plus grand rayon covalent des atomes de numéro atomique croissant, la diminution de la bande interdite des poly(IIIB-fluorènes) pontés n'est pas aussi marquée que dans le cas du bore. En ce qui concerne le mercurofluorène, étant donné la toxicité des composés organomercuriques, nous n'avons pas fouillé plus en détail les propriétés de ce composé.

Dans le contexte des cellules photovoltaïques, le poly(borafluorène) ponté s'est donc avéré le seul hétérofluorène d'intérêt. Toutefois, la première transition optique, une transition majoritairement HOMO – LUMO, possède un faible moment dipolaire électrique et donc un faible coefficient d'absorption. Malgré les déficiences du poly(borafluorène) ponté pour des applications en opto-électronique, la largeur de bande interdite étroite de

ce polymère conjuguée à une mobilité des charges potentiellement élevée en font un candidat attrayant pour une application aux transistors à effet de champ organiques. Nous avons entrepris une caractérisation rigoureuse et précise du poly(borofluorène) ponté en collaboration avec un autre groupe mais ces résultats ne seront pas présentés dans ce mémoire.

Les travaux sur les hétérofluorènes et les cellules photovoltaïques organiques ont pu être récupérés dans le contexte des copolymères. Un copolymère possède une cellule primitive constituée de deux monomères de nature distincte que l'on nomme des comonomères. Il s'agit d'une technique largement utilisée permettant d'ajuster les propriétés électroniques du polymère en variant les comonomères. En particulier, pour les cellules photovoltaïques, la combinaison du fluorène à une unité à faible largeur de bande interdite permet d'obtenir un polymère à la fois soluble (grâce au fluorène) et à petite largeur de bande interdite.

Présentement, les polymères qui donnent parmi les meilleurs rendements de conversion de la puissance sont des copolymères [14, 81, 86]. La largeur de bande interdite de ces matériaux est d'environ 1,9 eV, soit un peu plus que la largeur optimale pour une cellule solaire à hétérojonction dans le volume. Ainsi, plusieurs travaux expérimentaux et théoriques visent à échantillonner d'autres combinaisons de comonomères qui pourraient mener à une efficacité accrue. Par exemple, la Fig. 4.3 montre la position des niveaux HOMO et LUMO en fonction de l'unité pauvre en électrons dans un copolymère à base de carbazole. Toutes les unités calculées avaient préalablement été proposées par le Professeur Mario Leclerc de l'Université Laval. Sur la base du niveau d'énergie des orbitales HOMO et LUMO, il est possible d'identifier les candidats dont les niveaux électroniques s'accordent le mieux avec ceux du PCBM. Nous avons mentionné au Chapitre 2 que l'orbitale HOMO devrait se trouver dans l'intervalle -5.8 eV et -5.3 eV et la LUMO entre -4.0 eV et -3.7 eV. La question du sens à donner aux orbitales de Kohn-Sham refait ici surface. Il est toutefois possible d'établir une corrélation entre les résultats des calculs *ab initio* et ceux obtenus par des mesures de voltampérométrie cyclique, comme en fait foi la Fig. 4.1.1 pour le niveau de l'orbitale HOMO, celui de la

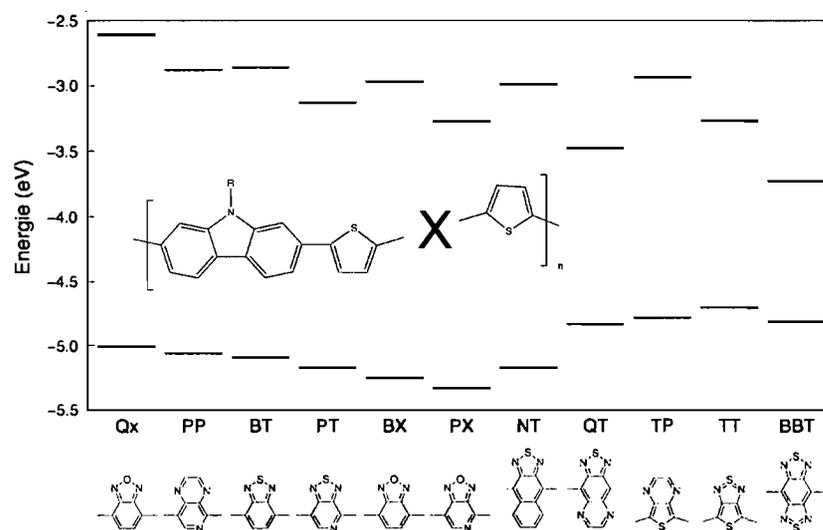


Figure 4.3: Niveaux HOMO et LUMO de copolymères en fonction de différentes unités pauvres en électrons. La structure des unités est présentée sous l'acronyme qui les représente. Dans tous les cas, le carbazole constitue le comonomère.

LUMO ainsi que la largeur de bande interdite. Les mesures expérimentales ont été faites par le groupe du Professeur Mario Leclerc.

Dans l'article qui suit, nous avons mené des calculs DFT sur des copolymères qui possèdent la même unité pauvre en électrons mais différents hétérofluorènes afin d'évaluer la possibilité d'ajuster les propriétés électroniques des copolymères en variant l'hétéroatome. Nous trouvons que l'utilisation de borafluorène engendre une meilleure délocalisation de la fonction d'onde mais que l'impact sur les niveaux électroniques est négligeable.

Ma contribution à cette publication s'établit comme suit :

- L'idée de faire cette étude sur l'incidence des hétérofluorènes sur les propriétés électroniques des copolymères ;
- Tous les calculs *ab initio* ;
- Toute la recherche de littérature ;
- Toute la rédaction de l'article.

Michel Côté m'a appuyé tout au long de ce projet et m'a fait bénéficier de ses commentaires et analyses en plus d'effectuer la révision finale du texte.

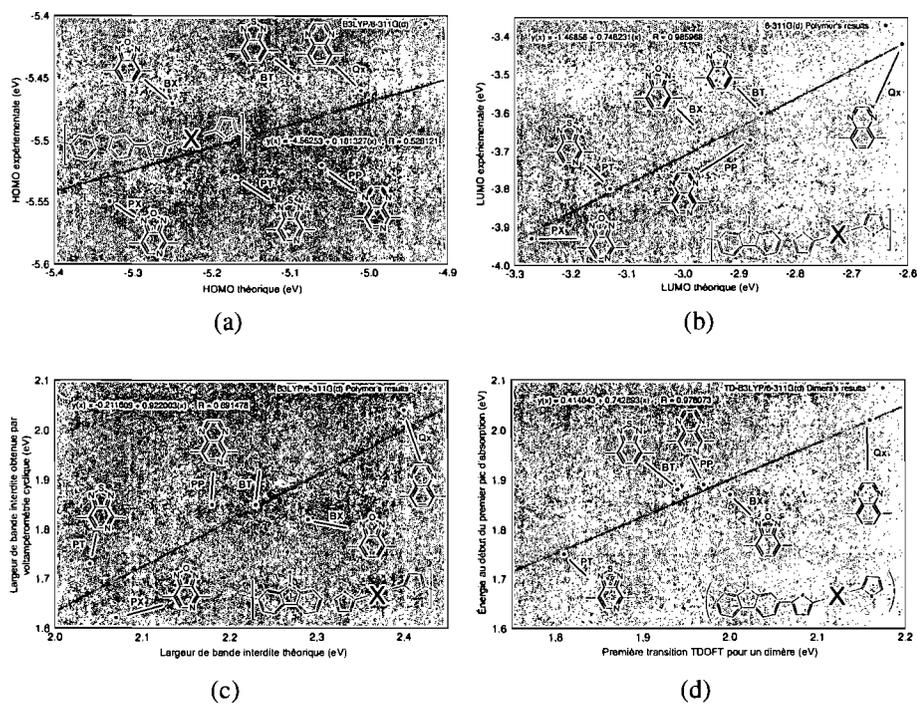


Figure 4.4: Corrélation entre les valeurs expérimentales (en ordonnée) et théoriques (en abscisse) de six copolymères en ce qui concerne (a) l'énergie de l'orbitale HOMO (b) l'énergie de l'orbitale LUMO (c) la largeur de la bande interdite (d) la largeur de la bande interdite optique. Les mesures expérimentales ont été faites par le groupe du Professeur Mario Leclerc. Le coefficient R est le facteur de corrélation

4.1.2 Heteroatom substitution in fluorene-based copolymers for organic solar cells, an *ab initio* investigation

Jean Frédéric Laprade et Michel Côté*

*Département de Physique and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP)
Université de Montréal, Case Postale 6128, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec, H3C
3J7 Canada*

Lately, efforts have been directed toward changing the electron-deficient unit in fluorene-based copolymers in order to improve the conversion efficiency of organic solar cells. It is known that element substitution can lead to molecules with unique electronic properties. In this contribution, we apply the density-functional theory (DFT) to assess whether substituting the bridging atom of fluorene by a heteroatom could be used to tune the electronic structure of copolymers. A detailed analysis of the interplay between the comonomers allows us to argue that placing boron as the heteroatom enhances wave function delocalization. However, the low transfer integral between the LUMO orbital of the co-units results in a band structure that shows limited dispersion.

The field of organic solar cells is rapidly developing and, to this day, the best power conversion efficiencies (PCE) reported are between 5% and 6% [64, 73, 86]. Different avenues are investigated to enhance the performances of organic solar cells such as the improvement of the film morphology [64], the optimization of cell architecture [91] or the nature of the electron acceptor compound [50]. The cornerstone of solar cell efficiency remains the nature of the donor polymer that absorbs light and acts as the exciton

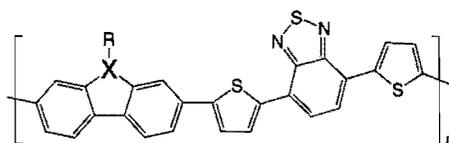


Figure 4.5: Structure of poly(heterofluorene-*alt*-di-thienyl-benzothiadiazole) (PxFDTBT). The bridging atom is represented by the X symbol.

and hole carrier. One polymer that showed early on great potential for this purpose is poly(fluorene-*alt*-di-thienyl-benzothiadiazole) (PFDTBT) copolymer [84]. To obtain a better match between the electronic properties of the copolymers to the solar spectrum and to the device architecture, efforts were directed toward changing the electron rich unit [13, 87]. Substitution of main group elements in the backbone of conjugated molecules can alter the nature of the π -orbitals and therefore lead to materials with various optoelectronic properties [88]. By substituting the bridging atom of fluorene by nitrogen (carbazole) or silicon (silafluorene), new conjugated molecules were synthesized and have been used with great success in copolymer combination with the di-thienyl-benzothiadiazole (DTBT) unit in organic solar cells [14, 16, 86]. These polymers are characterized by an open-circuit voltage (V_{oc}) around 1 V which is the maximum that can be expected from a heterojunction cell with PCBM as the electron acceptor [75]. Still, improvement can be made regarding the short-circuit current (J_{sc}) measured in such devices, which is presently of the order of 5 mA/cm², as well as the fill factor (FF), which varies between 0.5 and 0.6. This class of copolymers which bears a heteroatom as the bridging atom of the fluorene unit, poly(heterofluorene-DTBT), will be referred to by the acronym (PxDTBT) where x is used to label the heteroatom.

Chen *et al.* [21] proposed a route for the synthesis of heterofluorenes from a wide variety of main group elements. In this article, we investigate whether the use of different heterofluorenes with DTBT could result in a copolymer with electronic properties more favorable for organic solar cells. The basic structure of these polymers is shown in Fig. 4.5. On the basis of a precise analysis of the comonomer orbital interactions, we find the heterofluorene – DTBT copolymers do not show an optimal electronic structure but that substituting the bridging atom with boron could result in a higher orbital delocalization.

We used the density-functional theory (DFT) as implemented in the Gaussian 03 package [38] to calculate the ground state electronic properties of molecules and polymers. All structures were converged using *tight* criteria which set a tolerance on the maximum force of 1.5×10^{-5} Ha with a residual mean square of 1.0×10^{-5} Ha/au. We used the B3LYP exchange-correlation functional [6, 52] and the 6-311G(d) basis set. The core

electrons of the atoms in the fifth row of the periodic table (In, Sn and Sb) were treated with the MWB46 pseudopotential. It has been reported that the B3LYP functional gives HOMO-LUMO band-gaps whose values are close to the observed absorption optical gaps for several molecules, polymers [89] and solids [61] in opposition to the LDA or GGA functionals which underestimate the experimental optical gaps. Hence, although the DFT HOMO-LUMO gap obtained with the B3LYP functional is not a formal calculation of the optical properties, it can nevertheless be used as an estimate of the optical absorption gaps. It can be showed that the DFT HOMO energy should correspond to the exact ionization potential [47]. However, due to the approximation of the exchange-correlation functional, there can be a substantial difference between DFT results and the true ionization potential. DFT orbital energies are used here as indicative of the real orbital energy trend [13].

