



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique de la matière condensée

Par :

**Melle Chérif Chahinez**

Sur le thème

---

## **La détermination des propriétés structurales, énergétique et électronique par des calculs ab-initio d'un matériau moléculaire**

---

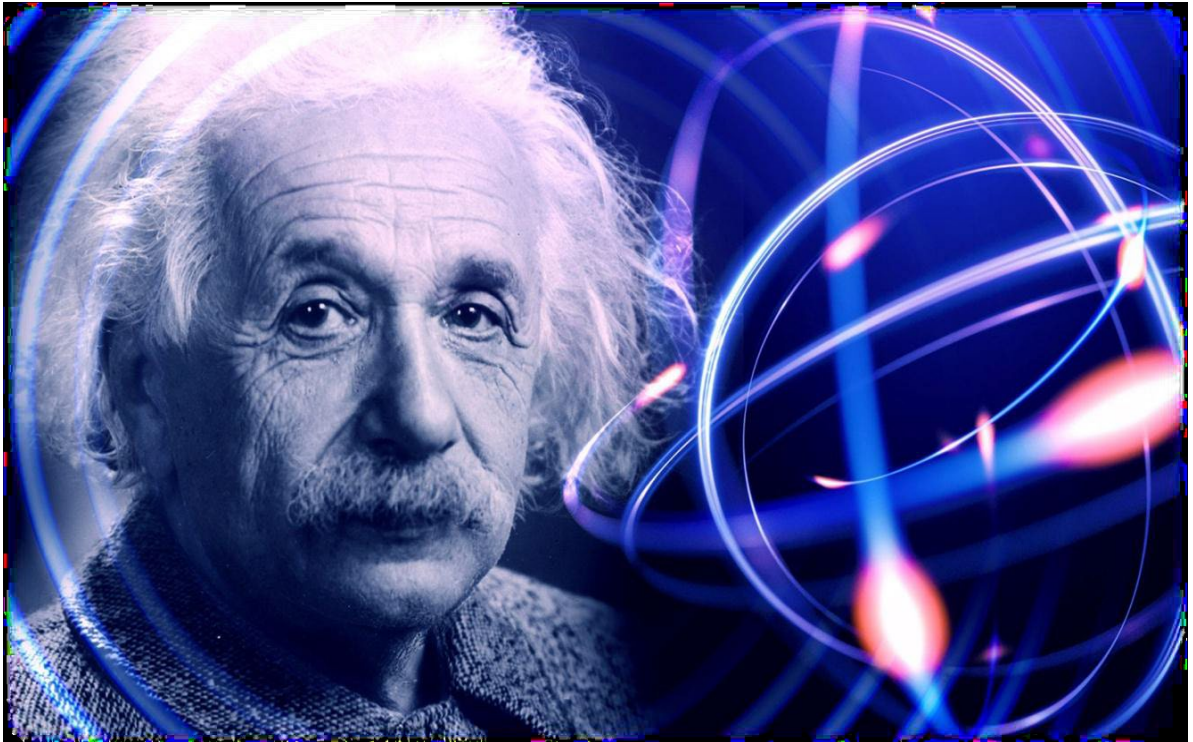
Soutenu publiquement le 15 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme SARI ALI Inchirah    MCB  
Mme BOUTASTA Amel    MCB  
Mr ZAIR Latifa            MCB

Université de Tlemcen    Présidente  
Université de Tlemcen    Encadrante  
Université de Tlemcen    Examinatrice

*Année Universitaire : 2022 ~ 2023*

«Toute personne qui n'a jamais commis d'erreurs n'a jamais tenté d'innover »



« La vie est comme une bicyclette.

Pour garder l'équilibre, il faut avancer »

– Albert Einstein



# Remercîment

*En préambule à ce mémoire, je remercie tout d'abord ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné durant toutes ces années le courage, la confiance, la volonté et la foi en moi-même, qui m'ont permis de mener à terme ce présent travail*

*Ce travail a été réalisé à l'Université d'Abou Bekr-Belkaid de Tlemcen, faculté des sciences, département de physique, au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables « URMER ».*

*Les premières personnes que je tiens à remercier sont **mes parents** pour leur contribution, leur soutien et leur patience tout au long de mon parcours scolaire et universitaire.*

*Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à mon encadrant madame **Boutasta Amel** maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'être l'encadrant de mémoire et pour son soutien ainsi que sa disponibilité et ses encouragements qui m'ont été très utiles pour mener à bien ce travail, je la remercie très profondément.*

*Je tiens à remercier tous mes amis qui m'ont aidé de loin ou de près dans la réalisation de ce travail.*

*Enfin j'adresse aussi mes remerciements aux différents membres de jury qui me font l'honneur d'évaluer, d'examiner et d'enrichir ce modeste travail.*

*Merci à tous !!*

# ♥ *Je dédie ce travail à ...*

*A mon très cher père...*

*Tu as été la personne, la première qui m'a soutenu et encouragé à embrasser ces longues études. Ta simplicité, ton humilité, ton sens de l'écoute et du partage, sont de grandes valeurs humaines qui ont fait de toi un homme de référence dans ta communauté. Que le Tout Puissant t'accorde longue vie afin que tu puisses bénéficier pleinement des fruits de ce travail.*

*A ma très chère mère...*

*Mère exemplaire pour mes frères et moi-même ; tu as su donner l'éducation qu'il nous faut pour affronter les épreuves de la vie. Tu nous as comblés de ton amour maternel et tu répondais présente à chacune de nos sollicitations. Puisse le Tout Puissant t'accorder longue vie afin de profiter des fruits de ce labeur.*

*A mes chers frères : Zakaria et Youcef et Yacine.*

*Ma copine FATIMA et sa famille.*

*A tous mes professeurs qui m'ont transmis le meilleur de leur savoir.*

*À toutes mes amies, et collègues de la promotion (Physique*

*De la matière condensée 2023).*

**CHAHINEZ**

# Table Des Matières

Table Des Matières .....	V
Liste Des Abréviations.....	1
<i>Introduction Générale</i> .....	2
<i>Chapitre 1 :</i> .....	6
<i>Revue de la littérature sur les matériaux (PEDOT)</i> .....	6
<b>1.1. Introduction</b> .....	7
<b>1.2. Polymères conjugués, semi-conducteurs et polymères conducteurs</b> .....	8
1.2.1 Electrons $-\pi$ et conjugaison.....	8
1.2.2 Polymères conjugués.....	10
1.2.3 Polymères semi-conducteurs.....	10
1.2.4 Polymères conducteurs.....	12
<b>1.3. Propriétés du poly (3,4-éthylendioxythiophène) (PEDOT)</b> .....	13
1.3.1 Structure .....	13
1.3.2 Propriétés.....	14
1.3.1.3 Applications technologiques .....	14
<b>1.6 Conclusion</b> .....	15
<i>Chapitre 2 :</i> .....	20
<i>Méthodes utilisées pour les calculs Ab-initio</i> .....	20
<b>2.1 Introduction</b> .....	21
<b>2.2 Définition des méthodes de calculs ab-initio</b> .....	21
<b>2.3 Méthodes quantiques : Equation de Schrödinger</b> .....	21

<b>2.4. Résolution classique de l'équation du Schrödinger</b> .....	<b>24</b>
2.4.1 Approximation de BORN-OPPENHEIMER (1927).....	24
2.4.2 Approximation des électrons indépendants dite de HARTREE (1928).....	24
2.4.3 Approximation de HARTREE -FOCK (1930).....	25
<b>2.5 Résolution de l'équation de Schrödinger par la DFT</b> .....	<b>26</b>
2.5.1 Origine de la théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT) .....	26
2.5.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité .....	27
2.5.3 Théorème de Hohenberg-Kohn (1964) .....	28
2.5.4 Les équations de Kohn–Sham (1965) .....	28
<b>2.6 Approximation utilisées dans la DFT</b> .....	<b>29</b>
2.6.1 Approximation de la densité LOCALE (LDA).....	29
2.6.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA) .....	29
2.6.3 Approximation de gradient généralisée (GGA).....	30
2.6.4 Fonctionnelles hybrides <b>B3LYP</b> .....	30
<b>2.7 Spectroscopie infra-rouge IR</b> .....	<b>30</b>
<b>Principe</b> .....	<b>32</b>
<i>Chapitre 3 :</i> .....	<b>36</b>
<i>Simulation, résultats et discussions</i> .....	<b>36</b>
<b>3.1 Introduction</b> .....	<b>37</b>
<b>3.2 Le logiciel Gaussian 0.9</b> .....	<b>37</b>
<b>GaussView</b> .....	<b>38</b>
<b>3.3. Optimisation de la géométrie</b> .....	<b>39</b>
<b>3.4 Orbitales moléculaires HOMO/LUMO</b> .....	<b>39</b>
<b>3.5 Méthodes de calcul utilisées</b> .....	<b>41</b>
<b>3.6 Résultats et discussions</b> .....	<b>41</b>
3.6.1 Optimisation géométrique .....	41

3.6.2 Géométrie moléculaire finale .....	42
3.6.3 Paramètre optimale de la molécule .....	42
3.6.4 Analyse des charges de Mulliken.....	44
3.6.5 Spectre Infra-rouge (IR).....	46
3.6.6 Potentiel électrostatique moléculaire .....	49
<i>Conclusion Générale</i> .....	<b>54</b>
<b>ملخص:</b> .....	<b>56</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>56</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>56</b>



# Liste Des Abréviations

**PEDOT** : poly (3,4-éthylendioxythiophène)

**PSS** : Poly (styrene sulfonate)

**DFT**: Density Functional theory.

**LDA**: Local Density Approximation.

**LSDA**: Local Spin Density Approximation

**GGA**: General Gradient Approximation.

**B3LYP**: Becke.three-parameter, Lee-yang-Parr.

**HF**: Hartree-Fock.

**IR**: Infrarouge.

**LUMO**: Lowest Unoccupied Molecular orbital.

**HOMO**: Highest Occupied Molecular orbital.

**MEP** : Potentiel électrostatique moléculaire.

**OM**: Orbital moléculaire.

**PI** : Potentiel d'ionisation.

**UV**: Ultra violée.

---

---

# *Introduction Générale*

---

---

L'électronique organique est un domaine de la science des matériaux qui se concentre sur la conception, la synthèse et l'étude de matériaux organiques dotés de propriétés électriques intéressantes pour des applications techniques. Pour comprendre pleinement cette histoire, il est nécessaire de remonter à plus de cinquante ans de recherche dans le domaine des matériaux, en commençant par la découverte des polymères conducteurs. Les travaux novateurs de Hideki Shirakawa, Alan Heeger et Alan MacDiarmid ont suscité un vif intérêt [1].

En l'an 2000, ces trois chercheurs ont été récompensés du prix Nobel de chimie pour leurs travaux sur la découverte et le développement de polymères conducteurs. Grâce à leurs recherches, ils ont réussi à augmenter la conductivité du polyacétylène de 10 millions de fois par dopage [1,2]. Il convient cependant de souligner qu'ils n'ont pas été les premiers à découvrir les polymères conducteurs, comme en témoigne en partie la conférence de Naarmann en 1969 [3]. La découverte des polymères conducteurs remonte en réalité à plus d'un siècle, avec la polyaniline, qui était alors isolante électriquement, mais dont la conductivité a été établie dès 1967 [4,5]. De même, il a été prouvé dès 1963 que le polypyrrole était électriquement conducteur [6-7]. Cependant, l'engouement réel pour les polymères conducteurs et les perspectives qu'ils ouvrent dans le domaine de l'électronique organique a commencé avec la découverte des lauréats du prix Nobel, qui ont démontré qu'il était possible d'augmenter la conductivité du polyacétylène de plusieurs ordres de grandeur [1,2]. Les raisons de cet engouement peuvent être attribuées à l'augmentation spectaculaire de la conductivité, à la collaboration internationale entre Hideki Shirakawa (Tokyo, Japon) et Alan Heeger et Alan MacDiarmid (Pennsylvanie, Philadelphie), ainsi qu'à la sérendipité de leurs travaux (car initialement, ils ne se concentraient pas sur le polyacétylène lui-même). Quoi qu'il en soit, à partir de ce moment-là, les scientifiques ont considéré les polymères conducteurs comme une nouvelle génération de matériaux qui présentent les propriétés électriques et optiques des métaux ou des semi-conducteurs tout en conservant les propriétés mécaniques attrayantes et les avantages de traitement des polymères. Les polymères conducteurs ont suscité un grand intérêt

tant du point de vue de la caractérisation, en raison de leur position intermédiaire, que du point de vue des applications, car ils ont ouvert la voie aux dispositifs électroniques en plastique [8].

Après plusieurs années de recherche, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) s'est distingué parmi la vaste gamme de polymères conducteurs étudiés tels que la polyaniline, le polyacétylène, le polypyrrole, le polythiophène, le poly(para-phénylène vinylène) et leurs dérivés, en raison de ses propriétés intéressantes, de sa grande stabilité et de sa facilité de mise en œuvre. Parmi tous les polymères conducteurs, le PEDOT est sans doute le plus connu, il est commercialisé et est maintenant utilisé dans de nombreuses applications de l'électronique organique. Il est utilisé comme revêtement antistatique, couche d'injection de trous ou couche active dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les transistors, les cellules solaires et les dispositifs électrochromes [9].

Les méthodes de simulation jouent un rôle essentiel dans la détermination de diverses propriétés, car elles ajoutent une nouvelle dimension à l'étude scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques, en particulier les méthodes *ab initio* [10]. Elles sont également un outil privilégié pour la prédiction de nouveaux matériaux et peuvent parfois remplacer des expériences coûteuses, voire impossibles à réaliser en laboratoire.

Dans cette étude, nous nous concentrons sur la détermination des propriétés structurales, électroniques et énergétiques du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), ainsi que sur la spectroscopie infrarouge et l'analyse HOMO-LUMO. Pour ce faire, nous utilisons le logiciel Gaussian.

L'objectif principal de notre travail est d'analyser les propriétés structurales, électroniques et énergétiques du PEDOT en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les approximations du gradient généralisé (GGA-LDA-LSDA), ainsi que les fonctionnelles hybrides B3LYP.

Notre mémoire est structuré en trois chapitres distincts :

Le premier chapitre présente les généralités sur le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Nous commençons par une introduction générale sur les matériaux polymères,

les polymères conjugués, les semi-conducteurs et les polymères conducteurs. Ensuite, nous définissons le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et exposons ses propriétés structurales, ses caractéristiques de conductivité électrique et de stabilité/vieillessement. Nous terminons ce chapitre en abordant les applications technologiques du PEDOT ainsi que ses différentes propriétés électriques et de transport.

Le deuxième chapitre traite des méthodes utilisées pour les calculs *ab initio*, qui sont au cœur de notre étude. Nous décrivons l'équation de Schrödinger, la densité électronique et le modèle de Thomas-Fermi pour la modélisation moléculaire. Nous abordons ensuite les différentes méthodes de modélisation, notamment les méthodes quantiques, l'approximation Born-Oppenheimer, l'approximation Hartree et Hartree-Fock, ainsi que le principe de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Nous discutons également de la résolution de l'équation de Schrödinger par la DFT et présentons les principes et les approximations utilisées en DFT pour étudier les propriétés structurales et électroniques de la molécule de poly(3,4-éthylènedioxythiophène). Enfin, nous abordons la spectroscopie infrarouge.

Le troisième chapitre est dédié à une étude réalisée à l'aide du logiciel Gaussien 09. Nous effectuons des calculs d'optimisation géométrique pour le poly(3,4-éthylènedioxythiophène), en utilisant la méthode de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP, en utilisant les bases 6-31G(d, p), 6-31G(d) et 6-31G. Nous abordons également l'étude des effets optiques non linéaires, l'analyse HOMO-LUMO et une analyse approfondie des fréquences en spectroscopie infrarouge.

