



HAL
open science

Modélisation par dynamique moléculaire ab initio du transport des excitons et du transport thermique dans les semiconducteurs organiques pour la collecte d'énergie

Cheick Oumar Diarra

► To cite this version:

Cheick Oumar Diarra. Modélisation par dynamique moléculaire ab initio du transport des excitons et du transport thermique dans les semiconducteurs organiques pour la collecte d'énergie. Physique [physics]. Université de Strasbourg, 2024. Français. NNT : 2024STRAD013 . tel-04760685

HAL Id: tel-04760685

<https://theses.hal.science/tel-04760685v1>

Submitted on 30 Oct 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE Mathématiques, Sciences de l'information et de l'ingénieur

Laboratoire des sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie

THÈSE présentée par :

Cheick Oumar DIARRA

soutenue le : 27 septembre 2024

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique – Matériaux pour l'énergie

et intitulée :

**Modélisation par dynamique moléculaire *ab initio*
du transport des excitons et du transport thermique
dans les semiconducteurs organiques pour la
collecte de l'énergie**

THÈSE dirigée par :

Mme MARTIN Evelyne
Mme STEVELER Emilie

Directrice de Recherche, ICube, CNRS
Maître de conférences, ICube, INSA Strasbourg

RAPPORTEURS :

Mme MICHELINI Fabienne
M. GOECKER Stefan

Professeur, IM2NP, Université Aix-Marseille
Professeur, Université de Bâle

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. HEISER Thomas
Mme TOUMAR Alexandra

Professeur, ICube, Université de Strasbourg
Chef de portefeuille R&D, Saint-Gobain

Remerciements

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements au Pr. Stefan Goedecker et à la Pr. Fabienne Michelini pour avoir accepté de faire partie de mon jury en tant que rapporteurs. Leur expertise et leur analyse critique ont grandement enrichi ce travail. Je remercie également le Pr. Thomas Heiser et la Dr. Alexandra Toumar pour leur participation active au jury et pour leur soutien tout au long de cette thèse.

Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude au Dr. Evelyne Martin pour la confiance qu'elle m'a témoignée en me confiant ce projet de thèse. Ce fut un immense privilège de progresser sous sa direction, et je lui adresse ici toute ma reconnaissance. Evelyne a été la directrice idéale, celle que tout doctorant espère avoir : toujours disponible, attentive, et ouverte à la discussion. Travailler avec elle a été un réel plaisir, et j'ai non seulement énormément appris sur le plan scientifique, mais aussi humainement. Merci pour la bienveillance, le soutien constant et la cordialité que tu apportes à tous tes doctorants et stagiaires.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Mauro Boero, qui a co-supervisé ce travail de manière officieuse. Nos échanges ont toujours été une source d'enrichissement intellectuel et de motivation. Son esprit de partage et sa disponibilité m'ont profondément marqué et ont joué un rôle important dans l'aboutissement de ce projet.

Je remercie également la Dr. Emilie Steveler, co-superviseuse de cette thèse, pour sa disponibilité et nos discussions constructives. Ses conseils ont été essentiels pour approfondir ma compréhension du photovoltaïque organique.

Mes remerciements s'adressent également au Pr. Thomas Heiser, dont les connaissances en expérimentation ont été précieuses. Nos discussions ont toujours été enrichissantes et ont contribué à élargir mes perspectives sur l'organique photovoltaïque.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance aux membres du consortium ADynMat. Ces échanges ont été d'une grande richesse pour l'avancement de mes travaux. Je remercie tout particulièrement le Dr. Carlo Massobrio et le Dr. Guido Ori pour leurs discussions éclairantes lors des réunions du consortium. Le Dr. Massobrio a, par ses conseils et son expérience, apporté un soutien précieux à tous les jeunes chercheurs du groupe. Je tiens également à remercier mon collègue et ami, le Dr. Steve Dave Wansi Wendji, pour son aide et son soutien constant. Merci aussi à Icare Morrot-Woisard, ainsi qu'à mes anciens collègues doctorants, le Dr. Kana Ishisone, le Dr. Iréné Essomba, le Dr. Mohammed Guerboub et le Dr. Ibrahim Bel-Hadj.