We first computed the HOMO and LUMO energy levels of the heterofluorenes (x F) and the DTBT unit. The results are shown in Table 4.I. Our calculations are in good agreement with other theoretical calculations done on heterofluorenes with a similar approach [22]. According to the nature of the heteroatom, the HOMO energy fluctuates from -6.23 eV for PF to -5.66 eV for NF, the carbazole molecule. The LUMO energy varies even more with borafuorene at -2.50 eV and carbazole at -0.93 eV. The nature of the interaction between the heteroatom and the polyphenylene π -orbitals has been clearly established in the case of borafuorene and carbazole [19]. DTBT is a small gap molecule whose maximum of absorption occurs at 2.77 eV [85]. The theoretical gap at 2.78 eV is thus in good agreement with experiment. The energy levels of the combined heterofluorene – DTBT molecules (x FDTBT) are listed in Table. 4.I. We observe that the nature of the heteroatom has no significant impact on the HOMO and LUMO energies. In all cases, the resulting HOMO energy is higher than that of the isolated units and varies between -5.39 eV and -5.28 eV. This result can be understood by a tight binding model where the two HOMOs interact to form bonding and antibonding levels. As can be seen in Fig. 4.6a for FDTBT, the HOMO is antibonding between the two units while the HOMO-1 is bonding. Within a two-band model, the transfer integral can be evaluated at about 1.2 eV. If FDTBT is turned into the unit cell of a polymer, PFDTBT, we

	Heteroatoms													
	B	C	N	Al	Si	P	S	Ga	Ge	As	In	Sn	Sb	DTBT
xF - DTBT														
HOMO	-6.10	-5.90	-5.66	-6.04	-6.18	-6.23	-6.01	-6.04	-6.15	-6.20	-5.96	-6.12	-6.15	-5.55
LUMO	-2.50	-1.01	-0.93	-2.01	-1.36	-1.25	-1.20	-2.12	-1.28	-1.25	-1.99	-1.25	-1.28	-2.78
gap	3.59	4.90	4.73	4.03	4.82	4.98	4.82	3.92	4.87	4.95	3.97	4.87	4.87	2.78
xFDTBT														
HOMO	-5.36	-5.31	-5.28	-5.31	-5.36	-5.36	-5.39	-5.31	-5.36	-5.36	-5.28	-5.33	-5.33	
LUMO	-2.83	-2.80	-2.80	-2.80	-2.83	-2.83	-2.86	-2.80	-2.83	-2.83	-2.80	-2.83	-2.83	
gap	2.53	2.50	2.48	2.50	2.53	2.53	2.53	2.50	2.53	2.53	2.48	2.50	2.50	
PxFDTBT														
HOMO	-5.17	-5.09	-5.09	-5.06	-5.14	-5.17	-5.22	-5.06	-5.12	-5.14	-5.01	-5.12	-5.12	
LUMO	-3.02	-2.91	-2.86	-2.97	-2.99	-2.99	-2.99	-2.97	-2.99	-2.99	-2.91	-2.97	-2.99	
gap	2.15	2.18	2.23	2.10	2.15	2.18	2.23	2.10	2.12	2.15	2.10	2.15	2.12	

Tableau 4.I: DFT/B3LYP HOMO and LUMO energy levels and HOMO/LUMO gaps of molecules and polymers. The heteroatom (x) refers to the nature of the fluorene bridging atom. All numbers are in eV.

expect the formation of a wide valence band with an orbital delocalized over the entire polymer backbone. Indeed this is what we obtain with periodic boundary calculations which give a 0.4 eV valence bandwidth for all PxFDTBT. The orbital delocalization is important since it has been argued that the probability of electron-hole recombination at the heterojunction interface is very sensitive to the extent of the electron and hole wave functions [83].

From the polymer energy levels presented in Table 4.I, we see that incorporating silicon leads to a slightly lower HOMO energy level than PFDTBT. Acknowledging the fact that the cell open-circuit voltage should increase with a lower HOMO level of the electron donor [75], this finding is consistent with the higher V_{oc} measured for PSiFDTBT than for PFDTBT [16].

The situation is quite different for the xFDTBT LUMO orbitals whose energies are very close to the DTBT LUMO energy. There is consequently no interaction between the co-unit LUMOs and this results in a LUMO orbital that is localized on the DTBT unit as can be seen in Fig.4.6a. The possibility that this behavior of the LUMO compared to the HOMO comes from the larger energy difference between the co-units LUMOs than between the HOMOs is ruled out by the fact that the LUMOs of borafuorene and DTBT are only 0.28 eV apart but do not give rise to a delocalized orbital. The cause is more likely that the DTBT LUMO orbital, shown in Fig. 4.6b, does not have a strong weight on

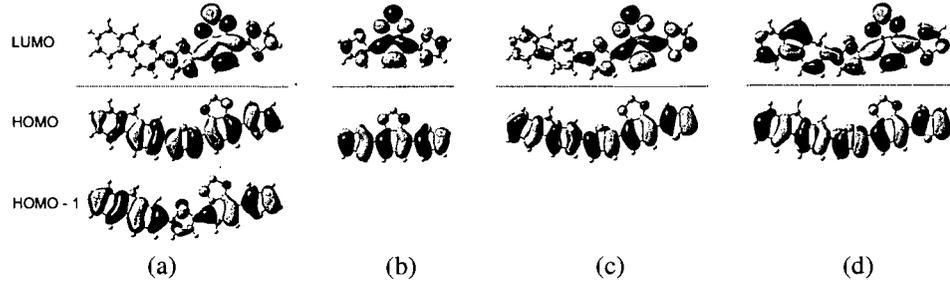


Figure 4.6: Orbital isoenergy surfaces of (a) FDTBT (b) DTBT (c) PFDTBT (d) PBFDTBT

the carbon atoms that bond to the heterofluorene. This leaves a LUMO transfer integral for BFDTBT that is 20 times lower than for the HOMOs. We find that the other x FDTBT do not fit the two-band model. The periodic boundary calculations of all Px FDTBT give a bandwidth of 0.1 eV, with the exception of PBFDTBT whose conduction band shows a slightly larger dispersion of 0.18 eV.

In the Px FDTBT copolymers, the heterofluorene unit plays the role of a barrier to the electrons in the conduction band. The wave function localization in copolymers has been widely studied in the context of poly(*p*-phenylene) (PPP) and polyacetylene (PA) [60, 68]. The wave function delocalization can be written in a tunneling-type expression,

$$|T|^2 \propto \exp\left(-\sqrt{a(E_{xF}^{LUMO} - E_{DTBT}^{LUMO})}\right),$$

where a is the width of the barrier, i.e. the fluorene length. Considering this equation, one expects that the LUMO orbital of PBFDTBT, which minimizes the factor $(E_{xF}^{LUMO} - E_{DTBT}^{LUMO})$, should be more delocalized than other Px FDTBT and this is indeed what we observe. The HOMO and LUMO orbitals of PFDTBT and PBFDTBT are displayed in Fig. 4.6c and Fig. 4.6d respectively. We see that the LUMO isoenergy surface is practically absent from the PFDTBT polymer while in the case of PBFDTBT it is well delocalized over the polymer backbone. This explains why the previously mentioned conduction bandwidth of PBFDTBT is almost two times larger than that of other Px FDTBT. Since the exciton binding energy is known to decrease with the dispersion

of the valence and conduction bands, PBFDTBT could reduce the energy loss at the heterojunction and hence improve the efficiency of power conversion.

In summary, heteroatom substitution in PxFDTBT has a minor effect on the copolymer energy levels. However, when designing copolymers for bulk-heterojunction solar cells, we believe that special attention should be paid to the transfer integral between the two units in order to obtain a wave function that is delocalized over the polymer backbone. If this happens to be impossible for the HOMO and LUMO at the same time, then co-units with similar energy levels should be favored. In the case studied here, PBFDTBT leads to delocalization of the wave function.

This research was supported by NSERC and the computational resources were provided by RQCHP.

4.2 Pérylène diimide

Le projet sur le pérylène diimide a été mené en partenariat avec Françoise Provencher et Carlos Silva. Les travaux ont menés à une publication dans la revue *Physica Status Solidi C*, volume 6, numéro 1, pages 93-96, (2009) ; DOI 10.1002/pssc.200879887.

J'ai également présenté plus en détail les résultats théoriques, en particulier les régimes de transport dans l'EPPTC, au congrès annuel de l'ACFAS tenu à Québec, le 6 mai 2008.

4.2.1 Mise en contexte

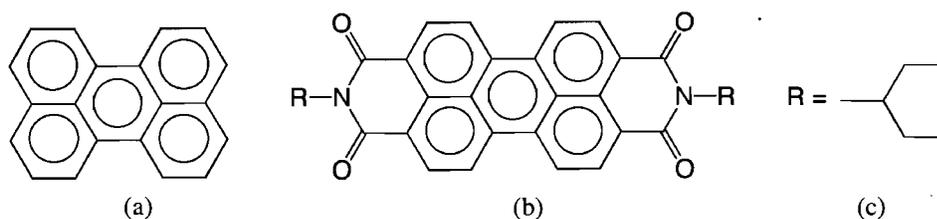


Figure 4.7: (a) Pérylène (b) Pérylène diimide (c) Radical de l'EPPTC.

Le pérylène, Fig. 4.7a, est une molécule conjuguée aux propriétés opto-électroniques reconnues et largement étudiées [77]. Les cinq anneaux de benzène fusionnés offrent de nombreux sites où attacher des groupements afin de modifier ses propriétés électroniques, soit de façon intrinsèque en interférant avec les électrons π , soit, dans le cas de cristaux, de façon extrinsèque en influençant l'organisation moléculaire. En particulier, le pérylène diimide, Fig. 4.7b, est obtenu en ajoutant deux groupements dicarboximides aux extrémités de la molécule. L'intérêt envers le pérylène diimide vient de son haut potentiel d'ionisation ainsi que la tendance qu'ont les molécules à s'auto-assembler selon un axe qui favorise les interactions $\pi - \pi$. En collaboration avec Françoise Provencher du groupe de Carlos Silva, nous avons entrepris la caractérisation d'un cristal de pérylène diimide, l'EPPTC, dont le radical est illustré à la Fig. 4.7c. Des mobilités de $1,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ont été mesurées pour les électrons dans ce cristal [1]. Cette performance est d'autant plus notable que peu de matériaux organiques montrent un canal de conduction

de type n . Ce n'est que récemment qu'il a été démontré qu'il est possible de supprimer le piégeage des électrons dans les semi-conducteurs organiques en utilisant un diélectrique approprié [24].

L'EPPTC forme un cristal de symétrie monoclinique avec huit molécules par cellule primitive. Le chevauchement des orbitales π est maximal le long de l'axe b du cristal. La forte mobilité dans l'EPPTC soulève la question des mécanismes qui gouvernent le transport des porteurs d'électrons. Nous pouvons discuter de ces mécanismes dans la limite des deux théories de transport discutées à la Section 2.4. D'abord, pour des électrons de Bloch, la mobilité est reliée à la dispersion des bandes. Étant donné qu'une cellule primitive compte 560 atomes, nous nous sommes limités à calculer la structure électronique d'une colonne de pérylène (axe b). La structure étudiée est représentée à la Fig. 4.8a, les chaînes latérales ont toutefois été remplacées par des atomes d'hydrogène. La structure de bandes de l'EPPTC dans la direction de l'empilement π est présentée à la Fig. 4.8b. La dispersion des bandes de valence et de conduction est, respectivement, de 0.28 eV et 0.25 eV. Ces résultats ont été obtenus avec la fonctionnelle PBE, une énergie de coupure de 35 Ha ainsi qu'une grille de Monkhorst-Pack des points k de 1x2x1. Il est bien connu que la DFT est incapable de rendre compte des interactions de van der Waals qui assurent la cohésion des cristaux moléculaires [93]. Cependant, il a été démontré que contraindre la cellule primitive aux paramètres expérimentaux mène à une organisation moléculaire en accord avec l'expérience [44]. Dans le cas de la colonne d'EPPTC, seuls les atomes d'hydrogène ont été relaxés.

On peut voir à la Fig. 4.9a un schéma représentant le déplacement le long des surfaces d'énergie potentielle lors d'un transfert de charge entre deux molécules. Les couleurs jaune et vert correspondent à des configurations atomiques relaxées dans leur surface d'énergie potentielle respective alors que les couleurs rouge et bleu symbolisent des états transitoires. L'énergie de réorganisation associée à un transfert de charge est obtenue en additionnant la contribution de la molécule donneur, λ^D , et celle de la molécule accepteur, λ^A . Une telle analyse, qui se limite à la réorganisation interne, peut servir à établir une comparaison entre diverses molécules, mais ne tient pas compte de

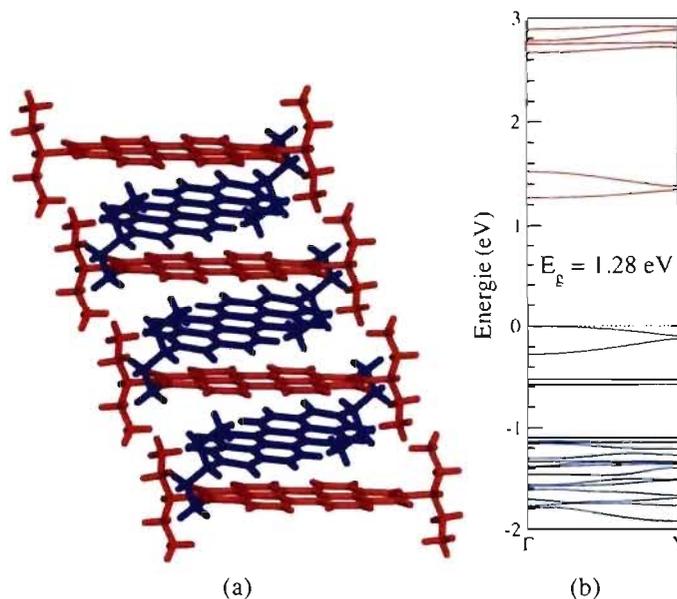


Figure 4.8: (a) Empilement de l'EPPTCT le long de l'axe b pour lequel les interactions $\pi - \pi$ sont maximales. (b) Structure de bandes unidimensionnelle pour la colonne de pérylène.

l'effet polaronique dans le champ cristallin. Afin d'aborder ce type de considérations, il serait nécessaire de traiter des systèmes à plusieurs molécules particulièrement gourmands en ressources informatiques lorsque traités dans le formalisme de la DFT. Nous nous contentons de faire ici une analyse sommaire. La Fig. 4.9b est une représentation graphique de la charge présente sur chacun des atomes inéquivalents du pérylène diimide telle qu'obtenue à partir d'une analyse de population de Mulliken pour la molécule neutre, chargée avec un trou et chargée avec un électron. On voit que la charge se localise principalement sur les atomes de carbone en position 4, 5, 11 et 12, ainsi que sur les atomes d'oxygène. La différence d'énergie entre les différentes configurations donne une énergie de réorganisation de 0,25 eV pour un transfert d'électron et de 0,15 eV pour un transfert de trou. À titre de comparaison, Brédas *et al.* [18] ont obtenu pour une molécule de pentacène chargée positivement une énergie de réorganisation de 0.097 eV avec une méthode similaire, alors que la largeur de bande du cristal de pentacène est de l'ordre de 0.5 eV [27, 31]. Par conséquent, on doit s'attendre à ce que le transport par

sauts devienne rapidement dominant avec une augmentation de la température dans le cristal d'EPPTC.