Enfin, notre mémoire se conclut par une synthèse générale regroupant les principaux résultats obtenus et les perspectives envisagées pour clôturer cette étude.

## *Bibliographie*

- [1] Shirakawa, H.; Louis, J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic PolymersZ: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *Chem. Commun.* **1977**, 0 (16), 578–580.
- [2] Shirakawa, H.; Macdiarmid, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39 (17), 1098–1101.
- [3] Naarmann, H. Structure and Conductivity of Organic Polymers. *Angew. Chemie Int. Ed.* **1969**, 8 (11), 915-916.
- [4] Letheby, H. On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline. *J. Chem. Soc.* **1862**, 15 (0), 161-163.
- [5] Josefowicz, L.; Yu, L. .; Belorgey, G.; Buvet, R. Conductivite Electronique et Proprietes Chimiques de Polyanilines Oligomeres. *J. Polym. Sci. Part C* **1967**, 16 (5), 2943-2954.
- [6] Bolto, B. A.; McNeill, R.; Weiss, D. E. Electronic Conduction in Polymers III. The Electronic Properties of Polypyrrole. *Aust. J. Chem.* **1963**, 16 (6), 1090-1103.
- [7] Bolto, B. A.; Weiss, D. E. Electronic Conduction in Polymers II. The Electrochemical Reduction of Polypyrrole at Controlled Temperature. *Aust. J.Chem.* **1963**, 16 (6), 1076-1089.
- [8] Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic PolymersZ: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, 105 (36), 8475-8491.
- [9] Magatte Gueye. Propriétés électriques, optoélectroniques et thermoélectriques de matériaux à base de poly (3,4-éthylènedioxythiophène)PEDOT. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2017. Français.
- [10] D. Singh, Plane Waves, pseudo potentiels and the LAPW method, 67 (1994).

---

---

*Chapitre 1 :*

*Revue de la littérature sur les  
matériaux (PEDOT)*

---

---

## 1.1. Introduction

Les polymères conducteurs font partie des polymères conjugués et se distinguent par une structure dans laquelle des liaisons simples et doubles se succèdent pour faciliter l'échange d'électrons. La première observation d'un polymère présentant des propriétés conductrices intrinsèques (ICP) a été réalisée par Shirakawa du Japon en 1977 lors de l'étude des effets du dopage du polyacétylène  $(C_2H_2)_n$  avec des vapeurs d'halogène. Malheureusement, pour l'application technique envisagée, le polyacétylène dopé s'est révélé conducteur mais instable, rendant ainsi son utilisation industrielle inadaptée [1].

En conséquence, les chercheurs se sont attelés à résoudre ce problème en cherchant à synthétiser des polymères présentant à la fois une stabilité élevée et une facilité de transformation. Des différents polymères conducteurs ont été "découverts" tels que le polypyrrole  $(C_4H_2NH)_n$  (PPy), la polyaniline  $(C_6H_4NH)_n$  (PANI), le polythiophène  $(C_4H_2S)_n$  (PTh), le polyparaphénylène  $(C_6H_4)_n$  (PPP), le polyphénylène vinylène (PPV), le polyvinylcarbazole, etc. Ces polymères conducteurs sont répertoriés dans le tableau suivant (Tab1).

Cependant, ces polymères sont généralement plus ou moins stables et, surtout, la plupart d'entre eux sont insolubles et infusibles, ce qui limite considérablement leurs applications potentielles. Néanmoins, au fil des années, ils ont trouvé des utilisations dans des domaines spécifiques tels que les revêtements antistatiques, les primaires anticorrosion, les condensateurs et les blindages électromagnétiques [1].

De nouvelles applications sont actuellement en cours de développement, notamment l'utilisation de polymères conducteurs tels que le polypyrrole pour la fabrication de tissus chauffants, le dégivrage électrique des miroirs, les diodes électroluminescentes, l'utilisation du polypyrrole comme support pour faciliter la reconnaissance des véhicules, ainsi que l'exploration de leur utilisation dans les séquences d'ADN [2].

Il convient de noter que l'application la plus significative actuellement issue de la recherche sur les polymères conducteurs concerne les diodes électroluminescentes.

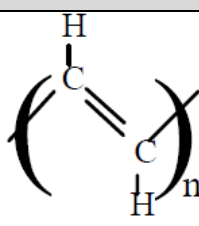
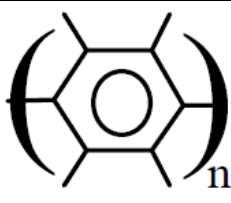
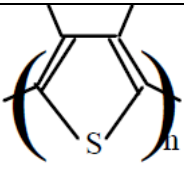
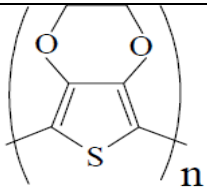
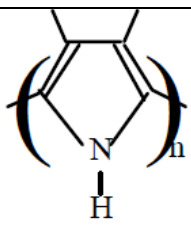
Polymère		Conductivité (S/cm)	
		État réduit	État dopé
polyacétylène		$10^{-7}$	$10^5$
polyparaphénylène		$10^{-15}$	500
polythiophène		$10^{-11}$	500
Polyéthylène-dioxythiophène		$10^{-5}$	200
polypyrrole		$10^{-10}$	100

Tableau 1-1 : Exemple sur les polymères conducteurs

## 1.2. Polymères conjugués, semi-conducteurs et polymères conducteurs

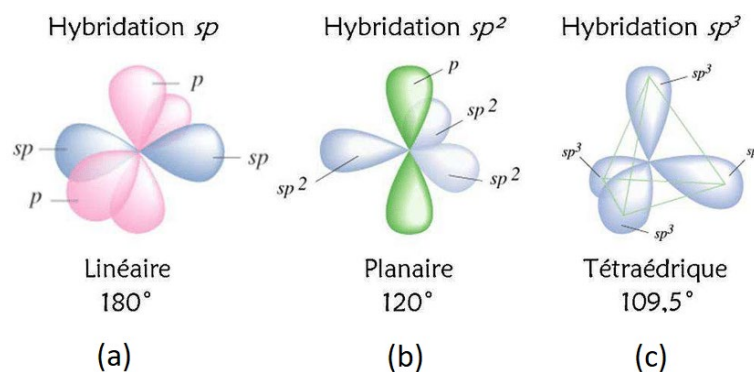
### 1.2.1 Electrons $\pi$ et conjugaison

Pour commencer, nous allons revenir sur quelques concepts fondamentaux liés aux semi-conducteurs et à la conductivité des matériaux organiques.

La configuration électronique de l'état fondamental de l'atome de carbone est ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ). Les électrons de valence se trouvent principalement dans les orbitales atomiques  $2s^2$  et  $2p^2$ , et la troisième orbitale  $2p$  n'est pas complètement remplie. Cependant, pour obtenir une configuration

plus stable, il est préférable d'avoir des orbitales à moitié remplies. Ainsi, la configuration électronique correcte est  $(1s^2 2s^1 2p^3)$ , ce qui signifie qu'il y a un électron de valence par orbitale atomique. Lorsqu'il forme des liaisons covalentes avec d'autres atomes environnants, les orbitales 2s et 2p se combinent pour former des orbitales hybrides. Selon le nombre d'atomes environnants, le carbone peut s'hybrider en  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$  [3].

- Dans le cas de l'hybridation  $sp^3$  (Fig. 1.1a), lorsque le carbone est entouré de 4 atomes, les orbitales 2s se combinent avec chaque orbitale 2p, formant ainsi quatre orbitales  $sp^3$ . Tous les électrons de valence participent aux liaisons sigma ( $\sigma$ ). Chaque orbitale  $sp^3$  se lie à une orbitale adjacente, ce qui conduit à une structure tétraédrique. La molécule résultante adopte une configuration tridimensionnelle [3].



**Figure 1-1** Schéma résumant l'hybridation orbitale en atomes de carbone.

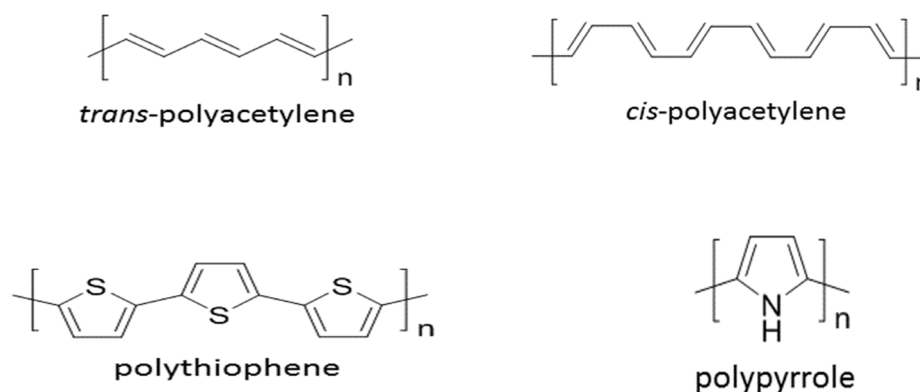
(a) hybridation  $sp$  (b) hybridation  $sp^2$  et (c) hybridation  $sp^3$

- Dans le cas de l'hybridation  $sp^2$  (Fig. 1-1-b), lorsque le carbone est entouré de trois atomes, l'orbitale 2s s'hybride avec deux orbitales 2p, formant ainsi trois orbitales  $sp^2$  et une orbitale  $2p_z$  restante. Trois liaisons sigma ( $\sigma$ ) sont formées par la superposition des orbitales  $sp^2$  avec les orbitales adjacentes, tandis que l'orbitale  $2p_z$  restante est perpendiculaire au plan des liaisons sigma. Surtout lorsque deux atomes de carbone se rencontrent et sont proches les uns des autres, les orbitales  $2p_z$  se chevauchent pour affaiblir les liaisons pi ( $\pi$ ) des deux côtés, tandis que la liaison sigma ( $\sigma$ ) est plus forte. Une paire de liaisons formée par une liaison sigma ( $\sigma$ ) et une liaison pi ( $\pi$ ) est présente uniquement dans les doubles liaisons ou les liaisons conjuguées, tandis que les liaisons sigma ( $\sigma$ ) sont appelées liaisons simples. En conséquence, la liaison

simple est plus longue (0,154 nm) que la double liaison (0,134 nm), et la structure est plane, tout comme la molécule résultante qui est insaturée [3].

- Dans le cas de l'hybridation  $2p$  (Fig. 1-1-c), les orbitales  $2s$  donnent naissance à deux orbitales  $2sp$  hybrides et deux orbitales  $2p$ . Ainsi, lorsque deux atomes de carbone hybrides  $sp$  se rapprochent, l'un est lié par une liaison sigma ( $\sigma$ ) et deux autres sont liés par des liaisons pi ( $\pi$ ) formées entre eux, ce qui représente une liaison triple. La structure est linéaire, et cela s'applique également aux molécules résultantes qui sont insaturées [3].

### 1.2.2 Polymères conjugués



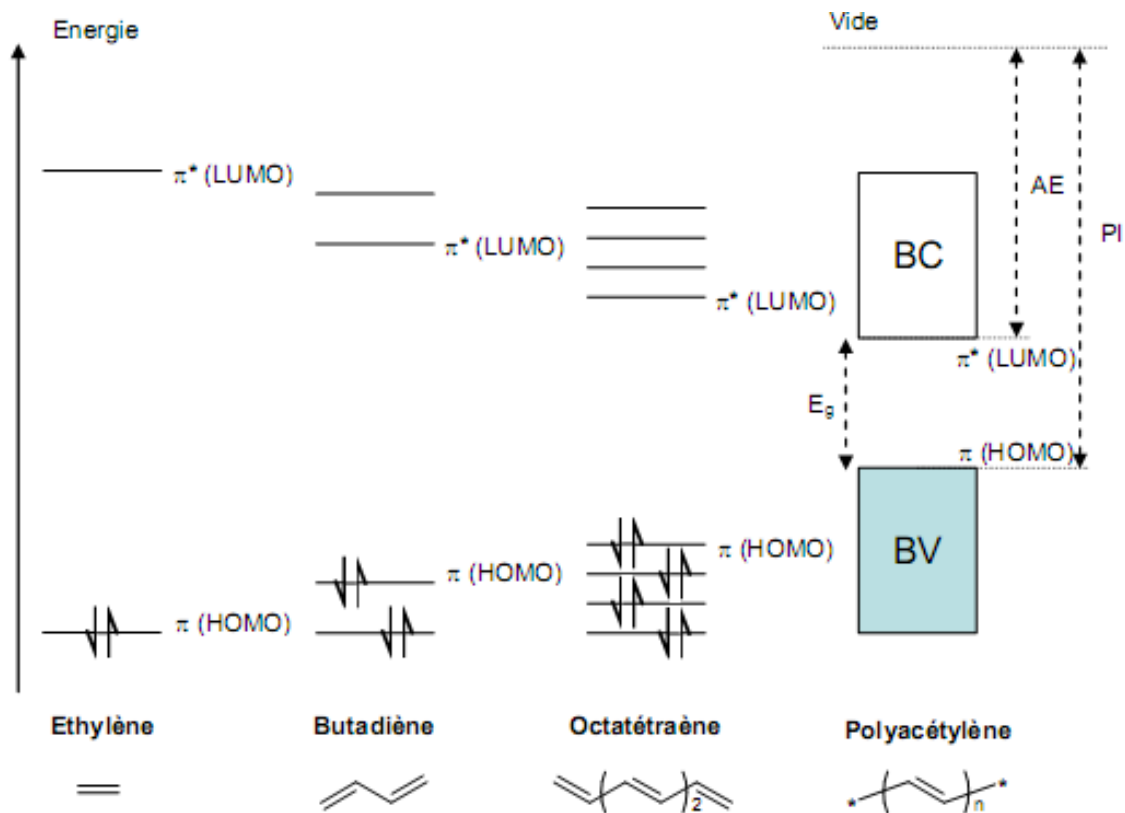
**Figure 1- 2** Quelques exemples de polymères conjugués [3].

Selon le dictionnaire, un polymère est défini comme "un composé naturel ou synthétique dont les grandes molécules sont constituées de nombreuses unités répétées relativement simples" [4]. Un polymère conjugué est un type spécifique de polymère qui se caractérise par un squelette d'unités contenant des électrons  $\pi$ . Les orbitales  $p$  de ces unités se chevauchent, créant ainsi un système d'électrons  $\pi$  délocalisé. La Figure 1-2 présente quelques exemples de polymères conjugués [3].

### 1.2.3 Polymères semi-conducteurs

Dans les polymères saturés, où tous les atomes de carbone sont hybridés en  $sp^3$ , les orbitales atomiques se combinent pour former des liaisons sigma ( $\sigma$ ) et les électrons occupent des états  $\sigma$ -bonds. La prédiction de la structure des niveaux d'énergie dans ces polymères est basée sur la physique moléculaire et quantique. Une bande d'énergie apparaît, avec un écart significatif entre la bande de valence remplie (états  $\sigma$ -bonds) et la bande de conduction vide (états  $\sigma^*$  anti-bonds).

Cet écart d'énergie est généralement supérieur à 6 eV, ce qui est trop élevé pour permettre une conductivité électrique significative, et donc ces polymères sont considérés comme des isolants [7].



**Figure 1- 3** Construction de la structure des bandes dans les polymères conjugués. Reproduit après [7].

Dans les polymères conjugués, la physique quantique prédit la formation d'états liés  $\pi$  et anti-liés  $\pi^*$  suite à la combinaison des orbitales atomiques p pour former des orbitales moléculaires.

La conduction électronique devient possible lorsque les électrons peuvent être facilement extraits de l'HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) avec une faible énergie d'ionisation (IE), ou facilement injectés dans le LUMO (la plus basse orbitale moléculaire non occupée) avec une haute affinité électronique (EA). Dans les polymères semi-conducteurs, où les électrons  $\pi$  sont délocalisés, ils peuvent être efficacement injectés (réduits) ou extraits (oxydés). Par conséquent, les polymères semi-conducteurs peuvent être dopés pour générer des porteurs de charge et faciliter la conduction électrique [3].