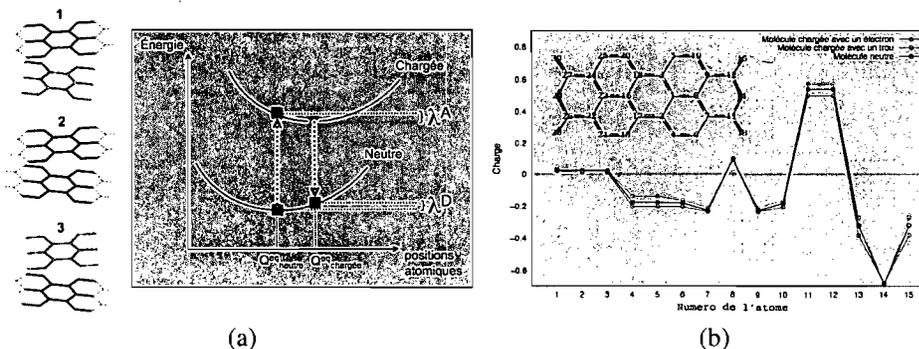


Figure 4.9: (a) Déplacement le long des surfaces d'énergie potentielle lors d'un transfert de charge. (b) Charge présente sur chacun des atomes inéquivalents du pérylène obtenue par une analyse de population de Mulliken. On peut y voir la molécule neutre, la molécule chargée avec un électron et avec un trou.

L'article qui suit offre une caractérisation expérimentale et théorique de la photoexcitation de l'EPPTC en solution et en film. Ma contribution à cette publication s'établit comme suit :

- Tous les calculs *ab initio* ;
- Recherche de littérature ;
- Discussion sur l'interprétation des résultats tant théoriques qu'expérimentaux avec les coauteurs ;
- Rédaction de la section *Electronic structure*.

Françoise Provencher a fait toutes les mesures expérimentales et a écrit les sections s'y rapportant. Finalement, Carlos Silva et Michel Côté ont alimenté notre analyse et ont assuré la révision du texte final.

4.2.2 Excitons in perylene tetracarboxdiimide crystals for optoelectronics

Françoise Provencher, Jean-Frédéric Laprade, Michel Côté et Carlos Silva
*Département de physique et Regroupement québécois sur les matériaux de pointe,
Université de Montréal, C.P. 6128, Succ. centre-ville, Montréal (Québec), H3C 3J7, Canada*

In this contribution, we present steady-state and time-resolved photoluminescence measurements, as well as absorbance measurements, on dilute solutions and on solution-grown crystals of a perylene tetracarboxdiimide derivative (EPPTC). We also present density functional theory (DFT) calculations of their electronic structure. These molecules self-assemble into highly anisotropic needle-shaped crystals with monoclinic structure, as revealed by x-ray diffraction techniques and polarized optical microscopy. We find experimentally that the Huang-Rhys factor for this molecule is 0.565, which is in good agreement with that extracted from *ab initio* calculations (0.678). We demonstrate that in a film, the nature of photoexcitations is a vibrationally dressed Frenkel exciton and that these recombine radiatively with a distribution of excited-state constants centered at $\sim 1 \text{ ns}^{-1}$.

Introduction

Mobilities as high as $1.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ have been reported in a perylene tetracarboxdiimide derivative in the liquid crystalline phase [1]. Combined with its good electron accepting properties, this increased electron mobility along the $\pi - \pi$ stacking axis makes it an interesting candidate for electron transport in the context of bulk heterojunction photovoltaic devices [78]. We use N,N'-bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylene-tetracarboxdiimide (EPPTC) as a model system to investigate the interplay of exciton dynamics with crystalline microstructure.

We explore the effect of solvent polarity on aggregate formation as well as on photophysical properties. We use XRD measurements to probe the crystalline structure as well as polarized optical microscopy to observe the microstructure of drop-cast films. We conduct steady-state and time-resolved photoluminescence experiments, and absorption

measurements on dilute solutions, in which we observe isolated monomers, and on polycrystalline films to unravel the electronic structure of EPPTC. We correlate our findings with quantum mechanical calculations. To do so, we reproduce the absorption spectrum of EPPTC molecules using exclusively *ab initio* results. Also, we find that in aggregates, the nature of photoinduced carriers is a vibrationally dressed Frenkel exciton. Moreover, molecular and crystalline electronic dynamics are different: the former follows an exponential decay while the latter is conducted by a Kohlrausch (stretched exponential) decay law.

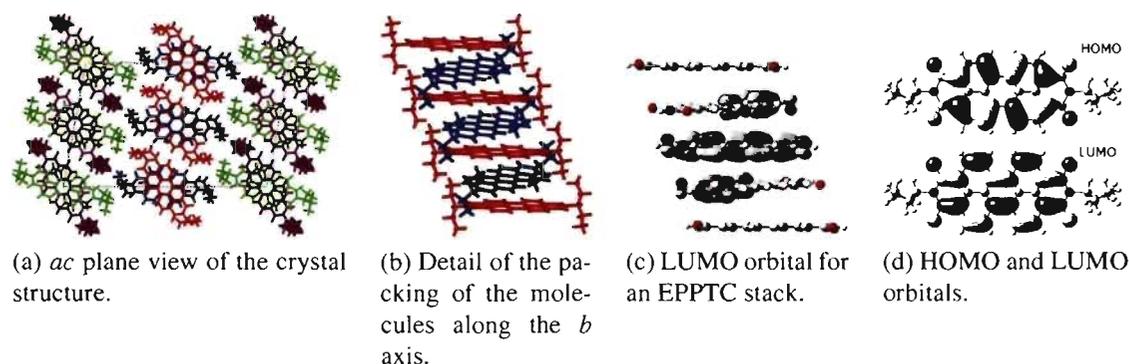


Figure 4.10: (a) and (b) show the crystalline structure as resolved by XRD measurements from two different points of view. (c) LUMO orbital for an EPPTC stack from DFT calculations, where the wavefunction is limited to the unit cell and (d) show the HOMO and LUMO orbitals of the molecule calculated by DFT.

Experimental methods

The molecule studied in this work is *N,N'*-bis(1-ethylpropyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxydiimide (EPPTC), also called 2,9-di(pent-3-yl)-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10-tetrone, which was purchased from Sensient Technologies and used as received, without further purification.

X-ray diffraction (XRD) measurements were conducted on an EPPTC single crystal using a Bruker Microstar diffractometer operating with a rotating anode generating $\text{CuK}\alpha$ radiation. The single crystal used for this experiment was slowly grown from

solution in the following manner. A small vial containing a concentrated EPPTC solution with spectrophotometric grade chloroform (Aldrich) as the solvent was inserted into a bigger vial containing cyclohexane and was closed with a lid, thus exposing the solution to cyclohexane vapor. The latter being a 'bad' solvent for EPPTC, its solubility decreased slowly and the molecules then self-assembled into long, needle-shaped crystals, some attaining a few millimeters long.

Polarised optical micrographs (POM) were acquired by a Nikon D80 SLR camera mounted on a Carl Zeiss microscope equipped with two polarizers. The films studied by POM were produced by drop-casting a concentrated solution onto a glass microscope slide.

Absorption spectra of the solutions (10^{-3} mg/mL) were obtained on a Varian Cary 500 spectrophotometer using a UV grade fused silica cuvette (Hellma, 10 mm path-length) as the sample holder.

Absorption spectra of the films were obtained using a xenon lamp as the light source, a TriVista triple spectrometer (Princeton Instruments) to select the detection wavelength and a photomultiplier tube (Hamamatsu R943-02) as the detector. The sample was kept at 16 K under helium atmosphere.

PL measurements were performed with a femtosecond laser system (KMLabs Dragon, 780 nm, 100 fs FWHM, 1 kHz repetition rate, 1.4 mJ/pulse) which was tuned to an excitation wavelength of 490 nm by an optical parameter amplifier (TOPAS), and a spectrograph including a gated, intensified CCD camera (Princeton Instruments SP-2156 and PIMAX 1024HB, 5 ns minimum gate width). The solutions were studied at room temperature using a UV grade fused silica cuvette (Hellma, 1 mm pathlength) and the films drop-casted onto a Spectrosil substrate were studied in vacuum at 7 K.

Results and discussion

Crystalline structure

X-ray diffraction (XRD)

measurements performed on a single crystal at 150 K reveal that EPPTC forms a mono-

clinic crystal with 8 molecules in the unit cell with the parameters presented in Table 4.II. Figure 4.10 illustrates this crystalline arrangement.

Polarized optical microscopy (POM) was performed on different drop-casted films of EPPTC, some from a chloroform solution (8 mg/mL) and others from an acetone solution (6×10^{-2} mg/mL). The chloroform-grown films showed a vast collection of structures typical of polycrystalline materials, ranging from dendrites to spherulites, whose formation is extremely sensitive to drying conditions.

On the other hand, those grown from acetone showed exclusively well defined needles. This is due to the fact that, being fairly polar ($\epsilon = 20.7$), acetone is a relatively bad solvent for EPPTC. During the drop-casting process, when the solvent is evaporating, aggregates form in the solution as it is becoming more and more concentrated. Molecules at that stage are very mobile which allows them to stack in their preferred configuration in the solution before the solvent dries completely, thus leading to the formation of well organized needle-shaped crystals. The molecule arrangement within the crystal exhibits a $\pi - \pi$ interaction between adjacent molecules, as revealed by DFT calculations on a columnar stack of EPPTC, as shown on Fig. 4.10 (c).

Electronic structure

We have been able to reproduce the absorption spectra of perylene diimide in solution from first-principle calculations. The excitation energies were obtained from time-dependant density functional theory (TDDFT) as implemented in the GAUSSIAN 03 [38] software with the B3LYP [5][52] functional and the 6-311G(d) basis set. The first

Tableau 4.II: Unit cell parameters of the monoclinic EPPTC crystal.

Parameter	Value
a	33.9134(5) Å
b	7.3740(1) Å
c	21.1268(3) Å
β	100.478(1)°
$\alpha = \gamma$	90°

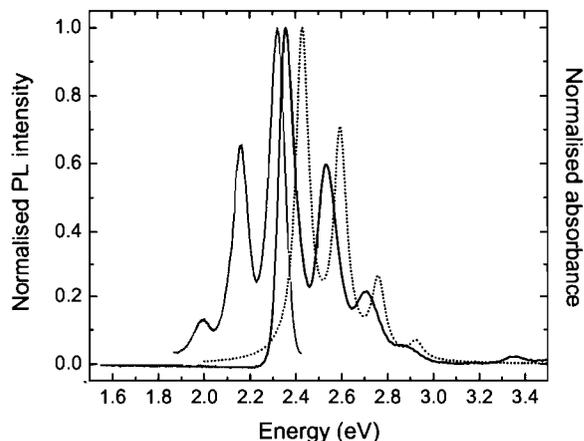


Figure 4.11: Absorption (black) and PL (grey) spectra of EPPTC chloroform dilute solution at room temperature, along with a theoretical spectrum (dotted line).

transition is a HOMO-LUMO one at 2.43 eV with an oscillator strength of 0.76. This compares well to other published results obtained with the same method [92][79]. Within the Born-Oppenheimer approximation, the nuclei are brought into a vibronic level of the excited molecule after absorption of light. The molecule will then undergo a relaxation along the adiabatic potential energy surface of the excited state to a new equilibrium position. We computed the normal coordinates change $\Delta Q = Q_{\text{exc}} - Q_{\text{GS}}$ where Q_{exc} was obtained by relaxing the molecular structure in a triplet excited state. The triplet state has been studied because of computational limitations but we do not expect a major difference between $Q_{\text{exc}}^{\text{singlet}}$ and $Q_{\text{exc}}^{\text{triplet}}$ since in both cases the deformation is limited to the molecule, by opposition to extended systems where singlet delocalization effects can be expected [7]. The projection of ΔQ upon the vibrational vectors allows the identification of the 165 meV peak, which has A_g symmetry, as being mostly dominant in the vibrational coupling. With this information, the Huang-Rhys parameter

$$S = \frac{k\Delta Q^2}{2\hbar\omega}, \quad (4.1)$$

can be computed. Here, it is assumed that $\hbar\omega \gg k_B T$ and k is the vibrational force constant which, in this case has been calculated to 2.24 mdyn/Å. The Huang-Rhys pa-

parameter calculated from Eq. 4.1 is 0.678. By comparison, the experimentally measured Huang-Rhys factor is 0.565, as obtained by a lorentzian peaks fit of the vibrational progression of the HOMO-LUMO transition of the experimental absorption spectrum of the solution with chloroform solvent.

The absorption coefficient is proportional to the Franck-Condon factor

$$\alpha(\omega) \propto |\langle \chi_i^{(0)} | \chi_f^{(m)} \rangle|^2 = \frac{e^{-S} S^m}{m!}, \quad (4.2)$$

where the last equality holds for $\hbar\omega \gg k_B T$ and m is a positive integer that refers to a vibrational quantum of energy. The resulting theoretical spectrum, as shown in Fig. 4.11, comes from adjusting the height of the first TDDFT transition (at 2.43 eV) to the experimental absorbance and by adding vibrational quanta of energy (165 meV) to the transition energy. The peaks height was constrained to Eq. 4.2 using the Huang-Rhys factor calculated from Eq. 4.1. The shape of this theoretical spectrum has been determined with lorentzian functions of 0.6 eV FWHM to mimic the experimental spectrum.

In Figure 4.11, we see that the experimental absorption spectrum of the chloroform solution exhibits its main peak at 2.36 eV while TDDFT calculations finds the main transition (HOMO-LUMO) at 2.43 eV. The theoretical value agrees well with the observed optical gap and is within the expected accuracy of the method.

The polarity of the solvent has a notable effect on the position of the absorption spectrum. The one of the chloroform ($\epsilon = 4.9$) solution is redshifted by 30 meV compared to acetone solution ($\epsilon = 20.7$), though the spectrum shape remains unchanged. It is known that the electron-hole binding energy decreases as the dielectric constant of the medium increases, which explains the observed shift in the two solutions.