1.2.4 Polymères conducteurs

Depuis la découverte du premier polymère conducteur, le polyacétylène (CH)<sub>x</sub>, notre compréhension des principes fondamentaux des polymères conducteurs (PC) a considérablement progressé. Depuis lors, de nombreux autres PC ont été rapidement découverts, et des méthodes de synthèse avancées ont été développées. Aujourd'hui, les PC constituent un vaste groupe comprenant divers polymères conducteurs. La Figure 1.5 présente quelques exemples de PC largement étudiés [10].

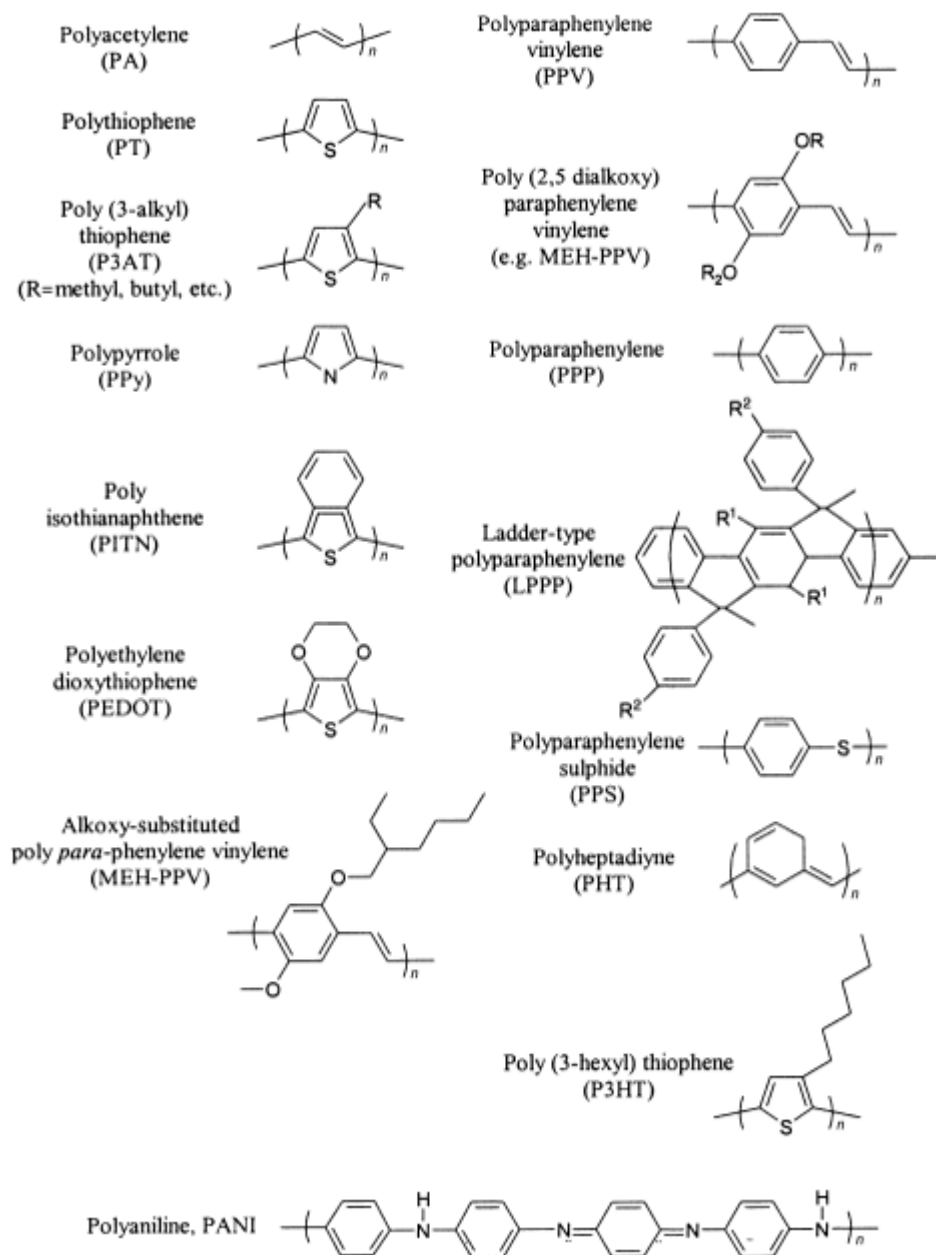


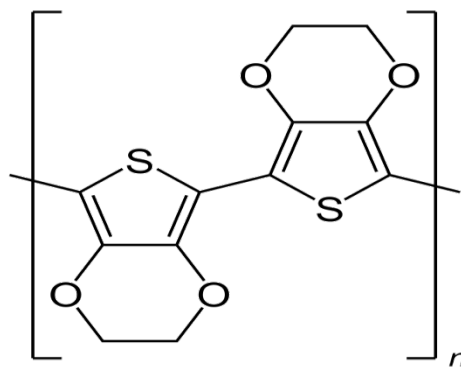
Figure 1- 4 Exemples de polymères conducteurs conjugués [10].

Le poly 3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT), le polypyrrole (PPy) et la polyaniline (PANI) figurent parmi les polymères conducteurs les plus étudiés en raison de leur facilité de synthèse, de leur bonne processabilité et de leurs excellentes propriétés. Ces trois polymères conducteurs, ainsi que leurs dérivés, suscitent un vif intérêt en raison de leurs propriétés bénéfiques. Ils sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications des polymères organiques conducteurs. Par conséquent, l'étude du mécanisme et des principes de conductivité des polymères conducteurs revêt une grande importance [10].

### 1.3. Propriétés du poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT)

#### 1.3.1 Structure

Le PEDOT est un polymère polyhétéroaromatique dérivé du polythiophène. Sa structure chimique, représentée par la formule brute  $(C_{12}H_8O_4S_2)_n$ , peut être illustrée en configuration plane tête-queue comme suit:



Veillez noter que cette représentation est une approximation simplifiée de la structure chimique du PEDOT.

À l'état neutre, le PEDOT est opaque et de couleur bleu foncé. En revanche, lorsqu'il est dopé (oxydé), il prend une légère teinte bleu ciel. Des études de diffraction des rayons X ont révélé que le PEDOT présente une structure amorphe à l'état dopé. Il peut être dopé soit par des accepteurs d'électrons (dopage de type p), soit par des donneurs d'électrons (dopage de type n) [14].

### 1.3.2 Propriétés

#### 1.3.2.1 Conductivité électrique

L'une des principales propriétés du PEDOT est sa conductivité élevée. Selon le mode de synthèse (chimique ou électrochimique), sa conductivité peut varier de 10 à 400 S/cm pour les polymères dopés.

#### 1.3.2.2 Electrochromie

Contrairement à la plupart des autres polymères conducteurs tels que le poly(paraphénylène), le poly(paraphénylène vinylène) ou le polypyrrole, le PEDOT est opaque à l'état réduit et devient transparent lorsqu'il est dopé, avec une légère teinte bleu ciel persistante. Il présente une coloration cathodique similaire au poly(isothianaphtène). Cette propriété rend le PEDOT très intéressant pour les applications dans les dispositifs électrochromes. De plus, il peut être couplé avec des polymères qui se colorent anodiquement pour accentuer ce phénomène [25].

#### 1.3.2.3 Stabilité – vieillissement

Le PEDOT présente une autre propriété exceptionnelle qui est sa stabilité.

- Stabilité dans le temps : Sa conductivité reste stable pendant des années à température ambiante [11].
- Stabilité en température : Sa résistance de surface reste inchangée après 1000 heures de stockage à 120°C [26].
- Stabilité électrochimique : Une étude réalisée sur un film PEDOT/PSS (polystyrène sulfonate) a montré un électrochromisme stable après 12 000 cycles redox [27].
- Des études de vieillissement thermique ont également été réalisées, confirmant sa grande stabilité environnementale [28].

### 1.3.1.3 Applications technologiques

#### 1.3.1.3.1 Applications industrielles

Une méthode pour métalliser les isolants consiste à utiliser un polymère conducteur tel que le PEDT comme électrode initiale, en vue d'une électrodéposition ultérieure [29]. Ce procédé est

employé pour réaliser la métallisation des trous dans les cartes de circuits imprimés grâce à un dépôt électrolytique de cuivre.

### *1.3.1.3.2 Applications potentielles*

Ce polymère présente un ensemble de propriétés qui le rendent extrêmement intéressant pour diverses applications :

- Le PEDOT présente la capacité d'être utilisé comme matériau électrochrome, car il peut être commuté entre un état réduit (bleu foncé) et un état oxydé (transparent, légèrement bleuté) [1].
- Le PEDOT, grâce à son très haut niveau de dopage accessible, présente un intérêt particulier en tant qu'électrode pour les batteries à base de polymère ou les condensateurs fixes [1].
- Le PEDT est particulièrement intéressant en tant qu'électrode pour les batteries à base de polymère ou les condensateurs fixes, en raison de son niveau de dopage élevé [1].
- Le PEDT peut également servir de matrice dans les biocapteurs basés sur des enzymes [27].
- Le dopage électrochimique du PEDOT améliore l'efficacité des composants de diodes électroluminescentes en agissant comme des injecteurs de trous [1].
- Le PEDOT trouve des applications potentielles dans les photodiodes et les dispositifs photovoltaïques [31]. Il peut être utilisé pour convertir la lumière en électricité, ce qui en fait un matériau prometteur pour l'énergie solaire.
- Le PEDTO peut également être utilisé dans diverses applications telles que les capteurs, la protection contre la corrosion, les films pour la production de sources radioactives  $4\pi$   $\beta$ , et même comme adhésif [1].

## **1.6 Conclusion**

L'intérêt pour le PEDOT a récemment suscité un engouement grâce à la récente publication d'un article synthétique à son sujet. Son utilisation se répand de plus en plus et de nouvelles applications sont explorées. Bien que de nombreuses études se soient concentrées sur la structure et les propriétés du PEDOT, les mécanismes de dopage demeurent peu compris. Par conséquent, l'objectif de cette recherche est d'étudier en détail les propriétés structurales et vibratoires du

PEDOT. De plus, nous souhaitons examiner de près les orbitales HOMO et LUMO du matériau, car elles jouent un rôle crucial dans ses propriétés électroniques.

## Bibliographie :

[1] Sébastien Garreau. Etude des potentialités du poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et de ses dérivés à travers les spectroscopies optiques et vibrationnelles. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Nantes, 2000. Français.

[2] Industries et techniques n°781, avril 1997

[3] Magatte Gueye. Propriétés électriques, optoélectroniques et thermoélectriques de matériaux à base de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) PEDOT. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2017. Français.

[4] Shirakawa, H.; Louis, J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 16, 578-580. <http://dx.doi.org/10.1039/c39770000578>

[5] Elschner, A.; Kirchmeyer, S.; Lovenich, W.; Merker, U.; Reuter, K. PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer; 2010.

[6] Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. Electroactive Materials for Organic Electronics: Preparation Strategies, Structural Aspects and Characterization Techniques. Chem. Soc. Rev. 2010, 39 (7), 2577–2632.

[7] Attias, A.-J. Polymères Conjugués et Electronique Organique. Tech l'ingénieur 2017, E1862 V2.

[8] Patil, A.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Optical Properties of Conducting Polymers. Chem. Rev. 1988, 88 (1), 183–200.

[9] Brooke, R.; Cottis, P.; Talemi, P.; Fabretto, M.; Murphy, P.; Evans, D. Recent Advances in the Synthesis of Conducting Polymers from the Vapour Phase. Prog. Mater. Sci. 2017, 86, 127–146.

[10] Zhenpeng Cui. Radiation Induced Synthesis of Conducting Polymers and their Metal Nanocomposites. Material chemistry. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. English. NNT : 2017SACLS165.

[11] Heywang, F. Jonas, Adv. Mat. 4, 1992, 116-118

[12] V. N. Gogte, L. G. Shah, B. D. Tilak, K. N. Gadekar, M. B. Sahasrabudhe, Tetrahedron 23, 1967, 2437-2441

[13] B. H. Iyer, P. C. Guha, J. Ind. Inst. Sc. A21, 1938, 115-118

[14] Q. Pei, G. Zuccarello, M. Ahlskog, O. Inganäs, Polymer 35, 1994, 1347-1351

[15] Product Information, trial product AI 4060

- [16] A. Lima, P. Schottland, S. Sadki, C. Chevrot, *Synth. Met.* 93, 1998, 33-41
- [17] R. Corradi, S. P. Armes, *Synth. Met.* 84, 1997, 453-454
- [18] N. Sakmeche, J.-J. Aaron, M. Fall, S. Aeiyaich, M. Jouini, J.-C. Lacroix, P.-C. Lacaze, *Chem. Comm.*, 1996, 2723-2724
- [19] Y. Kudoh, K. Akami, Y. Matsuya, *Synth. Met.* 98, 1998, 65-70
- [20] T. Yamamoto, M. Abla, *Synth. Met.* 100, 1999, 237-239
- [21] F. Tran-Van, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer and C. Chevrot, soumis à *J. Mater. Chem.*
- [22] DANG Minh Trung., *Elaboration de Cellules Solaires photovoltaïques a base de polymers conjugués, études des systèmes reticulables*, Thèse de doctorat, L'UNIVERSITE BORDEAUX 1, école DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR, 26 Novembre 2009. [En ligne] Disponible :  
[https://www.researchgate.net/publication/278768476\\_cellules\\_solaires\\_photovoltaïques\\_organiques\\_a\\_base\\_de\\_materiaux\\_reticulables](https://www.researchgate.net/publication/278768476_cellules_solaires_photovoltaïques_organiques_a_base_de_materiaux_reticulables)
- [23] L. A. A. Pettersson, F. Carlsson, O. Inganäs, H. Arwin, *Thin Solid Films* 313-314, 1998, 356-361
- [24] Y. H. Chang, K. H. Lee, R. Kiebooms, R. Aleshin, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 105, 1999, 203-206
- [25] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Chem. Mat.* 10, 1998, 2101-2108
- [26] F. Jonas, L. Schrader, *Synth. Met.* 41-43, 1991, 831-836
- [27] H. Yamato, M. Ohwa, W. Wernet, *J. Electroanal. Chem.* 397, 1995, 163-170
- [28] R. Jolly, S. Pairis, C. Pétrescu, *J. Chim. Phys.* 95, 1998, 1400-1405
- [29] D. M. De Leeuw, P. A. Kraakman, P. F. G. Bongaerts, C. M. J. Mutsaers, D. B. M. Klaassen, *Synth. Met.* 66, 1994, 263-273
- [30] F. Jonas, W. Krafft, B. Muys, *Macromol. Symp.* 100, 1995, 169-173 ; F. Jonas, J. T. Morrison, *Synth. Met.* 85, 1997, 1397-1398 ; K. Lerch, F. Jonas, M. Linke, *J. Chim. Phys.* 95, 1998, 1506-1509
- [31] A. C. Arias, M. Granström, K. Petritsch, R. H. Friend, *Synth. Met.* 102, 1999, 953-954 ; L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Mat.* 10, 1998, 774-777 ; L. S. Roman, O. Inganäs, T. Granlund, T. Nyberg, M. Svensson, M. R. Andersson, J. C. Hummelen, *Adv. Mat.* 12, 2000, 189-195 ; A. C. Arias, M. Granström, D. S. Thomas, K. Petritsch, R. H. Friend, *Phys. Rev. B : Cond. Mat.* 60, 1999, 1854-1860

[32] Kim, Y. H.; Sachse, C.; MacHala, M. L.; May, C.; Muller-Meskamp, L.; Leo, K. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Cells. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21(6), 1076–1081.

[33] Meng, W.; Ge, R.; Li, Z.; Tong, J.; Liu, T.; Zhao, Q.; Xiong, S.; Jiang, F.; Mao, L.; Zhou, Y. Conductivity Enhancement of PEDOT:PSS Films via Phosphoric Acid Treatment for Flexible All-Plastic Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7 (25), 14089–14094. (88)  
Ouyang, J.; Xu, Q.; Chu, C.; Yang

[34] Bubnova, O.; Khan, Z. U.; Wang, H.; Braun, S.; Evans, D. R.; Fabretto, M.; Hojati-Talemi, P.; Dagnelund, D.; Arlin, J.-B.; Geerts, Y. H.; Desbief, S.; Breiby, D. W.; Andreasen, J. W.; Lazzaroni, R.; Chen, W. M.; Zozoulenko, I.; Fahlman, M.; Murphy, P. J.; Berggren, M.; Crispin, X. Semi-Metallic Polymers. *Nat. Mater.* 2014, 13 (1), 190–194.

[35] Kaiser, A. B. Electronic Transport Properties of Conducting Polymers and Carbon Nanotubes. *Reports Prog. Phys.* 2001, 64 (1), 1–49.

[36] Lee, K.; Cho, S.; Park, S. H.; Heeger, a J.; Lee, C.-W.; Lee, S.-H. Metallic Transport in Polyaniline. *Nature* 2006, 441 (Ma

---

---

*Chapitre 2 :*

*Méthodes utilisées pour les  
calculs Ab-initio*

---

---

## 2.1 Introduction

La physique de la matière condensée vise à décrire et expliquer les propriétés électriques des systèmes électroniques en interaction, en se basant sur la mécanique quantique. Pour calculer différentes propriétés physico-chimiques des matériaux, plusieurs méthodes basées sur des calculs approximatifs ont été développées par de grands physiciens. L'une des méthodes les plus couramment utilisées est la DFT (Density Functional Theory), une théorie fonctionnelle de la densité développée par Hohenberg, Kohn et Sham en 1964 et 1965 [1]-[2].

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, l'énergie est exprimée comme une fonction de la densité électronique. Les premières avancées dans l'expression de l'énergie en fonction de la densité ont été faites par Furen H. Thomas (1927), E. Fermi (1927, 1928) et P.A. Dirac (1930), avec le modèle du gaz d'électrons non-interactifs. L'objectif de la DFT est de déterminer la fonction qui établit la relation entre la densité électronique et l'énergie [3]. Hohenberg et Kohn ont établi une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

## 2.2 Définition des méthodes de calculs *ab-initio*

Le terme "*ab initio*", qui signifie littéralement "à partir de zéro", peut être interprété comme signifiant que la description d'un système se fait uniquement en fonction des propriétés fondamentales de ses atomes, sans utiliser de paramètres empiriques. En d'autres termes, les calculs "*ab initio*" se basent uniquement sur le numéro atomique  $Z$  comme entrée [6].

## 2.3 Méthodes quantiques : Equation de Schrödinger

La mécanique quantique est une extension de la théorie quantique qui résulte des travaux de Planck, de son interprétation par Einstein, ainsi que de l'application de la théorie atomique par Bohr et Sommerfeld. Elle décrit la quantification de certaines grandeurs (comme l'énergie et le moment cinétique) et introduit le principe d'exclusion de Pauli. Les travaux de Broglie (1923) ont permis de comprendre que le concept de particule peut être associé à la dualité onde-particule, conduisant ainsi à la mécanique ondulatoire [7].

Les méthodes de la mécanique quantique se basent sur la distribution des électrons dans les orbitales autour des molécules. Cependant, ces méthodes nécessitent généralement des temps de calcul longs, limitant ainsi leur utilisation aux petites molécules et nécessitant de nombreuses

approximations. Elles sont particulièrement utiles pour calculer les charges électrostatiques, les potentiels et pour approximer les mécanismes de réaction ou la polarisation. L'objectif principal de la mécanique quantique est de déterminer l'énergie et la distribution des électrons [7].

La chimie quantique définit la structure moléculaire comme un noyau atomique entouré d'électrons en orbite autour de lui. Ces électrons sont décrits par la probabilité de leur existence en un point particulier, représentée par une orbitale. Les équations de la chimie quantique reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour les états stationnaires [7].

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale en physique quantique, similaire aux lois de Newton en physique classique. Elle permet de décrire divers phénomènes tels que l'optique quantique (comme les lasers), la physique atomique (notamment la supraconductivité et la condensation de Bose-Einstein), l'électrotechnique (avec les semi-conducteurs, les transistors, le stockage d'information), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, etc. Elle est également utilisée en chimie et en biologie, entre autres domaines [8].

D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger présente à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques, ce qui la distingue comme un problème particulier [9].

L'équation de Schrödinger a été proposée par Erwin Schrödinger en 1926, peu de temps après la formulation de la mécanique matricielle par Heisenberg en 1925. Elle est appliquée dans des contextes impliquant un champ de force spécifique, par exemple pour décrire les électrons dans un atome d'hydrogène. L'équation de Schrödinger implique une fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  qui est une fonction complexe. Cette fonction d'onde doit satisfaire les critères suivants [8]

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (2-1)$$

Où:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ Js.}$$

- $i$  : donne le nombre imaginaire pur de base.
- $\vec{r}$  : un vecteur rayon qui identifie une particule dans l'espace.
- $V(\vec{r})$ : L'énergie potentielle de la particule au point  $r$ .
- $\vec{\nabla}$ : Le vecteur dégradé à trois composantes  $\left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$
- $m$ : masse de la particule.

En admettant cela, il semble que la mécanique quantique puisse être formulée pour tout type de force de potentiel, ce qui signifie que cette théorie s'applique à l'ensemble de la physique au niveau atomique ou subatomique, en reconnaissant que toutes les interactions fondamentales découlent de potentiels, qu'ils soient généraux ou spécifiques [8].

La validité de cette équation est évaluée en comparant les résultats théoriques qu'elle produit avec les observations expérimentales. Son succès a été extrêmement important, et jusqu'à présent, aucune expérience n'a contredit la théorie impliquant l'équation (1) [10].

L'énergie interne  $E$  peut être calculée en résolvant l'équation de Schrödinger dans une forme simplifiée [8]:

$$E \Psi = \hat{H} \Psi \quad (2.2)$$

Où  $\hat{H}$  est l'opérateur d'Hamilton,  $E$  est l'énergie du système et  $\Psi$  est la fonction d'onde totale du système. Pour un système composé d'une particule chargée avec une coordonnée  $Z$ ,  $N$  ions avec des positions  $\vec{R}_j$  et une masse  $M$ , et  $n$  électrons avec des positions  $\vec{r}_i$  et une masse  $m$ , l'hamiltonien est donné par [8] :

$$H = \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2MI} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,j} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2.3)$$

Les deux premiers termes représentent respectivement les énergies cinétiques des ions et des électrons, tandis que les termes suivants représentent les interactions de Coulomb entre les électrons ( $v_{e-e}$ ), entre les ions ( $v_{N-N}$ ) et entre les électrons et les ions ( $v_{e-N}$ ), qui correspondent à l'énergie potentielle du système [8].

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\left[ \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum v_{e-e} + \sum v_{N-N} + \sum v_{e-N} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E \Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (2.4)$$

Où

$x = (\vec{r}, \sigma)$  représente l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons, tandis que  $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$  est la fonction d'onde des électrons/ions. L'équation (4) permet de calculer l'énergie interne du système, mais elle représente un problème à  $(N+n)$  corps. Sa résolution analytique n'est possible que pour les systèmes à deux corps, et sa résolution numérique est limitée en

raison des ressources informatiques actuelles. Par conséquent, le reste de ce paragraphe vise à fournir des approximations raisonnables qui nous permettront de résoudre ce problème de manière pratique [8].

## 2.4. Résolution classique de l'équation du Schrödinger

### 2.4.1 Approximation de BORN-OPPENHEIMER (1927)

L'approximation de Born-Oppenheimer, introduite par Max Born et J. Robert Oppenheimer en 1927, permet de séparer le mouvement des électrons dans une molécule de celui des noyaux. Cette séparation repose sur le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons et se déplacent lentement par rapport à ces derniers. Ainsi, même si les noyaux se déplacent, les électrons peuvent ajuster rapidement leurs positions en réponse. En considérant que les noyaux sont fixés dans une configuration donnée, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons dans le référentiel des noyaux immobiles. On peut ainsi étudier comment l'énergie d'une molécule varie lorsque les noyaux se déplacent en choisissant différentes positions pour ces derniers et en résolvant l'équation de Schrödinger pour les électrons dans chaque configuration statique. Par conséquent, en négligeant l'énergie cinétique nucléaire, l'énergie potentielle internucléaire devient constante et peut être considérée comme une source d'énergie fixe. L'équation (2.7) de l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer [14] peut donc être simplifiée à l'hamiltonien électronique.

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (2.7)$$

### 2.4.2 Approximation des électrons indépendants dite de HARTREE (1928)

Hartree considère que chaque électron subit à la fois le champ électrostatique du noyau et le champ électrostatique moyen créé par tous les autres électrons. Cette approximation simplifie grandement le problème en réduisant l'équation de Schrödinger d'un électron à une équation indépendante pour chaque électron. Ainsi, la fonction d'onde  $\Psi$  pour un système à  $n$  électrons peut être exprimée comme le produit des fonctions d'onde  $\psi_i$  pour chaque électron individuel.

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad (2.8)$$

### 2.4.3 Approximation de HARTREE -FOCK (1930)

En 1930, Fock a démontré que la fonction d'onde solution de l'équation de Hartree ne respectait pas le principe de Pauli car elle n'était pas antisymétrique lors de l'échange de deux particules. Pour remédier à cette limitation, Fock a suggéré d'ajouter un terme supplémentaire appelé potentiel d'échange ( $V_X$ ) à l'équation de Hartree. Cette modification a conduit à l'équation de Hartree-Fock, qui permet de prendre en compte à la fois le potentiel électrostatique du noyau et le potentiel d'échange, assurant ainsi une description plus précise du comportement des électrons dans un système quantique. [16]

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext} + V_H(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) + V_X \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

Où  $V_X \phi_i(\vec{r})$  est le terme non-local d'échange ajouté :

$$V_X \phi_i(\vec{r}) = - \sum_{i \neq j} \int d(\vec{r}') \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \cdot \phi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \phi_i(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Cependant, cette modification a considérablement complexifié les calculs. Ainsi, Fock a proposé de remplacer la fonction d'onde globale  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  par le déterminant de Slater des fonctions d'onde monoélectroniques, qui est antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules.

Le système d'équations (2.9) peut être résolu de manière auto-cohérente, car le potentiel dépend de la fonction d'onde. L'approximation Hartree-Fock donne généralement de bons résultats, mais elle a une limite supérieure pour l'énergie. Les effets de corrélation électronique ne sont pas pris en compte dans cette méthode. Le traitement des systèmes étendus tels que les solides reste difficile, et incorporer les effets de corrélation serait très coûteux en termes de calcul en fonction du nombre d'électrons. Malgré ces limitations, la méthode Hartree-Fock demeure une référence importante dans le domaine. [6].

La méthode Hartree-Fock est une approximation de champ moyen qui considère les particules comme étant indépendantes les unes des autres. Elle repose sur le principe de champ auto-cohérent, où chaque électron est décrit par une orbitale de rotation. Étant donné que les électrons sont des fermions, leur fonction d'onde doit respecter le principe d'antisymétrie. Pour tenir compte de cette propriété, la fonction d'onde électronique est exprimée sous la forme d'un

déterminant de Slater. Ainsi, la fonction d'onde globale est construite en combinant les fonctions d'onde monoélectroniques de manière antisymétrique. [17]

$$\Psi(1, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \phi_1\alpha(1)\phi_1\beta(1) & \cdots & \phi_n\alpha(1)\phi_n\beta(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1\alpha(n)\phi_1\beta(n) & \cdots & \phi_n\alpha(n)\phi_n\beta(n) \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$  Est le facteur de normalisation.

De par sa conception, le déterminant de Slater respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde lorsque toutes les orbitales de spin occupées sont différentes. Sinon, Puisque le déterminant disparaît, deux orbites de spin dans le déterminant ne peuvent pas être identiques et doivent différer d'au moins un nombre quantique c'est le Principe de Pauli [18]

Résoudre l'équation HF n'est pas toujours facile. De plus, l'OM orbitale moléculaire est exprimée comme une combinaison linéaire d'un ensemble prédéfini de monofonctionnalités ( $X_\mu$ ), donc le qualificatif pour cette approximation est le LCAO pour "combinaison linéaire d'orbitales atomiques". De l'équation orbitale moléculaire :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} X_\mu \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (2.12)$$

Il s'agira de déterminer les coefficients  $C_{\mu i}$ . Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des N/2 orbitales de plus basses énergies.

## 2.5 Résolution de l'équation de Schrödinger par la DFT

### 2.5.1 Origine de la théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) trouve ses origines dans les travaux de Llewellyn Thomas et Enrico Fermi dans les années 1920. Ils ont proposé un modèle théorique pour décrire les interactions électroniques dans un système quantique, connu sous le nom de modèle de Thomas-Fermi. [11]

Ils affirment que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonction de densité électronique, qui exprime l'énergie cinétique en fonction de cette grandeur. Cependant, il manque de précision et ne peut être traité comme un modèle trop simplifié du système moléculaire. En effet, une faiblesse de cette approche était la représentation de l'énergie cinétique, dans laquelle les orbitales atomiques n'étaient pas prises en compte. De plus, la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock. En effet, il n'y a pas de terme de corrélation d'échange [11].

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant l'énergie d'échange de densité électronique fonctionnelle. Cependant, cette nouvelle approche manquait encore du terme corrélation électronique. Cependant, ce n'est qu'au milieu des années 1960, grâce aux contributions de Pierre Hohenberg, Walter Cohn et Lou Sham, que le formalisme théorique sous-tendant la méthode actuelle a été établi. En 1998, Walter Kohn (1923) a reçu le prix Nobel de chimie pour "le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité" [11].

### 2.5.2 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité

L'objectif principal de la DFT est de remplacer la fonction d'onde multi-électrons par la densité électronique comme base de calcul. La fonction d'onde multi-électrons dépend de  $3N$  variables, où  $N$  est le nombre total de particules dans le système, tandis que la densité est une fonction de trois variables. Donc tant que c'est mathématiquement conceptuel, ça a du sens.

La DFT résout l'équation de Schrödinger à plusieurs particules en n'incluant que les observables  $\rho(\vec{r})$  définies dans l'espace physique  $R^3$ . Cela remplace l'espace de configuration par des variables  $3N$  contenant des fonctions d'onde (Hartree-Fock). Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [11].

L'hamiltonien d'un système de  $N$  électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe  $V_{ext}$  est donné par :

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} = \sum_i^N -(\nabla^2)_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (2.13)$$

Où  $T$  : l'énergie cinétique.  $V_{ee}$  : la répulsion coulombienne électron-électron et  $V_{ext}$  : l'interaction avec le potentiel extérieur.

### 2.5.3 Théorème de Hohenberg-Kohn (1964)

La forme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est basée sur deux théorèmes fondamentaux prouvés par Hohenberg et Kohn [22].

- ✚ Théorème 1 (densité comme variable de base) : L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonction unique de la densité de particules  $\rho(r)$  donnée par le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Cela revient à écrire [22] :

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.14)$$

- ✚ Théorème 2 (Principe variationnel) : La fonction d'énergie totale de chaque système à plusieurs particules a un minimum correspondant à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental [22].

Ce qui se traduit par une relation :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2.15)$$

$\rho_0$  : Densité de l'état fondamental.

### 2.5.4 Les équations de Kohn–Sham (1965)

En principe, la densité électronique de l'état fondamental peut être calculée en minimisant directement cette fonction. Cependant, il n'existe actuellement aucune formule exacte pour l'énergie cinétique en fonction de la densité électronique. Une façon de résoudre ce problème consiste à utiliser la formule de Kohn et Sham. Ce dernier montre comment certains corps en interaction peuvent être remplacés par un simple système de particules sans interaction avec la même densité électronique  $\rho(r)$  dans l'état fondamental. En définissant la fonction suivante  $G[\rho]$ , ils ont extrait la contribution Hartree  $VH$  de  $F[\rho]$  [22].