Figure 4.12 shows that in film, the absorption and PL spectra exhibit well defined vibrational structure, which is indicative of a vibrationally dressed Frenkel exciton. Electron-phonon coupling and electronic dispersion cause the absorption and PL spectra to shift by 260 meV and 340 meV, respectively, compared to their molecular homologue. Thus EPPTC crystals photophysics is dominated by electronic properties.

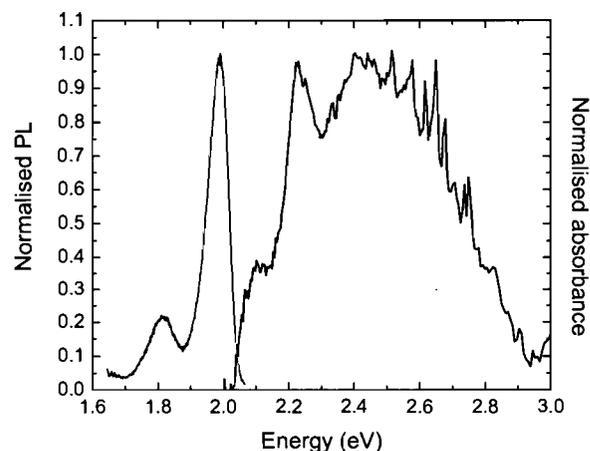
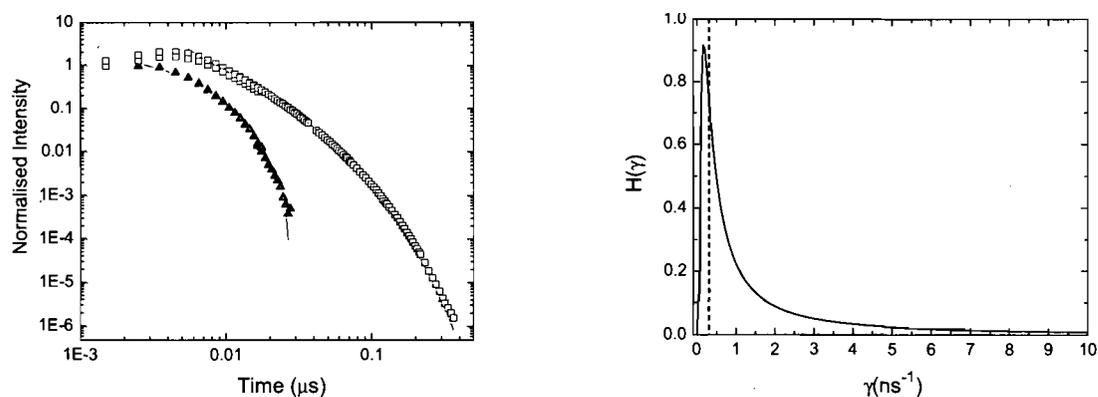


Figure 4.12: Absorption (black) and PL (gray) spectra of EPPTC films at 16 K and 7 K, respectively. The optical density of this film is 0.93 at the peak (2.41 eV).



(a) PL decay of solution (filled triangles) and film (open squares), at 293 K and 7 K, respectively.

(b) Electron-hole recombination rate distributions in the film (solid line) and dilute solution (dash line).

Figure 4.13: Time-resolved photoluminescence decay of EPPTC

Electronic dynamics

Figure 4.13 shows that the time-resolved, spectrally-integrated PL intensity of EPPTC in dilute solution, which decays exponentially with a rate constant of $\tau = 3.26$ ns. On the other hand, crystalline EPPTC (film) shows a Kohlrausch (stretched exponential) decay law with $\tau = 1$ ns and $\beta = 0.5$. In this case, the decrease of the integrated intensity of

the film PL can be viewed as the contribution of a continuous distribution of decay rates, each properly weighted by a power density function $H(\gamma)$:

$$I(t) = I_0 \int_0^{\infty} H(\gamma) e^{-\gamma t} d\gamma. \quad (4.3)$$

This is a Laplace transform of $H(\gamma)$, and for $\beta = 0.5$, we find [8] :

$$H(\gamma) = \frac{e^{-1/4\gamma\tau}}{\sqrt{4\pi\gamma^3\tau}}, \quad (4.4)$$

and a Dirac delta function for the exponential decay. The distribution of decay rates obtained from this equation is illustrated on Figure 4.13, which also shows the rate found in solution. The narrow distribution in the polycrystalline sample arises from energetic disorder.

We present the following photophysical picture from the measurements and calculations presented in this proceeding. A primary excitation in EPPTC crystals is a Frenkel exciton in which electron-phonon coupling plays an important role in determining the PL spectrum. The vibronic structure of isolated molecules in solution is preserved in the crystal, but we observe a red shift of several hundred meV in the crystal relative to solution. This points to strong intermolecular electronic interactions in the solid state, which is necessary for the high carrier mobilities reported in this material [1]. This leads to a significant decreased lifetime of primary excitations, as well as an increased distribution of exciton recombination rate constants. We consider that EPPTC is an excellent model system to explore the interplay of crystalline structure and electronic properties in organic semiconductors.

Conclusion

In conclusion, the nature of photoinduced carriers in aggregates is a vibrationally dressed Frenkel exciton. Molecular and crystalline EPPTC systems show different electronic dynamics : the former with one decay rate ($\tau = 3.26$ ns) and the latter with a continuous distribution of them. We have demonstrated that DFT calculations reproduce

accurately the photophysics observed experimentally on EPPTC molecules and crystals.

4.3 Pyrène

Le projet sur les cristaux de pyrène a été mené en partenariat avec le groupe de Carlos Silva. L'article qui est inclus dans cette section en est rendu à l'étape finale de révision et devrait être soumis sous peu à la revue *Advanced Functional Materials*.

4.3.1 Mise en contexte

La molécule de pyrène comporte quatre anneaux de benzène fusionnés. Les deux molécules qui ont été étudiées sont montrées à la Fig. 4.14 et elles diffèrent par la nature des chaînes présentes sur les atomes 1, 3, 6 et 8. Dans le premier cas, Fig. 4.14a, la molécule porte des chaînes hexyles, nous y ferons référence avec l'acronyme *Py-hexyle*. La molécule de la Fig. 4.14b porte quant à elle des chaînes ramifiées avec un atome de silicium en position centrale et sera identifiée par *Py-silanyle*.

La motivation derrière la caractérisation de ces molécules vient du fort décalage vers le rouge du spectre d'absorption du cristal de *Py-silanyle* par rapport à la solution. Ce décalage s'établit à 0,76 eV pour le *Py-silanyle* alors qu'il est de 0,31 eV pour le *Py-hexyle*.

La théorie qui sous-tend l'absorption de la lumière par une molécule a été exposée à la Section 2.3. Lorsqu'il y a un décalage entre la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental et celle de l'état électronique excité, on a vu que le facteur de Franck-

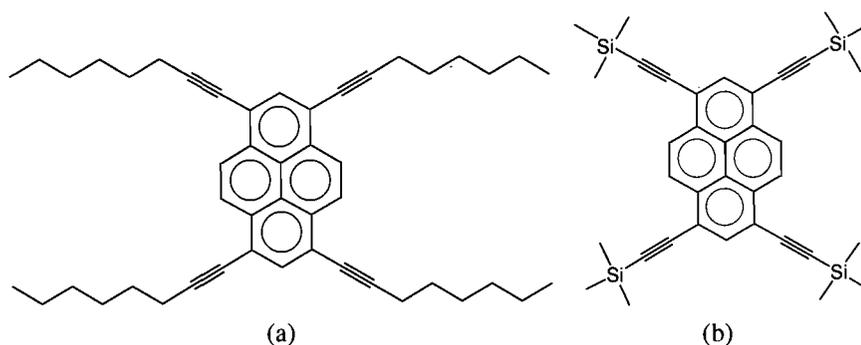


Figure 4.14: Structure du (a) *Py-hexyle* et (b) *Py-silanyle*.

Condon, $\langle \chi_{eN} | \chi_{gM} \rangle$, est responsable de l'apparition d'une série de pics discrets dans le spectre d'absorption. Ces pics correspondent à des transitions vers les différents niveaux vibrationnels à l'intérieur de la surface d'énergie potentielle de l'état excité et leur intensité relative est déterminée par une distribution de Poisson,

$$I_N = \frac{e^{-S} S^N}{N!}, \quad (4.5)$$

où le facteur de Huang-Rhys, S , constitue une mesure du nombre de quanta d'énergie excités à l'intérieur d'un mode de constante de rappel k et de fréquence ω lors d'un déplacement ΔQ des coordonnées généralisées de la molécule,

$$S = \frac{1}{2} \frac{k(\Delta Q)^2}{\hbar \omega}. \quad (4.6)$$

Transition		Poids
Singulet		
HOMO	→ LUMO	78%
HOMO-1	→ LUMO+1	3%
Triplet		
HOMO	→ LUMO	87%
HOMO-1	→ LUMO+1	3%

Tableau 4.III: Composition de la première transition singulet et triplet obtenue par un calcul TDDFT avec leur poids respectif dans la combinaison linéaire.

Le calcul *ab initio* nous permet d'obtenir la structure relaxée d'une molécule dans son état fondamental aussi bien que dans son état excité. La Fig. 4.15 montre le déplacement des atomes d'une molécule de pyrène pour laquelle les chaînes latérales ont été remplacées par des atomes d'hydrogène lorsqu'on contraint un électron à occuper l'orbitale LUMO. Le code Gaussian [38] ne nous permet cependant pas d'obtenir l'état excité singulet qui correspond à la combinaison linéaire antisymétrique $1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$. Nous avons donc utilisé l'état triplet qui, lui, peut être obtenu à partir d'une seule configuration électronique, par exemple $|\uparrow\uparrow\rangle$. La composition des premières transitions sin-

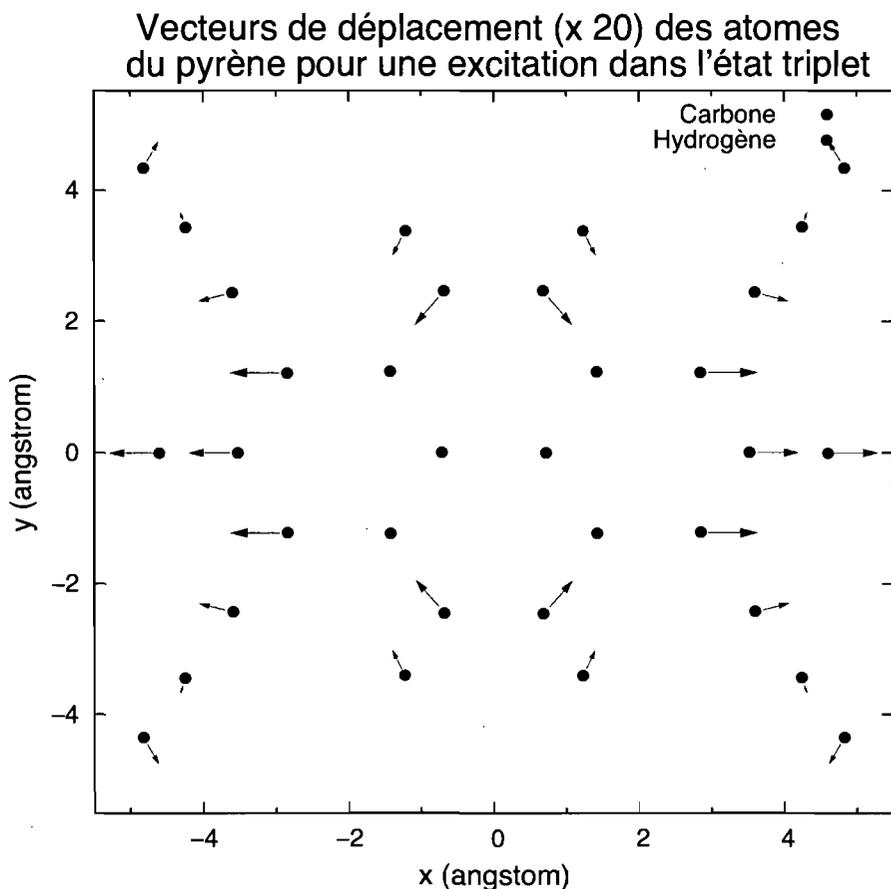


Figure 4.15: Vecteur de déplacement des atomes d'une molécule de pyrène lorsqu'un électron est promu de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO. Le vecteur a été grossi vingt fois afin d'améliorer la clarté. Les chaînes latérales de la molécule ont été remplacées par des atomes d'hydrogène.

gulet et triplet obtenues par un calcul TDDFT est présenté au Tab. 4.III. Nous observons qu'à l'instar de la première transition singulet, le premier état excité triplet est constitué, principalement, de la transition HOMO→LUMO. Ainsi, la structure électronique de ces deux états devrait être semblable, la différence se limitant au spin total. Cette observation, combinée au fait que les effets de localisation sont moins importants à l'intérieur d'une molécule que pour un système périodique, nous permet de croire que le vecteur de déplacement de la Fig. 4.15 peut être utilisé pour identifier les modes vibrationnels excités par cette déformation. D'autres auteurs ont d'ailleurs suivi cette approche [25, 36].

J'ai écrit un programme en langage Python qui lit les fichiers de sortie d'un calcul

de fréquences ainsi que d'un calcul de relaxation dans l'état électronique excité et qui décompose le vecteur de déplacement des coordonnées atomiques sur la base des modes normaux de vibration. Pour une molécule de N atomes et pour un vecteur de déplacement v , on obtient ainsi les coefficients α_i tels que $v = \sum_{i=1}^{3N-6} \alpha_i \xi_i$, où ξ_i est un mode propre de vibration. Les α_i représentent un niveau d'occupation des divers modes et on peut les utiliser afin de déterminer le facteur de Huang-Rhys selon

$$S_i = \frac{1}{2} \frac{k_i \alpha_i^2}{\hbar \omega_i}. \quad (4.7)$$

Le programme permet d'obtenir le facteur de Huang-Rhys pour chaque mode qui contribue au déplacement des atomes lorsque la molécule est photo-excitée.