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 + G[\rho]$$

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.16)$$

Où :

$T_s(\rho)$ : Est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction de densité.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_H[\rho] \quad (2.17)$$

## 2.6 Approximation utilisées dans la DFT

### 2.6.1 Approximation de la densité LOCALE (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'approximation qui sous-tend presque toutes les approches actuellement éprouvées. Il a été proposé par Cohn et Sham en 1965 [2].

Le succès de la théorie de la fonctionnelle de la densité découle du fait que l'énergie d'échange-corrélation peut être corrigée avec une fonction exacte d'un gaz électronique uniforme, en supposant des densités d'électrons et des fonctions d'onde localement constantes. La fonction d'échange-corrélation s'écrit [17] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.18)$$

Le terme  $\varepsilon_{xc}(\rho(r))$  représente l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $\rho(r)$ .

### 2.6.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

LSDA (approximation de la densité de spin locale) introduit le concept de spin dans l'approximation LDA. La densité électronique peut être divisée en deux groupes d'énergie,  $\rho(\uparrow)$  haut spin et  $\rho(\downarrow)$  bas spin [17].

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int_{xc}^{hom} (\rho \downarrow(r), \rho \downarrow(r)) \rho(r) d^3r \quad (2.19)$$

L'avantage de cette approximation est que l'on peut décrire le système dans un champ magnétique extérieur et avoir accès à la susceptibilité magnétique. [23].

### 2.6.3 Approximation de gradient généralisée (GGA)

Deuxièmement, l'utilisation d'un gaz d'électrons hétérogène améliore la précision de la méthode LDA. Dans ce cadre, la fonction décrit la corrélation d'échange non seulement à partir de la densité électronique mais également à partir de la dérivée de densité. Dans le cadre de la méthode GGA, la dérivée première de la densité est introduite comme variable. Dans la fonction décrivant la corrélation d'échange. Une extension de la méthode GGA consiste à rendre ce terme dépendant des dérivées supérieures de la densité électronique.  $E_{XC}^{GGA}$  est généralement écrit sous la forme [17].

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.20)$$

### 2.6.4 Fonctionnelles hybrides $B_3LYP$

C'est une fonctionnelles (largement utilisées aujourd'hui) sont les fonctionnelles dites hybrides. Un certain pourcentage d'énergie d'échange Hartree-Fock est ajouté à EX GGA, EX HF peut être calculé avec précision et les pourcentages sont Empiriques. Le plus connu d'entre eux est B3LYP [24] (3 signifie trois paramètres), mais il existe aussi B3PW91, O3LYP et même PBE. La corrélation de l'énergie d'échange totale pour B3LYP, il est représenté par l'équation [25] ci-dessous :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_{XC} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - c)E_C^{LSDA} \quad (2.21)$$

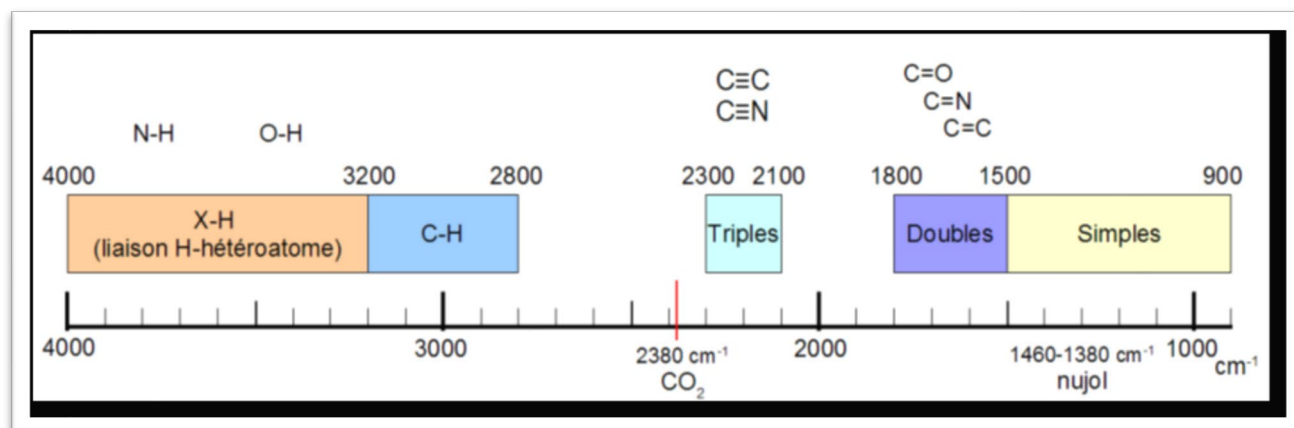
Avec  $a=0.2$ ,  $b=0.72$  et  $c=0.81$ . Les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des quantités semi-empiriques déterminées en lissant les chaleurs de formation de l'ensemble standard de molécules. Cette fonction fournit des résultats très précis sur une grande variété de systèmes.

## 2.7 Spectroscopie infra-rouge IR

L'infrarouge analytique utilise un rayonnement électromagnétique dans la plage de 1 à 50  $\mu\text{m}$  pour identifier ou mesurer des composés à l'aide de méthodes basées sur l'absorption ou la réflexion de la lumière par un échantillon. Ces émissions localisées au-dessus des

longueurs d'onde rouges se situent entre la région du spectre visible et les ondes hertziennes. La gamme infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en trois catégories : le proche infrarouge (0,8-2,5  $\mu\text{m}$  ou 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5-25  $\mu\text{m}$  ou 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'infrarouge lointain (25-1000  $\mu\text{m}$  ou 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ) [17].

La spectroscopie d'absorption infrarouge est une technique d'analyse structurale fonctionnelle basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons. Il aide à déterminer les types de liaisons (groupes fonctionnels) présents dans une molécule. Cependant, la plupart du temps, nous travaillons dans la gamme "infrarouge moyen", c'est-à-dire 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Il est également facile à utiliser [17].



**Figure 2.2.** Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques  
(Présence d'un groupe carbonyle)

Le tracé d'un diagramme de l'intensité du rayonnement pénétrant en fonction de la fréquence montre l'apparition de bandes d'absorption à différentes fréquences  $\nu_{vib}$ .

On obtient alors un spectre infrarouge, et l'analyse de ses bandes d'absorption permet de tracer la structure moléculaire. Pour cette raison, la spectroscopie IR est également appelée spectroscopie d'absorption [17].

Les bandes seront analysées selon leurs :

- Position ( $\text{cm}^{-1}$ )
- Intensité (faible, moyenne, forte)

- Forme (large ou étroite)

Donc, l'utilisation de la spectroscopie IR a permis dans une étape préliminaire de déterminer les bandes caractéristiques du composé synthétisé [17].

## Principe

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec des nuages d'électrons de liaisons chimiques. En général, dans la plupart des méthodes de spectroscopie optique, telles que la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie fait passer les électrons des liaisons chimiques de l'état fondamental à un état excité. Pour la spectroscopie d'absorption IR, généralement le rayonnement émis par les sources polychromatiques n'est pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais induit des transitions entre niveaux d'énergie vibrationnelle ( $E_{vib} = (v+1/2) hv$ ). Une molécule absorbe une quantité d'énergie  $\Delta E = hv$  (où  $h$  représente la constante de Planck) d'une source infrarouge pour chaque transition vibrationnelle. Les nombres d'onde sont généralement utilisés;  $\Delta E = hc/\lambda = hc \tilde{\nu}$ . Ce phénomène peut s'expliquer par l'interaction de la composante électrique  $E$  du rayonnement électromagnétique et du dipôle électrique de la liaison déséquilibrée. En effet, l'absorption peut se produire lorsque le mouvement vibrationnel du noyau moléculaire modifie le moment dipolaire  $P$  de la molécule. Cela signifie la vibration de Les coordonnées ordinaires  $Q_i$  peuvent absorber la lumière infrarouge si la dérivée  $(\frac{dp}{dQ_i})_0$  est non nulle [17].

Avec,

$$P = P_0 + \sum_1^{3N-6} \left( \frac{dp}{dQ_i} \right)_0 Q_i \quad (2.22)$$

Où  $P_0$  représente le moment où tous les noyaux sont dans leur position d'équilibre.

Cette explication simplifiée explique qu'en l'absence de dipôles permanents, il n'y a pas de couplage aux ondes électromagnétiques et pas d'absorption d'énergie. Par conséquent, les liaisons non polaires sont "transparentes" dans la région infrarouge [17].

Le but principal de la spectroscopie vibrationnelle est la détermination des fréquences de vibration d'une molécule. Ces fréquences dépendent de la masse des atomes impliqués dans le mode normal de vibration ainsi que de la force des liaisons interatomiques. En conséquence, des

informations précises sur la structure d'une molécule peuvent être déduites à partir d'un spectre vibrationnel [26].

## Bibliographie :

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev .B 136, 864 (1964).
- [2] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. 140, A1113 (1965).
- [3] R. G. Parr .and W. Yang. "Density Functional Theory ", Oxford University Press, (1989).
- [4] David J. Singh and Lars Nordstrom 'plane –Waves, Pseudo Potentials and the LAPW Method (Springer Science), New York, USA (2006).
- [5] Attila Szabo and Neil S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic structure Theory (Mcgraw –Hill, New York, USA (1989).
- [6] Mr. Benbella DJELTI ; Modélisation des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des doubles pérovskites type  $A_2MnXO_6$  ; THÈSE de Doctorat, dép de GENIE ELECTRIQUE , UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS, MOSTAGANEM, 2019.
- [7] Mostffaoui-Larbi, « Méthodes de La modélisation moléculaire », <http://dSPACE.univtlemcen.dz/bitstream/112/987/5/chapitre2>
- [8] A. NACEF ; « Etude ab-initio des propriétés physico-chimiques d'oxydes transparents conducteurs de types delafossite  $ABO_2$  », THESE de DOCTORAT ES-SCIENCE, Dép de chimie, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, 2020.
- [9] T. Cazenave, Semi-linear Schrödinger equations.
- [10] E. Schrödinger, Mémoires sur la Mécanique Ondulatoire (J. Gabay, Paris, 1988).
- [11] Mlle A. BAHNES ; « Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers », MEMOIRE de Magister, Dép de Génie Physique , UNIVERSITE d'ORAN DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE, ORAN (USTO-MB), 2014.
- [12] K. BADJI, C.TAMSSAOUT ; « Etude ab-initio des propriétés structurales, Optoélectroniques et magnétique des pérovskites  $XZnF_3$  ( $X=Li, K, Rb$ ) pour application photovoltaïque par SIESTA. » ; Dép de physique, UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ, BOUIRA, 2022.
- [13] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [14] D R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89-110(1928).
- [15] Y. Oumelkheir, « Etude ab–Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux antipérovskites. », THÈSE DE DOCTORAT 3ème CYCLE, Dép.de Génie des Procédés, Université ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM, 2019.
- [16] V. Fock ; Z. Phys., Vol. 61, p. 126, 1930.

[17] Mme Y. BENELHADJ DJELLOUL, « Structure moléculaire de substances organiques et relation avec leur activité biologique », Thèse DE DOCTORAT EN SCIENCES, Dép.de génie des procédés, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, 2021.

[18] W.Z. Pauli .Ann.Physik, 31, 765, 1925.

[19] G. Berthier, Chem J. Phys. 51, 363, 1954.

[20] J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys, 22,571, 1954.

[21] Mr. HOUARI Mohammed; « Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes », THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES, Dép.de Génie électrique, Université ABDELHAMID IBN BADIS, MOSTAGANEM.

[22] Mme BELKHARROUBI FADILA « Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX (X= N, O, S et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) », These de doctorat, Université Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbès, 2015.

[23] D. Berbouche, Etude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives.Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra 2014.

[24] P. J. Stephens, F. J Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frish, J. Phys. Chem., 98,11623, 1994.

[25] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

[26] P. Floch, Introduction à la chimie moléculaire par la théorie des orbitales frontières, École polytechnique 2005.

---

---

*Chapitre 3 :*

*Simulation, résultats et  
discussions*

---

---

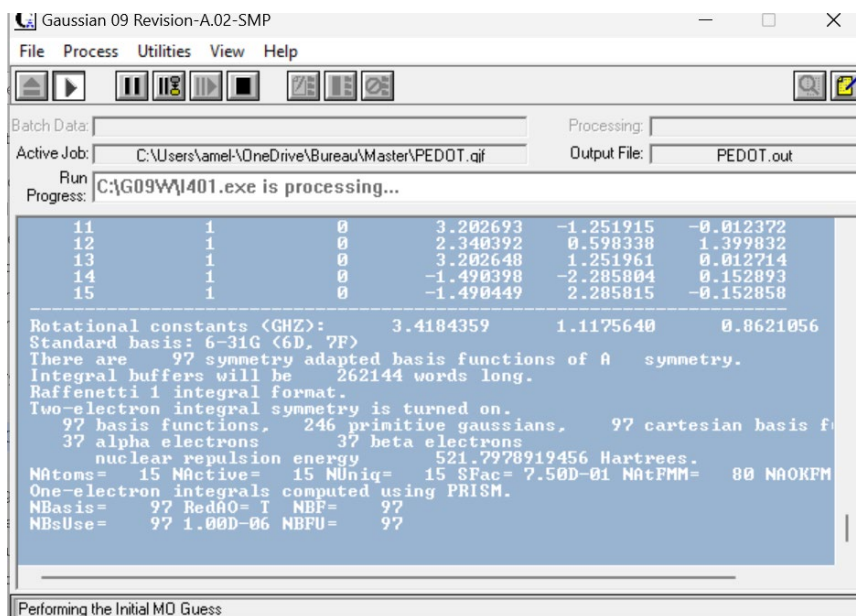
### 3.1 Introduction

La modélisation moléculaire joue un rôle essentiel dans l'interprétation et la compréhension des observations expérimentales. Les propriétés moléculaires sont étroitement liées à la nature et à la configuration spatiale des molécules. L'amélioration d'une molécule par le biais d'un modèle théorique basé sur la chimie quantique permet de se rapprocher de sa conformation observée initialement.

Cette étude vise à déterminer la méthode optimale et les bases nécessaires pour la modélisation moléculaire du poly 3,4-éthylènedioxythiophène. Nous avons utilisé le logiciel Gaussian 09 pour effectuer des calculs d'optimisation géométrique. Les méthodes Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonction B3LYP ont été appliquées, en utilisant les bases 6-31G(d,p) et 6-31G(d). Cette étude englobe également l'analyse HOMO-LUMO

### 3.2 Le logiciel Gaussian 0.9

Pour ce travail, nous utilisons principalement le programme Gaussian09, en conjonction avec son interface graphique GaussView version 5.0.8, pour effectuer nos calculs. De plus, le logiciel ChemDraw Ultra version 8.0.3 est utilisé pour les représentations graphiques [1].



```

Gaussian 09 Revision-A.02-SMP
File Process Utilities View Help
Batch Data: Processing:
Active Job: C:\Users\amel\OneDrive\Bureau\Master\PEDOT.qif Output File: PEDOT.out
Run Progress: C:\G09W\I401.exe is processing..