Cette analyse a été appliquée à la molécule *Py-silanyle* et le résultat apparaît à la Fig. 4.16. Les pics discrets sont obtenus par le calcul théorique. On voit qu'ils correspondent assez bien au spectre d'absorption qui a été mesuré par Françoise Provencher. Le premier pic, qui correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_0$, a été placé à la valeur expérimentale d'absorption et est normalisé à 1. La position des répliques est conforme à l'énergie

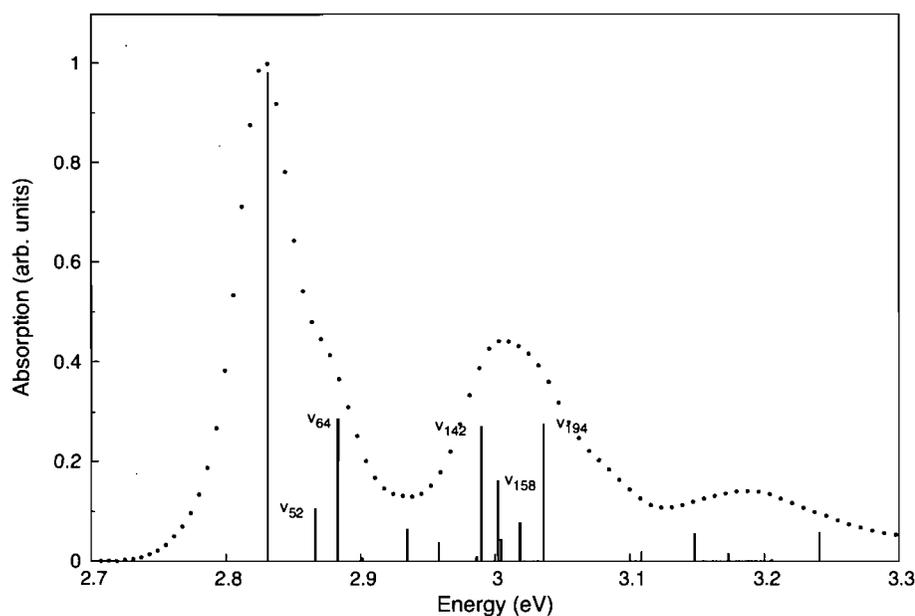


Figure 4.16: Spectre d'absorption du *Py-silanyle* sur lequel sont superposées les répliques vibroniques obtenues de façon *ab initio*.

Mode	ν (cm^{-1})	E (meV)	S
64	417	51,7	0,45
194	1653	205,0	0,42
142	1278	158,5	0,41
158	1380	171,1	0,19
52	284	35,2	0,12

Tableau 4.IV: Modes normaux qui contribuent à la réorganisation de la molécule lorsqu'un électron est promu de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO. Le numéro du mode fait référence à sa position parmi les 240 modes de vibration de *Py-silanyle*, ν est la fréquence de vibration, E est l'énergie du mode et S le facteur de Huang-Rhys.

de vibration issue du calcul DFT. Chacun des principaux modes normaux qui contribuent à la réorganisation de la molécule lorsqu'un électron est promu de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO est identifié à côté de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ qui lui est associée. Tous ces modes ont un facteur de Huang-Rhys supérieur à 0,10. Leur fréquence, leur énergie ainsi que les facteurs de Huang-Rhys sont listés au Tab. 4.IV. On remarque que toutes les contributions ont un facteur de Huang-Rhys inférieur à 1. Cette observation est cohérente avec le très faible décalage de Stoke qui est mesuré pour le *Py-silanyle* et qui s'établit à 20 meV. Les deux surfaces d'énergie potentielle sont donc près l'une de l'autre dans l'espace des configurations. On peut voir à la Fig. 4.17 le vecteur de déplacement de chacune des quatre vibrations dont la contribution à la réorganisation est maximale. Les modes 142, 158 et 194 correspondent à des modes d'élongation des liens carbon-carbone et leur énergie, autour de 0,18 eV, est typique de ce type de vibration. Il est intéressant de noter que lorsque cette analyse est appliquée à la molécule pour laquelle les chaînes latérales sont remplacées par des atomes d'hydrogène, on retrouve les mêmes modes normaux qui contribuent à la réorganisation de la molécule et avec des facteurs de Huang-Rhys similaires.

L'article qui suit porte sur l'effet des chaînes latérales sur la structure des cristaux

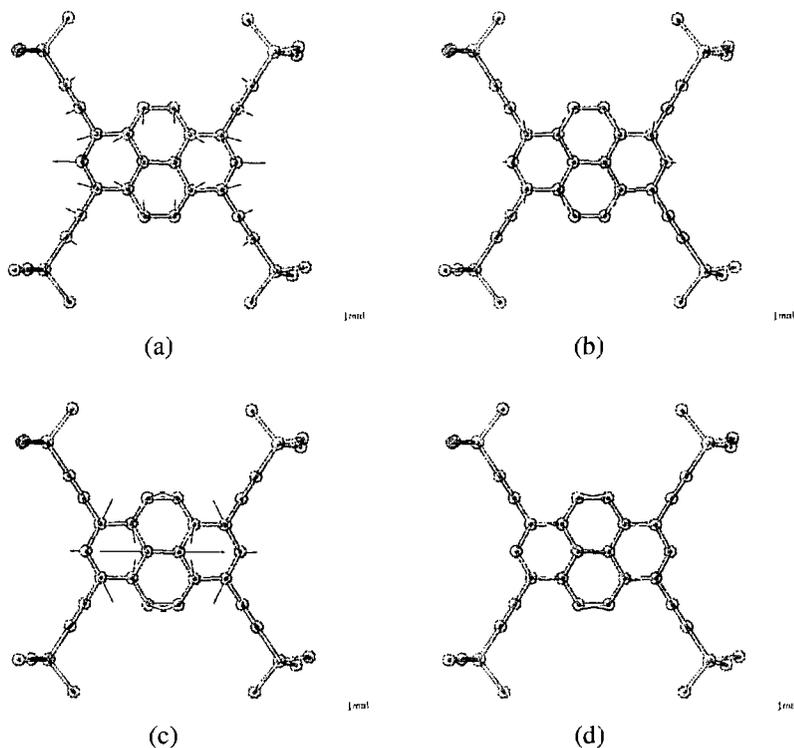


Figure 4.17: Déplacement des modes (a) 64 (b) 142 (c) 158 et (d) 194 qui contribuent majoritairement au vecteur de réorganisation du Py-silanylene.

moléculaires obtenus à partir de solutions de Py-hexyle et Py-silanylene. Les deux cristaux montrent une largeur de la bande de valence considérable, mais leurs propriétés photophysiques diffèrent sensiblement. Nous avons collaboré avec le groupe de Carlos Silva afin d'offrir une caractérisation à la fois expérimentale et théorique. Ma contribution à cet article s'établit comme suit :

- Tous les calculs *ab initio* ;
- Recherche de littérature ;
- Discussion sur l'interprétation des résultats tant théoriques qu'expérimentaux avec les coauteurs ;
- Rédaction des aspects *Crystal structure* et *Theoretical results* de la section Results ;
- Rédaction des aspects *Crystal structure* et *Band structure* de la section Discussion ;

– Rédaction de la majeure partie de l'introduction.

Françoise Provencher a fait toutes les mesures expérimentales et a écrit les sections qui n'ont pas encore été mentionnées. Nicolas Bérubé et Gabrielle Simard sont les étudiants d'été qui ont travaillé sous la supervision de Jean Frédéric Laprade et Françoise Provencher respectivement. Nicolas Bérubé a donc fait des calculs DFT préliminaires sur les molécules et les cristaux alors que Gabrielle Simard a fait certaines mesures expérimentales. Julien Tant, du groupe d'Yves Geerts, a fait la synthèse des molécules. Finalement, Michel Côté et Carlos Silva ont assuré la supervision générale des travaux et font présentement la révision finale du texte. Le résumé et la conclusion de l'article seront écrits une fois la révision finale terminée et seront inclus lors du dépôt final de ce mémoire.

4.3.2 The photophysical effects of crystalline packing on solution-processed pyrene crystals featuring large electronic bandwidth

Françoise Provencher¹, Jean-Frédéric Laprade¹, Gabrielle Simard¹,
Nicolas Bérubé¹, Julien Tant², Yves Geerts²,
Michel Côté¹, Carlos Silva¹

¹ *Département de physique et Regroupement québécois sur les matériaux de pointe, Université de Montréal, C.P. 6128, Succ. centre-ville, Montréal*

² *Laboratoire de chimie des polymères, Université Libre de Bruxelles, Code Postal 206/1, Boulevard du Triomphe, 1050 Bruxelles, Belgium*

Introduction

The electronic properties of organic semiconductors incite tremendous scientific interest due to their applications in optoelectronic devices such as photovoltaic [64] and electroluminescent diodes [37], as well as in field-effect transistors [90]. Of particular interest are self-organized molecular crystals in which the long-range order can enhance the charge transport and optical properties of the material. Solution-processable materials promise simple crystal growth techniques over high-temperature vacuum-deposition methods, but solubilising side groups generally play a central role in determining the crystal structure and hence the electronic structure of organic semiconductor films. In addition, they may contribute substantially to its structural (and therefore energetic) disorder. For example, vacuum-grown rubrene crystals demonstrate field-effect mobilities of $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [69], while the best solution-processed crystals of rubrene derivatives display mobilities of order $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [82]. Indeed, on the basis of infrared spectroscopic measurements at room temperature and density functional theory (DFT) calculations, Li *et al.* [53] have demonstrated that light quasiparticles with effective mass comparable to the free-electron mass dominate the charge transport in rubrene single-crystal. The π - π intermolecular interaction is the cornerstone of the unique electronic properties of organic crystals and is highly dependent on the microscopic molecular packing. This packing

can be strongly affected by modifying the molecular side chains [1, 3] and, as a result, charge mobility varies significantly as illustrated by this example.

In this paper we compare the crystal and electronic structures of two different pyrene derivatives by means of X-ray diffraction, steady-state absorption and photoluminescence (PL) spectroscopy, and DFT calculations. The pyrene core is particularly interesting in this context since it offers numerous possibilities of peripheral group modifications. The two derivatives (Fig. 4.18) differ by the side chains located on the 1,3,6,8-positions of the pyrene core, with one consisting of a n-hexyl chain (Py-hexyl) while the other is a branched silane (Py-silanyl). They form triclinic crystals, but the side-chains have a strong influence on the detailed molecular arrangement. This is seen from the larger bathochromic shift of one compound compared to the other. The needle-like structures of Py-silanyl crystal appear red. This is a direct consequence of the face-to-face stacking of these molecules which maximizes the π - π overlap. The crystalline spectroscopic properties are discussed in light of band structure calculations for both structures. We find that the contrasting crystal structures, determined by the aliphatic substituents, result in significantly different PL spectra, although their calculated electronic dispersion is of the same order. We attribute the differences in localised excimer-like defects in one crystal structure featuring more co-facial orientation of molecules along a crystal axis. We conclude that in addition to the large electronic dispersion, the possibility of such photophysical defects is important in crystal structures that feature cofacial packing.

Results

Crystal structure

In this work, the molecules that have been synthesized contain a central pyrene core and differ by their side chains, which are located on the 1,3,6,8-positions of the pyrene molecule. One is a linear hexyl chain (Py-hexyl) while the other is a branched chain with a silicon core atom (Py-silanyl), see Fig. 4.18.

Since these molecules self-assemble in solution, crystals of millimeter size can be easily obtained by solution processing. Smaller crystals, a few dozens μm long, can

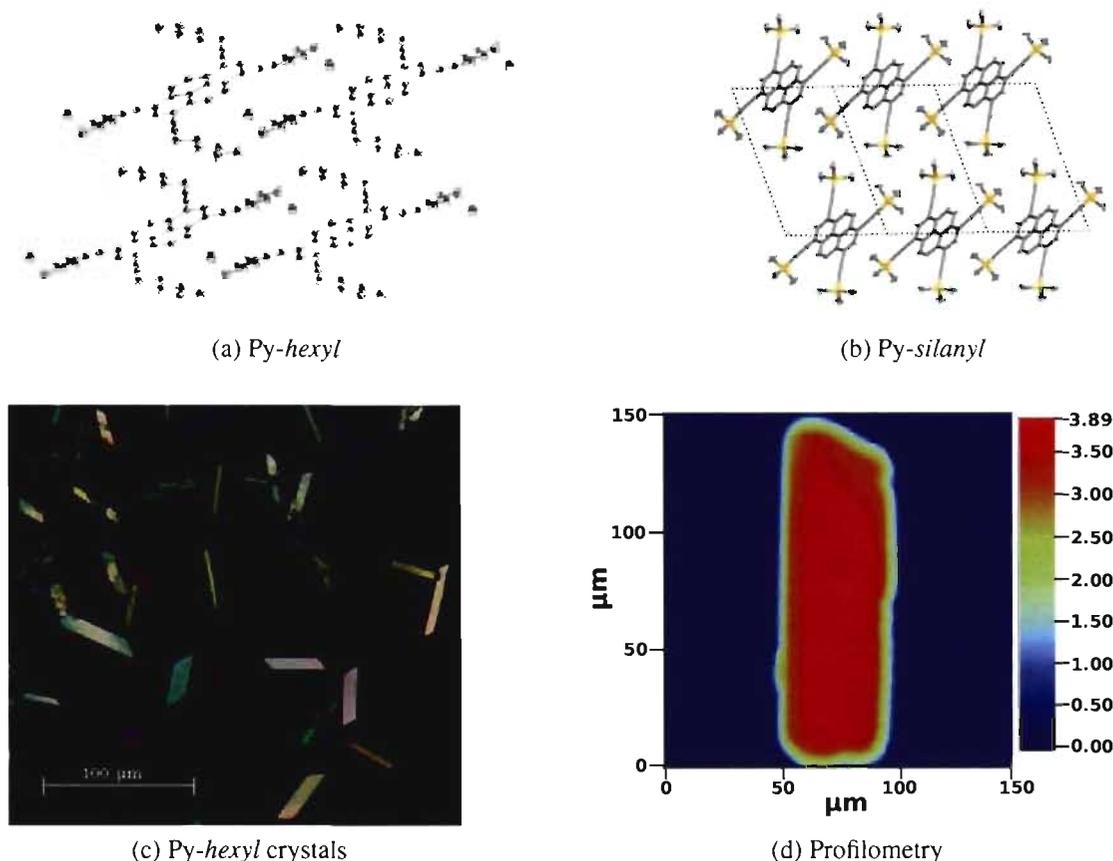


Figure 4.19: Crystalline structure view along the a axis is shown for (a) *Py-hexyl* and (b) *Py-silanyl*. Si atoms are shown in yellow. (c) POM view of *Py-hexyl* crystals drop-casted on a glass slide from an acetone solution (0.3 mg/mL). (d) Dektak image of *Py-hexyl* crystals