```

11	1	0	3.202693	-1.251915	-0.012372
12	1	0	2.340392	0.598338	1.399832
13	1	0	3.202648	1.251961	0.012714
14	1	0	-1.490398	-2.285804	0.152893
15	1	0	-1.490449	2.285815	-0.152858

```

Rotational constants (GHZ): 3.4184359 1.1175640 0.8621056
Standard basis: 6-31G (6D, 7F)
There are 97 symmetry adapted basis functions of A symmetry.
Integral buffers will be 262144 words long.
Raffenetti 1 integral format.
Two-electron integral symmetry is turned on.
97 basis functions, 246 primitive gaussians, 97 cartesian basis f
37 alpha electrons 37 beta electrons
nuclear repulsion energy 521.7978919456 Hartrees.
NAtoms= 15 NActive= 15 NUniq= 15 SFac= 7.50D-01 NATFMM= 80 NAOKFM
One-electron integrals computed using PRISM.
NBasis= 97 RedAO= I NBF= 97
NBsUse= 97 1.00D-06 NBFU= 97

```

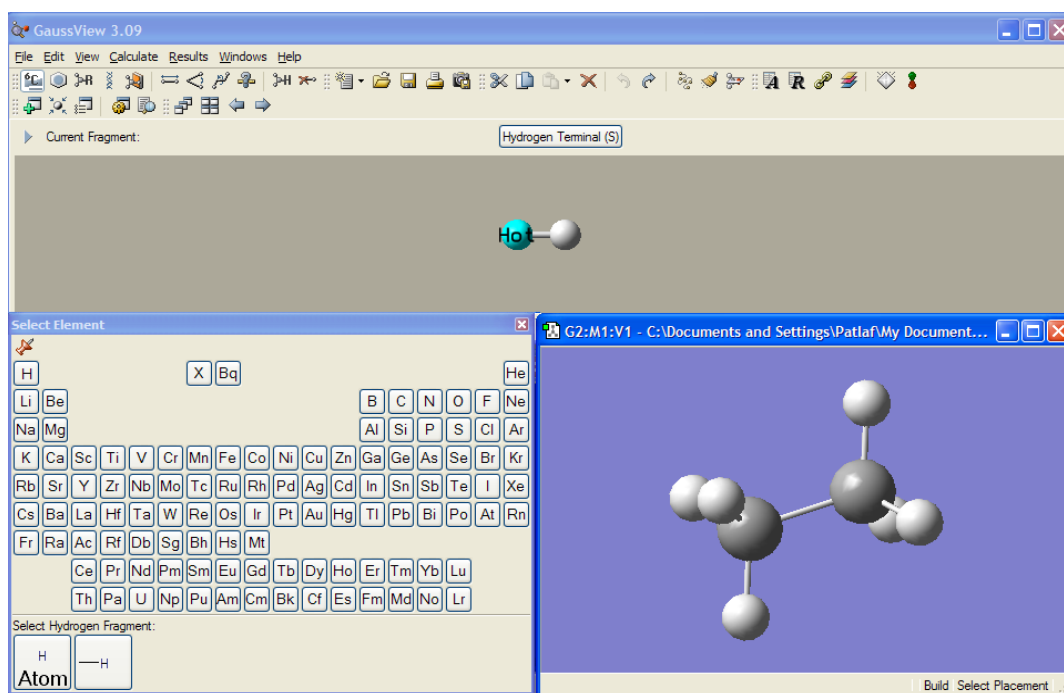
Performing the Initial MO Guess

Figure 3-1 Logiciel Gaussian 09

Gaussian09, qui fait partie de la série Gaussian, est un logiciel de chimie assistée par ordinateur développé par John Pople et ses collègues en 1970. Il est largement utilisé par les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens, et d'autres scientifiques pour étudier les structures moléculaires et les réactions dans des conditions qui peuvent être difficiles, voire impossibles, à observer expérimentalement. Ce logiciel utilise les principes de base de la mécanique quantique pour prédire les énergies, les structures moléculaires, les fréquences de vibration, ainsi que de nombreuses autres propriétés moléculaires dérivées de ces calculs fondamentaux [1].

## GaussView

GaussView est une interface graphique complète qui facilite l'utilisation du logiciel Gaussian de manière plus intuitive et permet la visualisation des résultats. Il offre une gamme de fonctionnalités pratiques pour la construction et la visualisation de systèmes moléculaires [1].



**Figure 3.2.** Logiciel Gauss View 3.09 dessin atome par atome

Grâce à la fonctionnalité de construction moléculaire de GaussView, vous pouvez rapidement et efficacement créer des systèmes moléculaires en utilisant des atomes, des cycles, des groupes et des acides aminés. De plus, vous pouvez importer des molécules à partir d'autres sources en les ouvrant directement dans le logiciel. GaussView offre également la possibilité d'ajouter

automatiquement des atomes d'hydrogène à partir de fichiers PDB, ce qui garantit une fiabilité élevée dans la structure moléculaire. Même pour les molécules de grande taille, il est possible de les faire tourner en 3D pour une meilleure visualisation [1].

### 3.3. Optimisation de la géométrie

L'optimisation géométrique est une technique largement utilisée en informatique pour améliorer la précision des approximations géométriques. Elle consiste en une série d'itérations visant à minimiser l'énergie de la molécule.

Le processus d'optimisation géométrique commence par la détermination d'une géométrie initiale de la molécule. Ensuite, une série de calculs est effectuée pour ajuster cette géométrie et atteindre un minimum d'énergie.

Deux types de calculs couramment utilisés dans l'optimisation géométrique sont les approximations Hartree-Fock et les fonctionnelles hybrides DFT-B3LYP.

Ces deux méthodes sont largement utilisées dans les calculs d'optimisation géométrique pour déterminer les structures moléculaires les plus stables et les plus énergétiquement favorables [2].

### 3.4 Orbitales moléculaires HOMO/LUMO

Le terme "Frontier Orbitals" (orbitales frontières) se réfère à deux types d'orbitales moléculaires : l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, plus haute orbitale moléculaire occupée) et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, plus basse orbitale moléculaire inoccupée). Ces orbitales sont essentielles pour comprendre les propriétés électroniques et chimiques des molécules.

L'étude et la compréhension des orbitales frontières sont essentielles pour prédire les réactivités chimiques, la stabilité des espèces et les propriétés optiques des molécules [3].

Les orbitales HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital, plus haute orbitale moléculaire occupée) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, plus basse orbitale moléculaire inoccupée) jouent un rôle crucial dans l'établissement des liaisons chimiques et dans la spectroscopie.

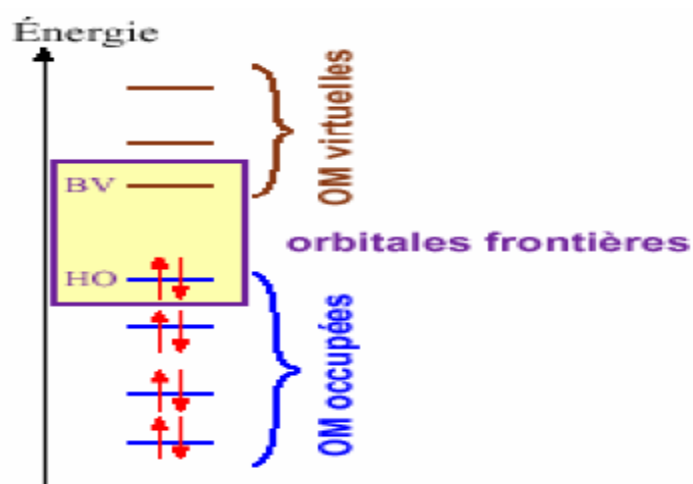
Lorsque l'orbitale HOMO d'une molécule interagit avec l'orbitale LUMO d'une autre molécule réactive, une liaison chimique peut se former, entraînant une nouvelle configuration moléculaire stable. Cette interaction entre les orbitales HOMO et LUMO est essentielle pour comprendre les réactions chimiques et les processus de liaison.

En spectroscopie, les propriétés et les différences d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO fournissent des informations précieuses. Elles permettent d'évaluer la stabilité moléculaire, la réactivité et les transitions électroniques qui se produisent lors de l'absorption ou de l'émission de lumière par la molécule. L'analyse et la caractérisation structurale des molécules peuvent également être réalisées à travers l'étude des orbitales HOMO et LUMO.

Ainsi, les orbitales HOMO et LUMO sont des concepts importants pour comprendre les propriétés chimiques et spectroscopiques des molécules, et elles offrent des informations précieuses pour l'interprétation des réactions chimiques et la caractérisation des structures moléculaires [3].

L'orbitale HOMO représente les caractéristiques du donneur d'électrons (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette orbitale est élevée, plus il est facile pour la molécule de céder des électrons lors d'une réaction chimique. Les molécules avec une HOMO énergétiquement plus basse ont tendance à être de bons accepteurs d'électrons.

D'autre part, l'orbitale LUMO reflète les propriétés du récepteur électronique (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette orbitale est basse, plus il est facile pour la molécule d'accepter des électrons lors d'une réaction chimique. Les molécules avec une LUMO énergétiquement plus élevée ont tendance à être de bons donneurs d'électrons.



**Figure 3-3** Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières [4].

La théorie de l'Orbitale Moléculaire Frontalière (OMF) est une approche couramment utilisée pour évaluer la réactivité chimique entre deux composants. Selon cette théorie, la réactivité est déterminée par la différence d'énergie la plus petite entre l'orbitale HOMO d'un réactif et l'orbitale LUMO de l'autre réactif. [4].

### 3.5 Méthodes de calcul utilisées

### 3.6 Résultats et discussions

La molécule a été initialement optimisée à l'aide du logiciel Gaussian 09 en utilisant différentes méthodes de calcul, notamment HF avec les bases 6-31G(d,p), 6-31G(d), et 6-31G. De plus, la méthode DFT-B3LYP avec les bases 6-31G(d,p), 6-31G(d), et 6-31G a également été utilisée.

Une fois la géométrie optimisée obtenue, les énergies HOMO-LUMO ont été calculées en utilisant la méthode DFT-B3LYP avec la base 6-31G(d,p).

En outre, la charge de Mulliken, le diagramme de potentiel électrostatique moléculaire (MEP), et le moment dipolaire du poly 3,4-éthylènedioxythiophène ont été calculés de la même manière.

Ces calculs fournissent des informations sur les propriétés électroniques et réactivité chimique de la molécule, ce qui est important pour comprendre son comportement chimique et ses interactions avec d'autres espèces.

#### 3.6.1 Optimisation géométrique

*Tableau 3.1 Paramètres d'Énergie de poly 3,4-éthylènedioxythiophène par deux méthodes de calculs HF et DFT (B3LYP).*

Energie (HF)	(6-31G)	(6-31G (d))	6-31G (d.p)
HF	-777.677	-777.890	-777.900
DFT B3LYP	-780.686	-780.840	<b>-780.848</b>

D'après les calculs que nous avons faits avec les différentes méthodes, nous concluons que la meilleure méthode est DFT/B3LYP (6-31G (d,p)) qui nous donne une structure plus stable que les autres, car elle gagne une petite énergie est égale -780.848 HF. Les résultats de l'Énergie de la molécule sont regroupés dans le tableau 3-1.

Tous les résultats sont basés sur la structure optimisée par cette méthode DFT B3LYP

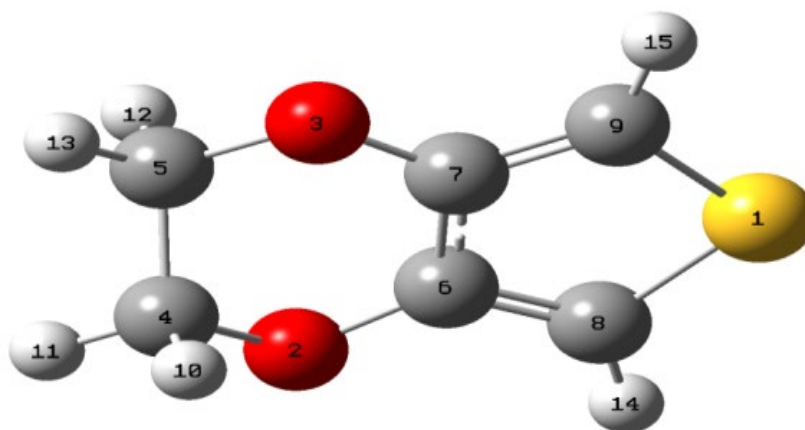
On va convertir l'énergie Hartree-Fock à électron-volt.

**L'énergie de Hartree Fock [HF] = 27.2114079527 électrons volt [EV]**

Energie (EV)	(6-31G)	(6-31G (d))	(6-31G(d.p))
HF	-21161.6861	-21167.48213	-21167.75425
DFT(B3LYP)	-21243.56523	-21247.75579	-21247.97348

### 3.6.2 Géométrie moléculaire finale

Les paramètres géométriques de poly 3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) ont été optimisés par les méthodes HF et la méthode DFT, les résultats de calcul sont donnés dans le tableau (3.1). La structure et la numérotation des atomes correspond de la molécule est présentée dans la Figure (3.2)



**Figure 3-4** Conformation 3D de poly 3,4-éthylènedioxythiophène après optimisation B3LYP (6-31G (d,p)) (GaussView 3.09)

### 3.6.3 Paramètre optimale de la molécule

L'efficacité des méthodes théoriques utilisées dans les calculs peuvent être évaluée par comparaison des résultats obtenus avec les résultats initiaux. Les calculs visent les positions atomiques (tableau 3.2), les longueurs des liaisons, les angles de valence et les angles dièdres pour poly 3,4-éthylènedioxythiophène.

**Tableau 3.2** Paramètres de position atomique de poly 3,4-éthylènedioxythiophène.

Nombre Atomique	X	Y	Z
S1	2.455673	0.000083	-0.001160
O2	-1.163882	1.447045	0.099085
O3	-1.163868	-1.447083	-0.099023
C4	-2.305957	0.690403	-0.319882
C5	-2.305917	-0.690430	0.319998
C6	-0.005992	0.717912	0.040505

<b>C7</b>	-0.005984	-0.717913	-0.040700
<b>C8</b>	1.250368	1.250780	0.073391
<b>C9</b>	1.250386	-1.250856	-0.073454
<b>H10</b>	-2.309300	0.594656	-1.4142275
<b>H11</b>	-3.183165	1.263124	-0.009379
<b>H12</b>	-2.309162	-0.594659	1.414390
<b>H13</b>	-3.183148	-1.263166	0.009592
<b>H14</b>	1.525171	2.292809	0.134012
<b>H15</b>	1.525205	-2.292807	-0.133789

**Tableau 3.3** Paramètres de liaison de poly 3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT)

Liaison Atomique	Valeurs Initiales (A°)	Valeurs Finales (A°)	Liaison Atomique	Valeurs Initiales (A°)	Valeurs Finales (A°)
<b>S1-C8</b>	1.7387	1.7386	<b>C4-H11</b>	1.0926	1.0927
<b>S1-C9</b>	1.7387	1.7386	<b>C5-H12</b>	1.0986	1.0986
<b>O2-C4</b>	1.4326	1.4326	<b>C5-H13</b>	1.0986	1.0927
<b>O2-C6</b>	1.3696	1.3696	<b>C6-C7</b>	1.4381	1.4381
<b>O3-C5</b>	1.4326	1.4326	<b>C6-C8</b>	1.3652	1.3651
<b>O3-C7</b>	1.3696	1.3696	<b>C7-C9</b>	1.3652	1.3651
<b>C4-C5</b>	1.522	1.5219	<b>C8-H14</b>	1.0793	1.0793
<b>C4-H10</b>	1.0986	1.0986	<b>C9-H15</b>	1.0793	1.0793

**Tableau 3.4** Paramètres de l'angle de valence de poly 3,4-éthylènedioxythiophène

Angle	Valeurs Initiales (°)	Valeurs Initiales (°)	Angle	Valeurs Initiales (°)	Valeurs Initiales (°)
<b>C8-S1-C9</b>	92.2265	92.2241	<b>H12-C5-H13</b>	109.0411	109.04258
<b>C4-O2-C6</b>	112.353	112.3516	<b>O2-C6-C7</b>	122.2737	122.2724
<b>C5-O3-C7</b>	112.3521	112.3525	<b>O2-C6-C8</b>	124.69	124.6942
<b>O2-C4-C5</b>	110.8722	110.8684	<b>C7-C6-C8</b>	113.0286	113.0255
<b>O2-C4-H10</b>	109.8693	109.8642	<b>O3-C7-C6</b>	122.2734	122.2727
<b>O2-C4-H11</b>	106.2615	106.264	<b>O3-C7-C9</b>	124.6899	124.6945
<b>C5-C4-H10</b>	109.8593	109.863	<b>C6-C7-C9</b>	113.0288	113.0252
<b>C5-C4-H11</b>	110.8639	110.8616	<b>S1-C8-C6</b>	110.8579	110.8622
<b>H10-C4-H11</b>	109.0409	109.046	<b>S1-C8-H1</b>	121.3799	121.3607

O3-C5-C4	110.871	110.8704
O3-C5-H12	109.87	109.8629
O3-C5-H13	106.2614	106.2644
C4-C5-H12	109.86	109.8617
C4-C5-H13	110.8637	110.862

C6-C8-H14	127.7621	127.777
S1-C9-C7	110.8578	110.8624
S1-C9-H15	121.3799	121.3606
C7-C9-H15	127.7622	127.7769

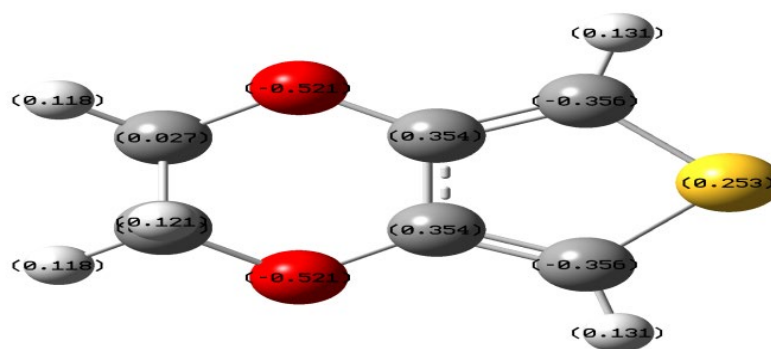
**Tableau 3.5** Paramètres de l'angle Dièdre de valence de poly 3,4-éthylènedioxythiophène.