The distance between two molecular planes is 3.09 \AA and 3.34 \AA for *Py-hexyl* and *Py-silanyl* respectively. To describe the molecular orientation, we use the terminology introduced by Curtis et al. [28] which defines the pitch angle as the molecular slipping along the long molecular axis and the roll angle as the molecular slipping along the short axis. The *Py-hexyl* crystal is characterized by a pitch angle of 45.8 degrees and a roll angle of 66.9 degrees. These angles give rise to a molecular slipping of 3.18 \AA and 7.25 \AA along the long and short axis respectively. Since the pyrene core is 7.04 \AA long by 4.91 \AA wide, there is no direct π -stacking in the case of the *Py-hexyl* crystal. As can be seen in Fig. 4.20, the linear chains of adjacent molecules lie just above the conjugated

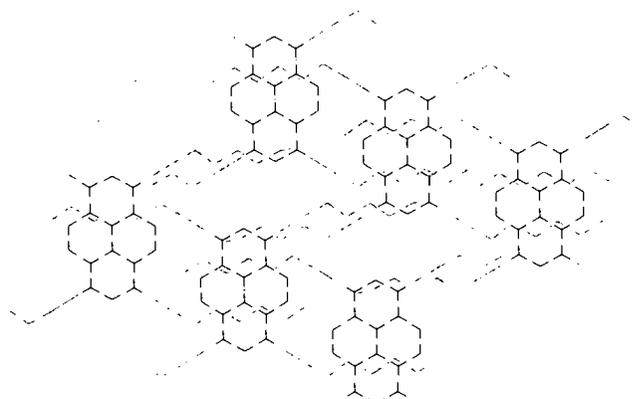


Figure 4.20: View of *Py-hexyl* crystal along the axis perpendicular to the molecular plane. Only some molecules have been kept in order to highlight the fact that the side chains from adjacent molecules lie above the pyrene core.

cores. In the case of the *Py-silanyl* crystal, the pitch angle is 58.0 degrees and roll angle is 13.0 degrees. The offset from a face-to-face π -stack is therefore 5.34 Å along the long axis and only 0.77 Å along the short axis, leaving a direct overlap of the π orbitals.

4.3.2.1 Spectroscopic measurements

We present steady-state absorption and PL measurements of the molecules in dilute solution and in polycrystalline films, on Fig. 4.21a and 4.21b, respectively. Since the dilute solutions showed no signs of aggregation nor excimeric behavior, we consider that the photophysics of the dilute solutions are representative of that of the isolated molecule.

One of the most distinctive feature of these results is the 0.74 eV redshift between the molecular and crystalline PL of *Py-silanyl*, while the PL of *Py-hexyl* redshifts by only 0.31 eV from solution to crystal. The photoluminescence spectra of films of various thicknesses (not shown here), ranging from 1.7 to 24.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, showed no variation in shape, therefore ruling out the phenomenon of self-absorption.

The absorption spectrum of *Py-hexyl* polycrystalline film exhibits clearly resolved vibrational structure, mimicking the molecular absorption spectrum. This is consistent with the absorption spectrum reported for the pure pyrene crystal. [10] On the contrary,

Py-*silanyl* absorption spectrum is very broad and mostly featureless. The 0-0 transition appears merely as a shoulder at 2.76 eV, while the vibrational replica remain unresolved. It also exhibits a long, non-gaussian slope that is usually related to disorder. Finally, the PLE spectra, reported in Fig. 4.21b, are in good agreement with the absorption spectra.

The vibrational progression of the solution spectra is clearly resolved and is similar for the two chromophores studied. We note that the spectrum of the Py-*silanyl* molecule is red-shifted by about 60 meV compared to Py-*hexyl* and that the shoulder that appears on the 0-0 transition of Py-*silanyl* is more pronounced. The absorption and fluorescence spectra are mirror images of each other, indicating that both the ground and excited states have a similar curvature of potential energy surface. The Stokes shift for both molecules is 20 meV, indicating that the reorganization energy is small.

Theoretical results

The energy level of the HOMO and LUMO orbitals are presented in Table 4.VI. These results were obtained for isolated molecules without any solvent effect correction. The Py-*silanyl* HOMO and LUMO orbitals can be seen in Fig. 4.22. We note that they do not differ from those of Py-*hexyl* corresponding orbitals. Both wave functions are delocalized over the pyrene core but also expand over the *sp*-hybridized carbon atoms from which stem the side chains. These atoms therefore strongly affect the electronic properties and are responsible for the reduced HOMO/LUMO energy gap compared to bare pyrene (only hydrogen atoms) which has a theoretical HOMO/LUMO gap of 3.84 eV. While orbitals are antisymmetric under a long molecular axis folding, the HOMO and LUMO are respectively symmetric and antisymmetric under short axis folding. This difference has a major consequence on the crystalline electronic structure as will be discussed later.

The energy of the first transition peak at the onset of absorption is 2.89 eV for Py-*hexyl* and 2.83 eV for Py-*silanyl*. This compares well to the first allowed optical transitions that are computed with the time-dependent DFT (TDDFT) formalism. In the case of Py-*hexyl* molecule, we obtained a transition at 2.79 eV with a 0.908 oscillator strength which is dominated by the HOMO and LUMO orbitals. For the Py-*silanyl* molecule, the

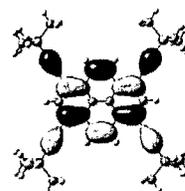
first transition is also predominantly a HOMO \rightarrow LUMO at 2.71 eV with an oscillator strength of 0.910.

The band structure of *Py-hexyl* and *Py-silanyl* crystals are presented in Fig. 4.23 where the symbols of the Brillouin zone high symmetry points are defined in the caption. The *Py-hexyl* crystal, with valence and conduction band edges at respectively $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$ and (000) has an indirect bandgap of 1.48 eV. However, the direct transition is only 70 meV higher in energy. This gap is much smaller than the gap reported for the molecule but this is principally due to the different functional that is used for the computation under periodic conditions. See the Computational Details section for more information. The maximum dispersion of the valence band is 0.44 eV and is obtained along the path $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0) \rightarrow (0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ while the conduction band shows its highest dispersion along the $(000) \rightarrow (\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$ axis and amounts to 0.22 eV. The *Py-silanyl* crystal has a direct bandgap of 1.50 eV. All directions of the reciprocal lattice that have a component along the ΓB axis are characterized by a valence band dispersion in the range 0.40 - 0.45 eV. This direction corresponds to the short a -axis of the primitive cell along which the molecules are π -stacked. There is no overlap of the molecular orbitals along the other directions as can be seen from the featureless bands in the ΓF and ΓG directions. The conduction band of the *Py-silanyl* crystal is narrower than the valence band with a total width of 0.10 eV. This is understood by the combination of the LUMO orbital symmetry and the intermolecular arrangement that results in a wave function energy that varies modestly with the phase in k -space. Indeed, higher lying empty bands broaden with, for example, a 0.29 eV dispersion along ΓD for the second empty band.

Discussion

Crystal structure

Other studies recognized the key role of the molecular side chains on the solid state packing [3, 80]. Here, we establish the same influence and we highlight the fact that side chain modification can lead to new materials with improved characteristics. The introduction of main group element on the molecule through side chain modification is of



(a) HOMO



(b) LUMO

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
<i>Py-hexyl</i>	-5.09	-2.18	2.91
<i>Py-silanyl</i>	-5.47	-2.61	2.86

Tableau 4.VI: Energy levels of *Py-hexyl* and *Py-silanyl* molecules obtained from DFT/B3LYP calculations.

Figure 4.22: (a) HOMO and (b) LUMO orbitals for pyrene derivative *Py-silanyl* obtained by DFT calculations.

great interest since it can profoundly affect the intermolecular interaction. Indeed, the intermolecular distance of 3.34 Å that characterizes *Py-silanyl* crystal is surprisingly short when we consider that electronic repulsion makes the face-to-face configuration energetically unfavorable. In fact, this distance is less than twice the carbon van der Waals radius ($2 \times 1.70 \text{ \AA} = 3.40 \text{ \AA}$) [15]. Indeed, π -stack crystals generally show an intermolecular distance of 3.4 to 3.6 Å [28, 49]. The *Py-silanyl* molecule is characterized by a branched chain bearing a silicon core atom that has a lower electronegativity than carbon atom. Based on a Mulliken population analysis, a positive charge of 1.22 electron is present on the silicon atoms. The electrostatic interaction between this charge and the neighboring positive charges lying on the pyrene core tightens the molecules together and therefore increases the orbital overlap. This observation opens the door to new developments in the design of organic crystals. Silicon is the sp^3 -bonding atom with the lowest electronegativity, but it could be interesting to test the effect of using atoms of the IIIB group as the core atoms of branched chains. On a more general basis, the use of main group elements in organic crystals can be regarded as an efficient way to improve the interatomic

overlap of electronic wave functions and, consequently, improve the charge mobility.

Spectroscopy

Pyrene's optical properties have been extensively studied in the past [10]. Compared to the bandgap of pure molecular pyrene in solution (3.33 eV [11]), that of *Py-hexyl* and *Py-silanyl* at 2.89 eV and 2.83 eV are redshifted. This is explained by the larger extent of the wave function over the the pyrene core and the *sp* hybridized carbon atoms from which the chains stem.

As can be seen from Fig. 4.21a, the shape of the absorption and emission spectra in solution of the two pyrene derivatives are very similar and thus are independent of the side chains, as was reported earlier for other pyrene derivatives.[30] Indeed, the HOMO and LUMO, which are the two orbitals implicated in this optical transition as supported by the TDDFT calculations, are localized on the discotic core and thus are very similar for the two molecules, which explains the similarity observed in the spectra.

We now turn our attention to the PL of polycrystalline films showed in Fig. 4.21b. *Py-hexyl* has two PL peaks, one (at 2.57 eV) that is narrow and the other (at 2.35 eV) that is much broader. This second peaks seems like the spectral signature of a spatially extended emitter. We thus attribute the PL spectrum of *Py-hexyl* to the fluorescence of the first excited singlet state and possibly an excimer-like emitter. In contrast, *Py-silanyl* PL spectrum is featureless and much lower in energy, two typical features of excimeric fluorescence. We thus attribute the *Py-silanyl* PL spectrum to an excimer, a specie which is known to exist in pure pyrene crystals and cofacial molecular crystals in general. [10] In addition, the shift between the PL peak of *Py-silanyl* in solution (molecular) and in film (excimer) is 740 meV, in striking accordance with the 6000 cm^{-1} rule. [12] It is worth precising that this low energy peak does not stem from a broader peak that would have been sculpted by self-absorption, because this phenomenon has been ruled out by the absence of dependance of the PL on film thickness.

Band structure

The highest hole mobility at room temperature in organics has been measured in highly purified pentacene crystal [48] at $35 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ and was clearly attributed to band transport by its temperature dependence. Different theoretical calculations evaluated the valence bandwidth of pentacene in the range 0.5-0.6 eV [27, 31]. Another well studied organic crystal, rubrene, has a valence bandwidth of 0.34 eV [29] and mobility as high as $20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [69]. With a valence band dispersion of 0.44-0.45 eV, the crystals presented here have an electronic structure that could lead to high hole mobility. It is quite remarkable that, despite the fact that *Py-hexyl* and *Py-silanyl* crystals differ considerably in their molecular orientation due to their respective side chains, their bands dispersion are comparable. In the case of *cPy-hexyl*, the large roll angle gives rise to an orbital overlap along a diagonal direction of the lattice and this is reflected in the band structure. On the contrary, the *Py-silanyl* molecules have a partial cofacial overlap of their π electrons and this π -stacking direction is in accordance with the maximum direction of the Brillouin zone. Further theoretical and experimental investigations on these simple crystals (one molecule per primitive cell) could lead to a better understanding of the structural parameters that favor carrier mobility. In particular, one could address the still open question of the higher mobility in herringbone packing versus π -stacking.

Experimental

The pyrene derivatives studied in this work were synthesized by Yves Geerts and used as is.

X-ray diffraction measurements were performed on single crystals of *Py-hexyl* and *Py-silanyl* using a Bruker Microstar diffractometer operating with a rotating anode generating $\text{CuK}\alpha$ radiation (1.54 Å). The structure was solved and refined by the laboratory of X-ray diffraction at Université de Montréal.¹

¹Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC 703228 and CCDC 703229. Copies of the data can be obtained free of charge from www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html or on application to Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK. Tel : (+44) 1223 336 408 Fax : (+44) 1223 336 033

The single crystals used for this experiment were slowly grown from solution in the following manner. A small vial containing a concentrated solution (5 mg/mL) of pyrene derivative *Py-hexyl* in spectrophotometric grade chloroform (Sigma Aldrich) as the solvent was inserted into a bigger vial containing acetone (Recochem inc.) and was closed with a lid, thus exposing the solution to acetone vapor. The latter being a 'bad' solvent for *Py-hexyl*, its solubility decreased slowly and the molecules then self-assembled into small, needle-shaped crystals. *Py-silanyl* crystals were slowly grown from an acetone solution (0.3 mg/mL) and formed long, needle shaped crystals.

Polarized optical micrographs (POM) were acquired by a Nikon D80 SLR camera mounted on a Carl Zeiss microscope equipped with two polarizers. The crystalline films studied by POM were produced by drop-casting a concentrated solution onto a glass microscope slide.

Absorption spectra were acquired with a Varian Cary 500 spectrophotometer. Quartz cuvettes with a 10 mm pathlength (Hellma) were used to hold the solution.

The light source used for acquiring the Raman spectra was a Ti:sapphire laser pumped by a Verdi-V6 laser. The scattered light was harvested by a double spectrometer U-1000 with a focal length of 1 m and gratings with 1800 t/mm. The spectra were acquired by a photomultiplier tube and a photon counter. The data were spectrally corrected using a MATLAB script. Raman spectra of *Py-hexyl* and *Py-silanyl* in chloroform solution (3 mg/mL) were obtained for a 300 mW and 7005 Å laser beam.

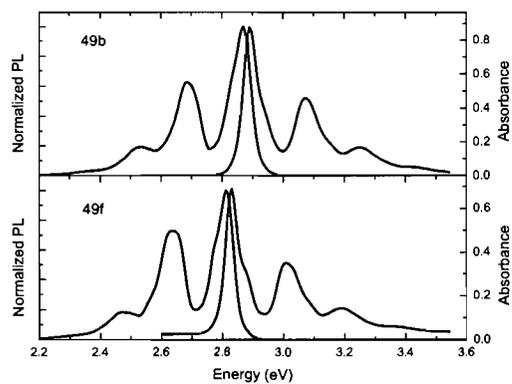
Profilometry measurements were acquired with a stylus profilometer (Veeco Dektak 150) in map scan mode, using a stylus of radius 12.5 μm and applying a stylus force of 1.00 mg.

Computational details

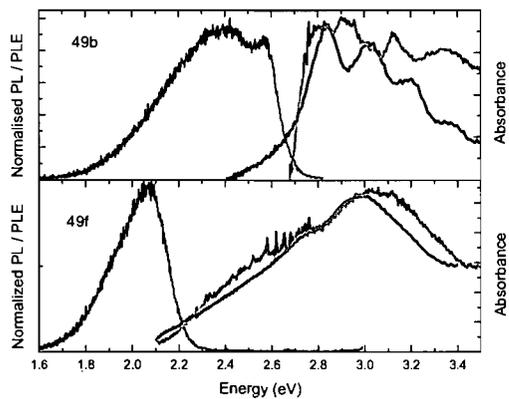
The crystalline electronic properties have been computed in the framework of density functional theory by using the Abinit [43] program. The exchange and correlation energy was treated with the PBE [65] functional. Special care was paid to structural parameters and electronic properties during the convergence study. The results shown

here were obtained with a 3x3x3 k -point Monkhorst-Pack grid, a cutoff energy of 35 Ha and a tolerance on the maximum force of 5×10^{-5} Hartree/au. Despite the well-known inability of DFT to describe van der Waals interactions [93], it has been shown [44] that restricting the primitive cell to experimental parameters yields crystalline structures in good agreement with experience. We find that the internal parameters of the optimized Py-*hexyl* crystal fit remarkably the experiment. Indeed, the distance between two molecular plane, the pitch angle and the roll angle all fit experimental data within 1.5 %. In the case of the Py-*silanyl* crystal, the deviation is more considerable. While the distance between two molecular plane is larger by 5 %, the pitch and roll angles are lower by 3 % and 13 % respectively. However, the use of the optimized or experimental structures to compute the band diagrams does not affect the shape of the bands. It is worth noting that all intramolecular bonds fit the experimental ones within 2.5%. For the interatomic angles, the deviation from experimental measurements is less than 1%, except one of the branches whose *sp*-carbons and the silicon atoms show an angle 1.7% too narrow (For further details, see Supplementary Info).

The molecular electronic properties have been obtained with the Gaussian 03 [38] package and the B3LYP [6, 52] functional. The 6-311G(d) basis set was employed with *Tight* convergence criteria (maximum force converged to 1.5×10^{-5} Ha/au with a residual mean square of 1.0×10^{-5} Ha/au) and a SCF convergence criterion of 1.0×10^{-10} Ha. Time-dependant DFT (TDDFT) calculations allowed us to assess the optical transitions of the molecules.



(a)



(b)

Figure 4.21: (a) Absorption and emission spectra of *Py-hexyl* (top) and *Py-silanyl* (bottom) in chloroform at room temperature. (b) Absorption, emission and excited emission (grey) spectra of *Py-hexyl* (top) and *Py-silanyl* (bottom) of solution-casted films.

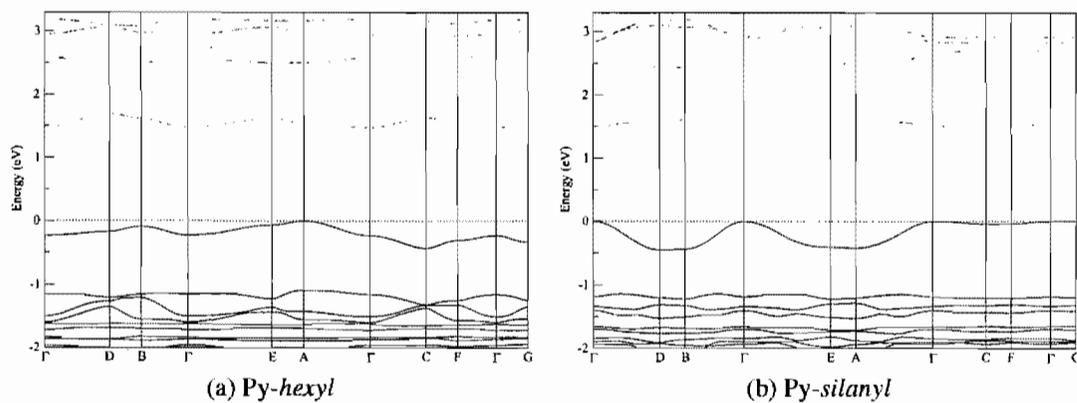


Figure 4.23: Band structure of *Py-hexyl* (a) and *Py-silanyl* (b) crystals. Symbols refer to the following points of the Brillouin zone : $\Gamma = (000)$; $D = (\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$; $B = (\frac{1}{2}00)$; $E = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$; $A = (\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$; $C = (0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$; $F = (0\frac{1}{2}0)$; $G = (00\frac{1}{2})$. The Fermi energy has been set to 0 eV.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

Dans cinquante ans, lorsque je relirai ce mémoire, qu'en sera-t-il advenu de l'électronique organique ? Est-ce que ça n'aura été qu'un feu de paille, une promesse de révolution faite de n'être pas parvenu à maîtriser et à exploiter la nature des propriétés opto-électroniques ? Ou bien le pari aura-t-il été relevé et vivrons-nous à l'ère de « l'organique », avec nos dispositifs électroniques et nos sources d'énergie complètement intégrés à l'environnement, à nos utilitaires et à nos vêtements ? L'avenir le dira, mais, chose certaine, en ce début du XXI^e siècle, il aura été captivant d'inscrire mes travaux de maîtrise dans ce domaine.

Les défis auxquels fait face l'électronique organique sont d'ordre multidisciplinaire. Beaucoup reste à faire et cela à tous les niveaux, qu'il s'agisse de la synthèse, de la caractérisation ou de l'intégration. Dans les trois cas, il est nécessaire de conjuguer les approches expérimentale et théorique afin d'apporter une réponse globale aux problèmes qui se posent. Les collaborations que j'ai entretenues avec le groupe du professeur Mario Leclerc en chimie des polymères électroactifs et photoactifs ainsi que celui du professeur Carlos Silva en optoélectronique supramoléculaire ont été déterminantes dans mon parcours et ont généré des projets grandement stimulants.

Dans le premier cas, la caractérisation théorique de polymères nous permet de mieux comprendre leurs propriétés électroniques et de cibler les modifications structurelles qui sont souhaitables en vue d'une application aux cellules solaires organiques. Alors que je quitte, Simon Lévesque reprend le flambeau et effectue présentement des calculs sur une toute nouvelle classe de polymères prometteurs qui possèdent une largeur de bande interdite plus petite et dont les niveaux électroniques sont mieux adaptés à l'accepteur.

Dans le second cas, les travaux avec le professeur Silva nous ont permis de faire une caractérisation rigoureuse de la photo-physique ainsi que de la structure électronique de trois cristaux moléculaires. Les cristaux de pyrène se sont révélés particulièrement intéressants et ce à deux points de vue. D'abord, la dispersion de leur bande de valence

permet de croire que la masse effective des trous pourrait être faible. Ensuite, leur organisation moléculaire qui diffère considérablement devrait permettre d'approfondir les paramètres structurels qui influencent le transport pour des systèmes gouvernés par des interactions de van der Waals. Il est souhaitable que des mesures de mobilités soient effectuées sur ces matériaux dans un avenir rapproché. Des calculs théoriques dans l'approximation des liaisons fortes pourraient alors être menés, qui permettraient de déterminer le rôle de l'empilement π sur les intégrales de transfert.

À mon sens, le principal défi auquel est confronté le domaine de l'électronique organique est la mobilité des porteurs de charge qui limite présentement la sphère des applications au seul domaine des diodes électro-luminescentes. Dans le cas des films de polymères pour lesquels le transport de charge est dominé par un processus statistique, le formalisme de la DFT n'est peut-être pas le plus approprié pour dégager un modèle global qui permettrait d'améliorer la mobilité. La principale force de la DFT au niveau des polymères demeure la caractérisation des orbitales moléculaires.

Afin d'aborder la question de la mobilité, c'est au niveau des cristaux moléculaires que la DFT est susceptible d'apporter la plus grande contribution. Des défis considérables se dressent cependant tant au niveau de l'implémentation qu'à celui des fonctionnelles d'échange-corrélation.

La cellule primitive des cristaux moléculaires possède, dans le meilleur des cas, quelques dizaines d'atomes. Ce nombre augmente cependant rapidement lorsque la cellule primitive comporte plusieurs molécules et les codes qui utilisent des bases d'orbitales localisées (Gaussian) ou des bases d'ondes planes (ABINIT) sont peu efficaces pour traiter de tels systèmes. Le développement de codes qui utilisent des ondelettes comme ensemble de base, par exemple le projet BigDFT [9], est prometteur et pourrait s'avérer essentiel pour approfondir les propriétés électroniques des cristaux moléculaires.

Un autre aspect du calcul DFT qui limite présentement son application au domaine des cristaux moléculaires est l'inaptitude des fonctionnelles à décrire les interactions de van der Waals. En effet, dans l'approximation de la densité locale et même dans celle du gradient conjugué, les fonctionnelles n'arrivent pas à décrire les systèmes hau-

tement inhomogènes. Des progrès sont faits dans le développement de nouvelles fonctionnelles [33] qui pourraient conduire à de véritables calculs d'optimisation structurelle ne nécessitant pas de connaître les paramètres de la cellule primitive au préalable. Il s'agirait là d'un développement majeur.

Le calcul DFT de la structure électronique des molécules, polymères et cristaux qui forment la couche active des dispositifs organiques est donc un domaine de recherche qui fait face à des défis nombreux et motivants, et ce tant au niveau des applications qu'au niveau fondamental. Je termine ma maîtrise avec le sentiment que j'ai contribué au développement des cellules solaires organiques. J'espère que mes travaux, et en particulier ce mémoire, pourra être d'une quelconque aide aux futurs étudiants du groupe de Michel Côté.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Z. S. An, J. S. Yu, S. C. Jones, S. Barlow, S. Yoo, B. Domercq, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, B. Kippelen et S. R. Marder. High electron mobility in room-temperature discotic liquid-crystalline perylene diimides. *Advanced Materials*, 17 (21):2580–+, 2005.
- [2] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1976.
- [3] M. Ashizawa, K. Yamada, A. Fukaya, R. Kato, K. Hara et J. Takeya. Effect of molecular packing on field-effect performance of single crystals of thienyl-substituted pyrenes. *Chemistry of Materials*, 20(15):4883–4890, 2008.
- [4] P. F. Barbara, T. J. Meyer et M. A. Ratner. Contemporary issues in electron transfer research. *Journal of Physical Chemistry*, 100(31):13148–13168, 1996.
- [5] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Physical Review A*, 38(6):3098–3100, 1988.
- [6] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry .3. the role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [7] D. Beljonne, Z. Shuai, R. H. Friend et J. L. Bredas. Theoretical investigation of the lowest singlet and triplet-states in poly(para-phenylene vinylene)oligomers. *Journal of Chemical Physics*, 102(5):2042–2049, 1995.
- [8] M. N. Berberan-Santos. Analytical inversion of the laplace transform without contour integration : application to luminescence decay laws and other relaxation functions. *Journal of Mathematical Chemistry*, 38(2):165–173, 2005.
- [9] BigDFT. http://inac.cea.fr/L_Sim/BigDFT/.
- [10] J B Birks. Excimers. *Reports on Progress in Physics*, 38(8):903–974, 1975.

- [11] J. B. Birks et A. A. Kazzaz. Excimer fluorescence. xii. the pyrene crystal excimer interaction potential. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)*, 304(1478):291–301, 1968.
- [12] J. B. Birks, M. D. Lumb et I. H. Munro. 'excimer' fluorescence. v. influence of solvent viscosity and temperature. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)*, 280(1381):289–297, 1964.
- [13] N. Blouin, A. Michaud, D. Gendron, S. Wakim, E. Blair, R. Neagu-Plesu, M. Belletete, G. Durocher, Y. Tao et M. Leclerc. Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130(2):732–742, 2008.
- [14] N. Blouin, A. Michaud et M. Leclerc. A low-bandgap poly(2,7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells. *Advanced Materials*, 19(17):2295–+, 2007.
- [15] A. Bondi. van der waals volumes and radii. *Journal of Physical Chemistry*, 68(3):441–451, 1964.
- [16] P. L. T. Boudreault, A. Michaud et M. Leclerc. A new poly(2,7-dibenzosilole) derivative in polymer solar cells. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(22):2176–2179, 2007.
- [17] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen et S. Sariciftci. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters*, 340(3-4):232–236, 2001.
- [18] J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu et J. Cornil. Charge-transfer and energy-transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers : A molecular picture. *Chemical Reviews*, 104(11):4971–5003, 2004.