Angle	Valeurs Initiales (°)	Valeurs Initiales (°)
C9-S1-C8-C6	-0.0355	-0.1248
C9-S1-C8-H14	-179.9395	-179.9826
C8-S1-C9-C7	-0.1072	-0.0131
C8-S1-C9-H15	-179.9757	-179.9327
C6-O2-C4-C5	45.9654	45.9802
C6-O2-C4-H10	-75.6614	-75.6452
C6-O2-C4-H11	166.5141	166.5255
C4-O2-C6-C7	-17.2213	-17.2364
C4-O2-C6-C8	163.857	163.8625
C7-O3-C5-C4	45.9721	45.9722
C7-O3-C5-H12	-75.6552	-75.6521
C7-O3-C5-H13	166.5198	166.5194
C5-O3-C7-C6	-17.2286	-17.2274
C5-O3-C7-C9	163.8689	163.8505
O2-C4-C5-O3	-62.8808	-62.8859
O2-C4-C5-H12	58.7523	58.7391
O2-C4-C5-H13	179.342	179.3347
H10-C4-C5-O3	58.7518	58.7403

Angle	Valeurs Initiales (°)	Valeurs Initiales (°)
C9-S1-C8-H14	-179.9395	-179.9826
H10-C4-C5-H12	-179.6151	-179.6347
H10-C4-C5-H13	-59.0254	-59.0391
H11-C4-C5-O3	179.3409	179.3367
H11-C4-C5-H12	-59.026	-59.0383
H11-C4-C5-H13	61.5637	61.5572
O2-C6-C7-O3	1.6912	1.7007
O2-C6-C7-C9	-179.2893	-179.2622
C8-C6-C7-O3	-179.2722	-179.281
C8-C6-C7-C9	-0.2527	-0.2439
O2-C6-C8-S1	179.1737	179.2173
O2-C6-C8-H14	-0.93	-0.9363
C7-C6-C8-S1	0.1644	0.2269
C7-C6-C8-H14	-179.9393	-179.9267
O3-C7-C9-S1	179.2102	179.1525
O3-C7-C9-H15	-0.9318	-0.9343
C6-C7-C9-S1	0.2184	0.1427
C9-S1-C8-C6	-0.0355	-0.1248

### 3.6.4 Analyse des charges de Mulliken

Afin d'analyser la charge, nous considérons la valeur de la charge atomique selon l'analyse démographique de Mulliken. La charge Mulliken est le plus simple déterminé par la mécanique quantique. L'analyse de la population de Mulliken répartit la charge en fonction de l'occupation orbitale atomique. La population qui se chevauche entre les paires d'atomes est divisé également entre deux atomes, quelles que soient les différences électronégativité. La charge obtenue dépend en grande partie de la cardinalité de l'orbitale Utilisé en informatique quantique [5].



**Figure 3-5** Conformation 3D de Charge de Millukan de poly 3,4-éthylènedioxythiophène après optimisation B3LYP (6-31G (d,p)) (GaussView 3.09)

Les calculs de charge atomique jouent un rôle important dans les études de mécanique quantique des systèmes moléculaires car ils sont utilisés pour expliquer les moments dipolaires moléculaires, les structures électroniques et les polarisabilités et donc les réactivités chimiques. De l'analyse de la charge atomique de poly 3,4-éthylènedioxythiophène, il ressort que l'atome d'oxygène **O2** à la charge négative maximale de **-0.521394 ev**.

**Tableau 3.6** Charges atomiques Mulliken de poly 3,4-éthylènedioxythiophène par la méthode DFT/B3LYP (6- 31G (d,p)).

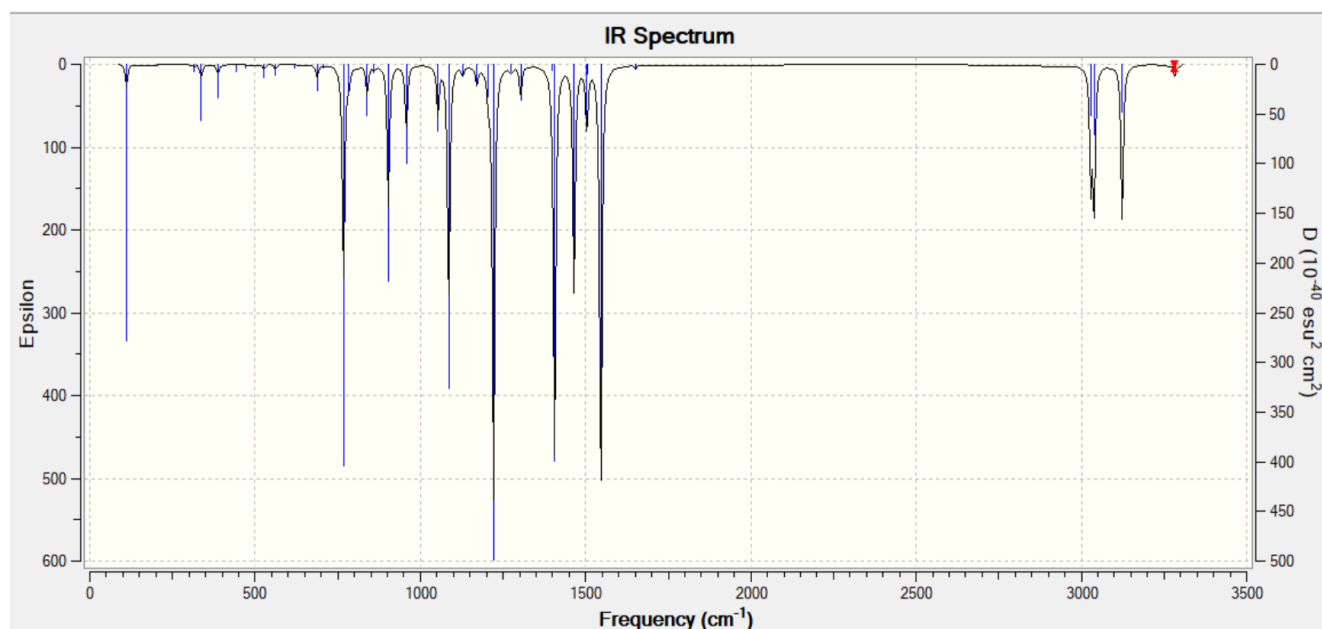
Nombre D'atome	Charge de Mulliken	Nombre D'atome	Charge de Mulliken
S1	0.252676	C9	-0.356388
O2	-0.521394	H10	0.121206
O3	-0.521391	H11	0.117600
C4	-0.521391	H12	0.121206
C5	0.026882	H13	0.117596
C6	0.354264	H14	0.131494
C7	0.354273	H15	0.131493
C8	-0.356391		

La plupart des atomes de carbone et d'oxygène sont également chargés négativement, à l'exception (4) C, (8) C, (9) C chargés positivement. Les atomes d'hydrogène sont également chargés positivement.

### 3.6.5 Spectre Infra-rouge (IR)

#### Hautes fréquences :

Dans la zone des hautes fréquences, les vibrations CH des molécules de carbone sont observées. Elles sont généralement numérotées de manière séquentielle, par exemple, les vibrations CH peuvent être numérotées de 34 à 39. Ensuite, les modes de valence C-H sont calculés et observés dans la plage de fréquence de 3000 à 3283  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes correspondent aux déformations angulaires des liaisons C-H, ce qui signifie que les atomes de carbone et d'hydrogène subissent des changements d'angle dans leurs liaisons. Ces modes de vibration spécifiques peuvent être analysés dans le spectre infrarouge pour caractériser la structure et les interactions moléculaires du poly 3,4-éthylènedioxythiophène.



**Figure 3-6** Spectre Infra-rouge (IR) Expérimental

**Tableau 3.7** Paramètres de fréquence IR calculée de poly 3,4-éthylènedioxythiophène. par la méthode DFT/B3LYP (6- 31G (d,p)).

Mode de Vibration	Fréquence Calculé	Distribution de la vibration
1	111.0569	9.5%(C4-O2-C6-C8)+9.5%(C5-O3-C7-C9)
2	205.0916	7.4%(O2-C6-C7-O3)+5.6%(O2-C6-C7-C9)+5.6%(C8-C6-C7-O3)
3	315.9441	7.6%(O2-C6-C8-S1)+7.6%(O3-C7-C9-S1)
4	337.0711	5.8%(H10-C4-C5-H12)+5.2%(O2-C4-C5-H12)+5.2%(H10-C4-C5 O3)+5.2%(H10-C4-C5 H13)+5.2%(H11-C4-C5-H12)

5	387.8116	7.4%(O2-C6-C8)+7.4%(O3-C7-C9)
6	442.5798	4.6%(C6-O2-C4-H10)+4.6%(C7-O3-C5-H12)
7	471.8132	6.7%(C8-C6-C7-O3)+6.7%(O2-C6-C7-C9)
8	525.3107	4.8%(O2-C4-C5)+4.8%(O3-C4-C5)
9	561.7264	4%(H11-C4-C5-H13)+ 3.6%(C8-S1-C9)
10	619.3105	12.6%(C7-C6-C8-H14) + 12.6%(C6-C7-C9-H15)
11	687.7692	4.3%(H11-C4-C5-O3) + 4.3%(O2-C4-C5-H13)
12	706.9847	9.1%(O2-C6-C8-H14) + 9.1%(O3-C7-C9-H15)+7.4%(O2-C6-C7-O3)
13	767.6356	14.3%(O2-C6-C8-H14) + 14.3%(O3-C7-C9-H15)
14	783.7795	6.2%(C6-C7) + 4.6%(C8-S1-C9)
15	838.9404	10.8%(S1-C8) + 10.8%(S1-C9)
16	860.0636	10.4%(S1-C8) + 10.4%(S1-C9)
17	903.2187	8.1%(C4-C5)
18	957.6031	4.7%(C6-O2-C4-H10) + 4.7%(C7-O3-C5-H12)
19	1053.3110	4.3%(O2-C4) + 4.3%(O3-C5) + 4.3%(O2-C4-C5-H12) + 4.3%(H10-C4-C5-O3)
20	1085.7222	9.2%(C4-C5) + 9%(O3-C5)+9%(O2-C4)
21	1127.3056	7.8%(H11-C4-C5-H13) + 7.3%(H11-C4-C5 H12)+7.3%(H11-C4-C5-H13)
22	1171.1587	8%(S1-C8-H14) + 8%(S1-C9-H15)
23	1205.8825	7%(C6-C8-H14) + 7%(C7-C9-H15)
24	1221.6461	9.7%(S1-C8-H14) + 9.7%(S1-C9-H15)
25	1275.2195	7.9%(O2-C4-H10) + 7.9%(O3-C5-H12)
26	1303.4590	7.8%(H11-C4-C5-H13) + 6.1%(O3-C5-H13)+6.1%(O2-C4-H11)
27	1303.4590	6.7%(C5-C4-H11) + 6.7%(C4-C5H13)
28	1406.3322	6.5%(C5-C4-H10) + 6.5%(C4-C5-H12)
29	1465.1104	8.3% (C6-C7)
30	1503.5712	8.7%(H10-C4-H11) + 8.7%(H12-C5H13)
31	1505.7724	9.5%(H10-C4-C5-H13) + 9.5%(H11-C4-C5-H12)
32	1546.2127	6.4%(C6-C8) + 6.4%(C7-C9)
33	1650.6059	9% (C6-C8) + 9% (C7-C9)
34	3028.5101	27.9% (C4-H10) + 27.9% (C5-H12)
35	3038.3713	28.7% (C4-H10) + 28.7% (C5-H12)
36	3123.3837	28.1%(C4-H11) + 27.7%(C5-H13)
37	3123.7318	25.8% (C5-H13) + 25.4%(C4-H11)

38	3282.6100	40% (C9-H15) + 39.6% (C8-H14)
39	3283.4320	39.4% (C8-H14) + 39% (C9-H15)

### Domaine spectral 1650-1100 $cm^{-1}$ :

Dans la zone des hautes fréquences, on observe la présence de 13 modes de vibrations liés aux groupements HCH, CCH et OCH. Ces modes de vibrations sont fortement couplés, ce qui signifie qu'ils sont étroitement interconnectés et influencent mutuellement leurs comportements. Parmi ces modes, on retrouve les contributions du groupement HCH, qui sont associées aux déformations angulaires des groupements HCH, CCH, CC et OCH. Ces déformations angulaires représentent les variations d'angle dans les liaisons entre les atomes d'hydrogène, de carbone et d'oxygène, et sont influencées par la présence du groupement HCH. Ainsi, dans cette région du spectre infrarouge, les modes de vibrations HCH, CCH et OCH sont interconnectés et leurs comportements sont influencés par les déformations angulaires associées aux différents groupements présents dans la molécule.

### Région 1000-783 $cm^{-1}$ :

Cette région des hautes fréquences dans le spectre infrarouge peut être difficile à ajuster en raison des couplages entre les fréquences correspondantes aux élongations des liaisons C-C, S-C et O-C. Les vibrations de ces liaisons sont sensibles aux interactions avec les autres atomes et groupements présents dans la molécule, ce qui peut entraîner des couplages entre les différents modes de vibrations.

### Domaine 783-111 $cm^{-1}$

Dans la région caractéristique de l'anométrie, peu de bandes sont observées et calculées en raison des couplages importants entre les atomes responsables de la molécule.

Une contribution significative à cette région est attribuée à la torsion HC2O et OC2H, qui est observée à 687  $cm^{-1}$ .

Cette torsion est fortement liée aux liaisons hydrogène impliquées au niveau de l'hydroxyle.

### Domaine des basses fréquences.

Dans cette région, on observe un fort couplage entre les modes de vibrations intermoléculaires. Ces modes sont principalement liés aux torsions de type C-C et S-C.