- [19] J. F. Briere et M. Cote. Electronic, structural, and optical properties of conjugated polymers based on carbazole, fluorene, and borafuorene. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(10):3123–3129, 2004.
- [20] K. Capelle. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36(4A):1318–1343, 2006.
- [21] R. F. Chen, Q. L. Fan, C. Zheng et W. Huang. A general strategy for the facile synthesis of 2,7-dibromo-9-heterofluorenes. *Organic Letters*, 8(2):203–205, 2006.
- [22] R. F. Chen, C. Zheng, Q. L. Fan et W. Huang. Structural, electronic, and optical properties of 9-heterofluorenes : A quantum chemical study. *Journal of Computational Chemistry*, 28(13):2091–2101, 2007.
- [23] D. P. Chong, O. V. Gritsenko et E. J. Baerends. Interpretation of the kohn-sham orbital energies as approximate vertical ionization potentials. *Journal of Chemical Physics*, 116(5):1760–1772, 2002.
- [24] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus et R. H. Friend. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434(7030):194–199, 2005.
- [25] A. E. Clark, C. Y. Qin et A. D. Q. Li. Beyond exciton theory : A time-dependent dft and franck-condon study of perylene diimide and its chromophoric dimer. *Journal of the American Chemical Society*, 129(24):7586–7595, 2007.
- [26] C. Cohen-Tannoudji et B. D. Franck Laloe. *Mécanique quantique*. Hermann, éditeurs des sciences et des arts, 2000.
- [27] J. Cornil, D. Beljonne, J. P. Calbert et J. L. Bredas. Interchain interactions in organic pi-conjugated materials : Impact on electronic structure, optical response, and charge transport. *Advanced Materials*, 13(14):1053–1067, 2001.

- [28] M. D. Curtis, J. Cao et J. W. Kampf. Solid-state packing of conjugated oligomers : from pi-stacks to the herringbone structure. *Journal of the American Chemical Society*, 126(13):4318–4328, 2004.
- [29] D. A. da Silva, E. G. Kim et J. L. Bredas. Transport properties in the rubrene crystal : Electronic coupling and vibrational reorganization energy. *Advanced Materials*, 17(8):1072–+, 2005.
- [30] V. de Halleux, J.-P. Calbert, P. Brocorens, J. Cornil, J.-P. Declercq, J.-L. Brédas et Y. Geerts. 1,3,6,8-tetraphenylpyrene derivatives : Towards fluorescent liquid-crystalline columns ? *Advanced Functional Materials*, 14(7):649–659, 2004.
- [31] G. A. de Wijs, C. C. Mattheus, R. A. de Groot et T. T. M. Palstra. Anisotropy of the mobility of pentacene from frustration. *Synthetic Metals*, 139(1):109–114, 2003.
- [32] C. D. Dimitrakopoulos et P. R. L. Malenfant. Organic thin film transistors for large area electronics. *Advanced Materials*, 14(2):99–+, 2002.
- [33] M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D. C. Langreth et B. I. Lundqvist. Van der waals density functional for general geometries. *Physical Review Letters*, 92(24):–, 2004.
- [34] R. M. Dreizler et E. K. U. Gross. *Density functional theory : an approach to the quantum many-body problem*. Springer-Verlag, 1990.
- [35] U.S. Department of Energy Energy Information Administration. World consumption of primary energy by energy type and selected country groups, 1980-2004. 2006.
- [36] A. Franceschetti et S. T. Pantelides. Excited-state relaxations and franck-condon shift in si quantum dots. *Physical Review B*, 68(3):–, 2003.
- [37] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund et W. R.

- Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397(6715):121–128, 1999.
- [38] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez et J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [39] S. Goedecker, M. Teter et J. Hutter. Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Physical Review B*, 54(3):1703–1710, 1996.
- [40] A. Greiner. A commentary on "polyarylenes and poly(arylenevinylenes), 7. a soluble ladder polymer via bridging of functionalized polyp-phenylene)-precursors". *Macromolecular Rapid Communications*, 26(17):1361–1361, 2005.
- [41] D. J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics - 3rd ed.* Prentice-Hall, 1999.
- [42] M. Gross, D. C. Muller, H. G. Nothofer, U. Scherf, D. Neher, C. Brauchle et K. Meerholz. Improving the performance of doped pi-conjugated polymers for use in organic light-emitting diodes. *Nature*, 405(6787):661–665, 2000.
- [43] The ABINIT Group. <http://www.abinit.org>.

- [44] K. Hummer, P. Puschnig et C. Ambrosch-Draxl. Ab initio study of anthracene under high pressure. *Physical Review B*, 67(18):–, 2003.
- [45] OECD International Energy Agency. Renewables in global energy supply - an IEA fact sheet. 2007.
- [46] M. Jaiswal et R. Menon. Polymer electronic materials : a review of charge transport. *Polymer International*, 55(12):1371–1384, 2006.
- [47] J. F. Janak. Proof that $\frac{\partial \epsilon}{\partial n_i} = \epsilon_i$ in density-functional theory. *Physical Review B*, 18(12):7165–7168, 1978.
- [48] O. D. Jurchescu, J. Baas et T. T. M. Palstra. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Applied Physics Letters*, 84(16):3061–3063, 2004.
- [49] E. G. Kim, V. Coropceanu, N. E. Gruhn, R. S. Sanchez-Carrera, R. Snoeberger, A. J. Matzger et J. L. Bredas. Charge transport parameters of the pentathienoacene crystal. *Journal of the American Chemical Society*, 129(43):13072–13081, 2007.
- [50] F. B. Kooistra, J. Knol, F. Kastenbergh, L. M. Popescu, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon et J. C. Hummelen. Increasing the open circuit voltage of bulk-heterojunction solar cells by raising the lumo level of the acceptor. *Organic Letters*, 9(4):551–554, 2007.
- [51] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger et J. A. Pople. Self-consistent molecular-orbital methods .20. basis set for correlated wave-functions. *Journal of Chemical Physics*, 72(1):650–654, 1980.
- [52] C. T. LEE, W. T. Yang et R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. *Physical Review B*, 37(2):785–789, 1988.
- [53] Z. Q. Li, V. Podzorov, N. Sai, M. C. Martin, M. E. Gershenson, M. Di Ventra et D. N. Basov. Light quasiparticles dominate electronic transport in molecular crystal field-effect transistors. *Physical Review Letters*, 99(1):–, 2007.

- [54] W. Ma, J. Y. Kim, K. Lee et A. J. Heeger. Effect of the molecular weight of poly(3-hexylthiophene) on the morphology and performance of polymer bulk heterojunction solar cells. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(17):1776–1780, 2007.
- [55] G. Malliaras et R. Friend. An organic electronics primer. *Physics Today*, 58(5):53–58, 2005.
- [56] R. A. Marcus. Electron-transfer reactions in chemistry - theory and experiment. *Reviews of Modern Physics*, 65(3):599–610, 1993.
- [57] M. A. L. Marques et E. K. U. Gross. Time-dependent density functional theory, chapter in a primer in density functional theory. Dans F. Nogueira C. Fiolhais et M. A. L. Marques, éditeurs, *A Primer in Density Functional Theory*. Springer-Verlag, 2003.
- [58] R. M. Martin. *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [59] V. May et O. Kuhn. *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*. Wiley-VCH, 2004.
- [60] F. Meyers, A. J. Heeger et J. L. Bredas. Fine tuning of the band-gap in conjugated polymers via control of block copolymer sequences. *Journal of Chemical Physics*, 97(4):2750–2758, 1992.
- [61] J. Muscat, A. Wander et N. M. Harrison. On the prediction of band gaps from hybrid functional theory. *Chemical Physics Letters*, 342(3-4):397–401, 2001.
- [62] D. R. Myers. Nrel spectral standards development and broadband radiometric calibrations. Presented at the National Center for Photovoltaics and Solar Program Review Meeting, 24-26 March 2003, Denver, Colorado.

- [63] G. Onida, L. Reining et A. Rubio. Electronic excitations : density-functional versus many-body green's-function approaches. *Reviews of Modern Physics*, 74(2):601–659, 2002.
- [64] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger et G. C. Bazan. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature Materials*, 6(7):497–500, 2007.
- [65] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [66] J. P. Perdew et S. Kurth. Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century. Dans F. Nogueira C. Fiolhais et M. A. L. Marques, éditeurs, *A Primer in Density Functional Theory*. Springer-Verlag, 2003.
- [67] P. Peumans et S. R. Forrest. Separation of geminate charge-pairs at donor-acceptor interfaces in disordered solids. *Chemical Physics Letters*, 398(1-3):27–31, 2004.
- [68] A. Piaggi, R. Tubino et L. Colombo. Electronic states in one-dimensional polymeric superlattices - a tight-binding approach. *Physical Review B*, 51(3):1624–1630, 1995.
- [69] V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers et M. E. Gershenson. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Physical Review Letters*, 93(8):–, 2004.
- [70] M. Pope et C. E. Swenberg. *Electronic processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford Science Publications, 1999.
- [71] P. Prins, F. C. Grozema, J. M. Schins, S. Patil, U. Scherf et L. D. A. Siebbeles. High intrachain hole mobility on molecular wires of ladder-type poly(p-phenylenes). *Physical Review Letters*, 96(14):–, 2006.

- [72] B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans et J. Poortmans. Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors. *Progress in Photovoltaics*, 15(8):659–676, 2007.
- [73] M. Reyes-Reyes, K. Kim et D. L. Carroll. High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)c-61 blends. *Applied Physics Letters*, 87(8):–, 2005.
- [74] E. Runge et E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12):997–1000, 1984.
- [75] M. C. Scharber, D. Wuhlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger et C. L. Brabec. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells - towards 10 % energy-conversion efficiency. *Advanced Materials*, 18(6):789–+, 2006.
- [76] U. Scherf et K. Mullen. Polyarylenes and poly(arylenevinylenes) .7. a soluble ladder polymer via bridging of functionalized poly(para-phenylene)-precursors. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 12(8):489–497, 1991.
- [77] L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkotter, K. Mullen, E. Moons, R. H. Friend et J. D. MacKenzie. Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science*, 293(5532):1119–1122, 2001.
- [78] J. P. Schmidtke, R. H. Friend, M. Kastler et K. Mullen. Control of morphology in efficient photovoltaic diodes from discotic liquid crystals. *Journal of Chemical Physics*, 124(17):–, 2006.
- [79] R. Scholz, A. Y. Kobitski, D. R. T. Zahn et M. Schreiber. Investigation of molecular dimers in alpha-ptcda by ab initio methods : Binding energies, gas-to-crystal shift, and self-trapped excitons. *Physical Review B*, 72(24):–, 2005.
- [80] W. S. Shin, H. H. Jeong, M. K. Kim, S. H. Jin, M. R. Kim, J. K. Lee, J. W. Lee et Y. S. Gal. Effects of functional groups at perylene diimide derivatives on organic photovoltaic device application. *Journal of Materials Chemistry*, 16(4):384–390, 2006.

- [81] L. H. Slooff, S. C. Veenstra, J. M. Kroon, D. J. D. Moet, J. Sweelssen et M. M. Koetse. Determining the internal quantum efficiency of highly efficient polymer solar cells through optical modeling. *Applied Physics Letters*, 90(14):–, 2007.
- [82] N. Stingelin-Stutzmann, E. Smits, H. Wondergem, C. Tanase, P. Blom, P. Smith et D. De Leeuw. Organic thin-film electronics from vitreous solution-processed rubrene hypereutectics. *Nature Materials*, 4(8):601–606, 2005.
- [83] R. A. Street. Carrier mobility, structural order, and solar cell efficiency of organic heterojunction devices. *Applied Physics Letters*, 93(13):–, 2008.
- [84] M. Svensson, F. L. Zhang, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, J. C. Hummelen, J. M. Kroon, O. Inganäs et M. R. Andersson. High-performance polymer solar cells of an alternating polyfluorene copolymer and a fullerene derivative. *Advanced Materials*, 15(12):988–+, 2003.
- [85] H. A. M. van Mullekom, J. A. J. M. Vekemans et E. W. Meijer. Band-gap engineering of donor-acceptor-substituted pi-conjugated polymers. *Chemistry-a European Journal*, 4(7):1235–1243, 1998.
- [86] E. G. Wang, L. Wang, L. F. Lan, C. Luo, W. L. Zhuang, J. B. Peng et Y. Cao. High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative. *Applied Physics Letters*, 92(3):–, 2008.
- [87] W. C. Wu et W. C. Chen. Theoretical electronic structure and properties of alternating fluorene-acceptor conjugated copolymers and their model compounds. *Journal of Polymer Research*, 13(6):441–449, 2006.
- [88] S. Yamaguchi et K. Tamao. A key role of orbital interaction in the main group element-containing pi-electron systems. *Chemistry Letters*, 34(1):2–7, 2005.
- [89] S. S. Zade et M. Bendikov. Theoretical study of long oligothiophene dications : Bipolaron vs polaron pair vs triplet state. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(32):15839–15846, 2006.

- [90] J. Zaumseil, R. H. Friend et H. Sirringhaus. Spatial control of the recombination zone in an ambipolar light-emitting organic transistor. *Nature Materials*, 5(1):69–74, 2006.
- [91] Y. X. Zhang, X. Cai, Y. Z. Bian, X. Y. Li et J. Z. Jiang. Heteroatom substitution of oligothienoacenes : From good p-type semiconductors to good ambipolar semiconductors for organic field-effect transistors. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(13):5148–5159, 2008.
- [92] N. U. Zhanpeisov, S. Nishio et H. Fukumura. Density functional theory study of vibrational properties of the 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride (ptcda) molecule : Ir, raman, and uv-vis spectra. *International Journal of Quantum Chemistry*, 105(4):368–375, 2005.
- [93] Y. Zhao et D. G. Truhlar. Benchmark databases for nonbonded interactions and their use to test density functional theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 1(3):415–432, 2005.