### 3.6.6 Potentiel électrostatique moléculaire

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est utilisé pour décrire les interactions électrostatiques dans divers systèmes chimiques [6]. En tout point  $r^{\vec{}}$ , le potentiel moléculaire électrostatique  $V(r^{\vec{}})$  près de la molécule est la force agissant sur la charge test positive (proton) de  $r^{\vec{}}$  à travers le nuage de charge créé entre les électrons de la molécule et le noyau. Pour le système actuel, la valeur  $V(r^{\vec{}})$  a été calculée à l'aide de l'équation suivante [6] :

$$V(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{(R_A - \vec{r})} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{(r' - r)} d\vec{r}' \quad (3.1)$$

Où :

$Z_A$  : La charge du noyau A, situé en  $\vec{R}_A$ .

$\rho(\vec{r}')$  : La fonction de densité électronique de la molécule.

Le potentiel électrostatique moyen (MEP) du poly-3,4-éthylènedioxythiophène a été calculé en utilisant la géométrie optimisée avec la méthode DFT-B3LYP/6-31G(d,p), et sa carte de surface est représentée dans la Figure 3.5. Cette figure présente les valeurs du potentiel électrostatique en utilisant un code couleur. Les valeurs les plus négatives sont indiquées en rouge, ce qui correspond aux sites susceptibles d'une attaque électrophile potentielle. Les régions les plus positivement chargées apparaissent en bleu foncé, indiquant des sites appropriés pour une attaque nucléophile. Les limites déterminées sont de  $-2.155e-2$  (couleur rouge la plus profonde) et  $+2.155e-2$  (couleur bleue la plus profonde), avec une échelle de couleurs intermédiaires passant du rouge à l'orange, au jaune, au vert et au bleu, comme illustré dans la Figure 3.5.

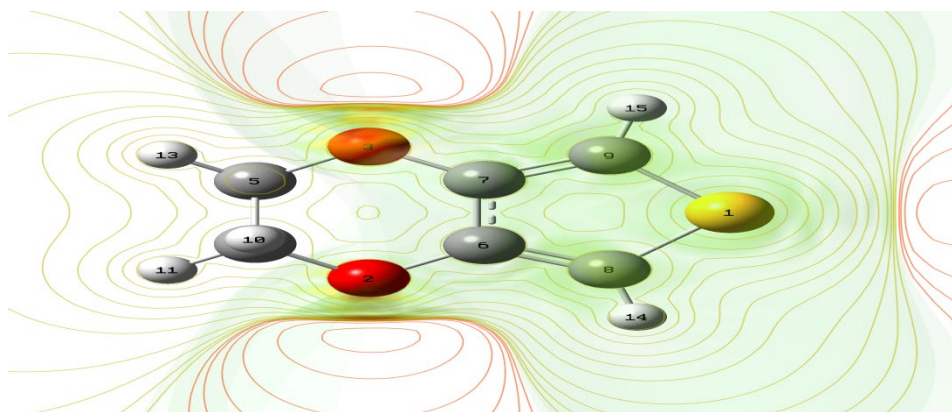


Figure 3-5 Carte de potentiel électrostatique moléculaire de poly 3,4- éthylènedioxythiopjène.

### 3.6.7 Analyse HOMO-LUMO

Dans la mécanique quantique, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) représente l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par des électrons, et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) représente l'orbitale moléculaire la plus basse en énergie qui est vide. L'écart d'énergie entre HOMO et LUMO, appelé gap HOMO-LUMO ( $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ ), est un indicateur de stabilité important. Une valeur élevée de cet écart d'énergie indique une plus grande stabilité de la substance chimique [8].

Le potentiel électrochimique ( $\mu$ ) est un descripteur global lié à l'électrophilie et à la nucléophilie de la molécule. Il est défini comme l'inverse de l'électronégativité de Mulliken ( $\chi$ ). En utilisant les énergies HOMO et LUMO, conformément au théorème de Koopmans, le potentiel électrochimique peut être calculé en fonction du potentiel d'ionisation (PI) et de la première énergie d'affinité électronique (AE), comme indiqué ci-dessous [8].

$$\mu = \frac{1}{2} [PI + AE] = \frac{1}{2} [HOMO + LUMO] = -X \quad (3.2)$$

La dureté globale ( $\eta$ ) indique la résistance d'une molécule au transfert de charge, qu'il s'agisse de gain ou de perte, elle mesure donc la stabilité de la molécule.

$$\eta = \frac{1}{2} [HOMO - LUMO] \quad (3.6)$$

La mollesse (S) est donnée par l'équation suivante :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (3.7)$$

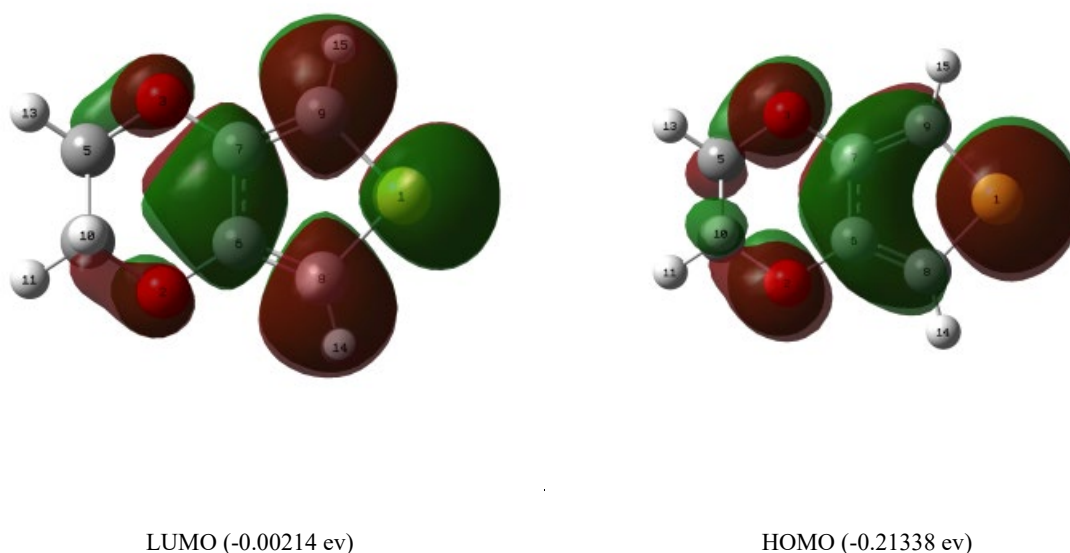
De plus, l'indice électrophile total (w) est un autre paramètre important, qui définit la capacité de la molécule à accepter et/ou à donner des électrons, où une valeur élevée (w) signifie que l'électrophile (accepteur) est bon, et une petite valeur (w) indique un bon nucléophile (donneur). En d'autres termes, c'est la capacité d'obtenir des électrons pour se stabiliser.

$$W = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3.8)$$

**Tableau 3.9** Valeurs énergétiques calculées du triphénylamine dans son état fondamental par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d, p)).

Niveau	Energie
E LUMO (ev)	<b>-0.00214</b>
E HOMO (ev)	<b>-0.21338</b>
$\Delta$ E HOMO–LUMO (ev)	<b>-0.21124</b>

Les énergies HOMO-LUMO sont des paramètres couramment utilisés en mécanique quantique [49] et jouent un rôle essentiel dans la compréhension d'un large éventail d'interactions chimiques. Les orbitales moléculaires de frontière fournissent des informations sur la réactivité de la molécule et permettent d'identifier les sites actifs en examinant la distribution des orbitales de frontière. Les compositions des orbitales HOMO et LUMO pour le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) calculées à l'aide de la méthode DFT B3LYP/6-31G(d,p) sont présentées dans la Figure 3-6. Les différences d'énergie entre ces orbitales sont répertoriées dans le Tableau 3.9. Les valeurs d'énergie de l'orbitale HOMO et de l'orbitale LUMO sont respectivement de -0.21338 eV et -0.00214 eV. Un écart d'énergie HOMO-LUMO plus élevé indique une énergie cinétique plus importante et une réactivité chimique accrue.



**Figure 3-6** Présentation schématique des orbitales moléculaires frontières de poly 3,4-éthylènedioxythiophène

### **3.7 Conclusion**

Dans cette étude, la géométrie optimisée du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) a été obtenue en utilisant la méthode DFT avec la base B3LYP/6-31G(d,p). Les résultats de calcul obtenus à l'aide des méthodes de Hartree-Fock et de la théorie de la fonctionnelle de densité nous ont permis de déterminer plusieurs propriétés moléculaires et paramètres géométriques. Une analyse de la distribution de la charge atomique partielle a révélé une concentration de charge négative au niveau des atomes de carbone et d'oxygène. En revanche, les atomes d'hydrogène présentent une charge positive plus élevée.

## Bibliographie

[1] MIDOUNE Assia, « Etude physico-chimique des conducteurs moléculaires à base d'accepteur de TCNQ », Mémoire, Université mohamed khider biskra, 14 Avril 2015.

[2] Madame Taib Nabila, « Contribution théorique des bastadines: Molécule d'intérêt biologique », Mémoire, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, 02 mai 2016.

[3] « frontière orbitale ». <https://boowiki.info/art/chimie-quantique/frontiere-orbitale.html> (consulté le juin 18, 2021).

[4] ATTOUI YAHIA Hasina « Contribution De La Modélisation Moléculaire A L'étude Des Propriétés Structurales Et Electroniques Du Complexe D'inclusion Benzocaine/ $\beta$ . Cyclodextrine Par Les Méthodes Quanto-Chimiques », Thèse, Université badji mokhtar-annaba, 2018.

[5] Mlle BENZAI Amal, « ETude theorique d'une nouvelle molecule antipaludique », mémoire, université mouloud mammeri tizi ousou, 03/07/2016.

[6] « MEP ». <https://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/pop/mep1.html> (consulté le juill. 02, 2021).

[7] A. Didaoui, K. Amara, M. Zemouli, N. Benhalima, et M. Elkeurti, « Etude de la structure moléculaire, la polarisabilité, l'hyper-polarisabilité et l'analyse HOMO–LUMO des structures monomères et dimères du N-(3-méthylphényl)-2-nitrobenzènesulfonamide C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S », Canadian Journal of Physics, juin 2018, doi: 10.1139/cjp-2018-0120.

[8] Guichaoua Dominique, « Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand ``iminopyridine azobenzène '' », THESE DE DOCTORAT DE, L'UNIVERSITE D'ANGERS, 7 Juin 2018.

---

---

# *Conclusion Générale*

---

---

L'utilisation de simulations quantiques offre aujourd'hui la possibilité d'explorer les propriétés structurales, électroniques, optiques et dynamiques de la matière sans avoir besoin de connaissances expérimentales préalables sur les systèmes étudiés.

Dans cette étude, l'objectif était de déterminer les propriétés physico-chimiques du poly 3,4-éthylènedioxythiophène et d'analyser les niveaux d'énergie HOMO (plus haute orbitale moléculaire) et LUMO (plus basse orbitale moléculaire) associés à ce matériau.

Grâce à des méthodes de simulation quantique, il a été possible d'obtenir des informations détaillées sur la structure, les propriétés électroniques, les propriétés optiques et les comportements dynamiques de ce polymère. Ces résultats contribuent à une meilleure compréhension des caractéristiques et des applications potentielles du poly 3,4-éthylènedioxythiophène dans divers domaines de la science des matériaux et de la chimie.

Les poly 3,4-éthylènedioxythiophène sont largement utilisés dans le domaine de la bioélectronique en raison de leurs caractéristiques uniques. Leurs propriétés de conductivité, de stabilité, de transparence et de biocompatibilité en font des matériaux très attrayants pour de nombreuses applications technologiques.

Ces polymères sont notamment utilisés dans la fabrication de sondes à oxygène à haute température, qui sont essentielles dans diverses applications médicales et industrielles. Leur conductivité élevée et leur stabilité chimique en font également des candidats prometteurs pour les mémoires à accès sélectif dynamiques, qui sont des dispositifs de stockage de données à haute densité.

Dans cette étude, nous avons utilisé deux techniques de modélisation moléculaire, à savoir la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode B3LYP et la méthode de Hartree-Fock. Pour déterminer les propriétés structurales et électroniques de la molécule, nous avons utilisé différentes bases, notamment la base 6-31G (d, p) et la base 6-31G (d). Ces approches

nous permettent d'obtenir des informations détaillées sur la structure moléculaire et les propriétés électroniques du système étudié.

En utilisant ces deux méthodes, nous avons effectué une optimisation de la géométrie moléculaire afin de minimiser l'énergie totale de la molécule. Après plusieurs calculs, nous avons conclu que la méthode la plus appropriée était la fonctionnelle de densité DFT/B3LYP avec la base 6-31G(d,p). À partir de cette géométrie optimisée, nous avons calculé les propriétés électroniques suivantes de la molécule, notamment les charges atomiques. Les charges atomiques sont d'une importance capitale en mécanique quantique et sont utilisées pour décrire les moments dipolaires moléculaires, les potentiels électrostatiques moléculaires, l'analyse HOMO (LUMO) ainsi que la spectroscopie infrarouge.

## Résumé

La découverte des propriétés électroniques des matériaux moléculaires au milieu du XXème siècle donne une véritable impulsion au vaste domaine de la microélectronique.

Le poly 3,4-éthylènedioxythiophène « PEDOT » sont les matériaux les plus prometteurs dans le domaine de la bioélectronique en raison de leurs caractéristiques combinées (conductivité, stabilité, transparence et biocompatibilité).

Dans ce présent travail théorique, à l'aide du logiciel de modélisation et de simulation moléculaire : GAUSSIAN 0.9 nous utilisons les deux méthodes HF et la DFT (Théorie de la Densité Fonctionnelle) afin d'obtenir les propriétés structurales vibrationnelles et électroniques ainsi que les calculs orbitaux moléculaires tels que les orbitales HOMO-LUMO de les poly 3,4 éthylènedioxythiophène.

**Mots Clés :** Matériaux moléculaires, Gaussian 09, HF, DFT, IR, HOMO-LUMO et NBO.

## Abstract

The discovery of the electronic properties of molecular materials in the mid-20th century has given a significant boost to the vast field of microelectronics. Poly 3,4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) is one of the most promising materials in the field of bioelectronics due to its combined characteristics of conductivity, stability, transparency, and biocompatibility.

In this theoretical work, using the molecular modeling and simulation software Gaussian 09, we employ both HF (Hartree-Fock) and DFT (Density Functional Theory) methods to obtain the structural, vibrational, and electronic properties of PEDOT. We also perform molecular orbital calculations such HOMO-LUMO orbitals. These calculations allow us to explore the fundamental properties of this molecule, understand its chemical interactions, and predict its performance in specific applications. They provide crucial insights for optimizing the design and use of poly 3,4-ethylenedioxythiophene in the field of bioelectronics.

**Key Words:** Molecular materials, Gaussian 09, HF, DFT, IR, HOMO-LUMO, and NBO.

## ملخص:

اكتشاف الخصائص الإلكترونية للمواد الجزيئية في منتصف القرن العشرين أعطى دفعة حقيقية لمجال الإلكترونيات الدقيقة. يُعد بولي 3،4-إيثيلين ديوكسي ثيوفين "PEDOT" من أكثر المواد واعدة في مجال البيوالكترونيات بسبب مزاياها المجتمعة (التوصيلية والاستقرار والشفافية والتوافقية الحيوية). في هذا العمل النظري، باستخدام برنامج النمذجة والمحاكاة الجزيئية: جاوسيان 09، نستخدم طريقتي HF و DFT (نظرية الكثافة الوظيفية) للحصول على الخصائص الهيكلية الاهتزازية والإلكترونية بالإضافة إلى حسابات المدارات الجزيئية مثل المدارات HOMO-LUMO لبولي 3،4-إيثيلين ديوكسي ثيوفين.

**كلمات مفتاحية:** مواد جزيئية، جاوسيان 09، HF، DFT، الأشعة تحت الحمراء، HOMO-LUMO