Cette thèse a été labellisée par l'ITI HiFunMat¹, qui m'a permis de suivre des formations et de participer à des écoles d'été. Je tiens à remercier chaleureusement l'institut pour ces opportunités formatrices.

1. Site internet de l'ITI : <https://iti-hifunmat.unistra.fr/>

Je remercie le centre de Calcul Haute Performance (HPC) de l'Université de Strasbourg pour avoir soutenu ce travail en fournissant un soutien scientifique et un accès aux ressources informatiques.

Mes remerciements s'adressent également au consortium STELORG, un lieu par excellence pour apprendre l'électronique organique à Strasbourg. Présenter mes travaux devant ses membres a donné un coup de pouce à la réalisation de cette thèse.

Mes remerciements vont aussi à Achille Lambrecht, également doctorant sous la direction du Dr. Evelyne Martin. Les nombreuses discussions avec lui ont souvent été des moments clés qui m'ont permis de prendre du recul sur mes travaux. Ce fut un réel plaisir de partager le bureau avec toi.

Je tiens également à remercier mes amis et collègues du laboratoire ICube : Renzo Meyer, Thomas Ducatel, Pierre Willinger-Adam, Majed Almalki, Julien Taillieu et Louis Petit. Vous avez tous rendu ces années de thèse plus enrichissantes et agréables. Je vous en suis infiniment reconnaissant. Merci aussi à tous les autres doctorants du laboratoire.

Un grand merci à Dr. Sadiara Fall pour son amitié, sa bienveillance et son soutien.

Je souhaite remercier tout le personnel du département D-ESSP du laboratoire ICube.

Mes remerciements vont aussi à mes amis proches et anciens camarades de classe, ainsi qu'à mes professeurs et encadrants de stage. Je remercie tout particulièrement la Pr. Valia Voliotis, avec qui j'ai eu le plaisir d'apprendre la physique des excitons lors de mon stage de M1 à l'INSP. Mon initiation aux simulations atomistiques a eu lieu sous la supervision du Dr. Fabio Finocchi, de la Dr. Alexandra Toumar et du Dr. Yael Bronstein, que je remercie pour cette opportunité de recherche offerte lors de mon stage de M2, en collaboration avec Saint-Gobain. Leur expertise et leurs conseils ont été m'ont été précieuses pendant mes travaux de thèse. Ce stage enrichissant m'a convaincu de poursuivre une thèse en simulation numérique. Je remercie également Pauline Durand, qui m'a encadré lors de mon deuxième stage de M2 en biophysique. Elle a su m'apprendre des méthodologies de travail rigoureuses, tout en me soutenant dans la préparation de mes auditions pour l'école doctorale.

Enfin, je souhaite exprimer une gratitude particulière à ma famille ici en France pour leur accueil chaleureux et leur soutien indéfectible. Je remercie du fond du cœur mon oncle Baba Coulibaly et ma tante Assa pour leur bienveillance et leur soutien tout au long de mon parcours. Un grand merci également à mon petit frère Boubacar pour son soutien constant et précieux. Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à mon tonton Sada N'Diaye, dont le soutien, particulièrement dans les moments où j'en avais le plus besoin, a été inestimable.

À ma famille restée au Mali, je dois tout à mes parents, Mody (mon père) et Djélika Coulibaly (ma mère). Aucun mot ne suffira jamais pour exprimer toute ma reconnaissance pour tout ce que vous m'avez apporté. Vous avez été la source de mon inspiration et de ma force. Je remercie également mes grands-parents maternels pour m'avoir élevé et fait de moi la personne que je suis aujourd'hui. Votre influence et votre amour ont joué un rôle central dans mon éducation et dans ce que j'ai accompli.

Je tiens également à adresser un remerciement chaleureux à mon ami et ancien camarade d'université, Romain Ariel ZIDA, pour son amitié, son soutien, et les souvenirs inoubliables que nous avons partagés au fil des années.

À toute ma famille, proche ou éloignée, je vous adresse un immense merci pour

votre soutien tout au long de ce parcours. Vous avez tous contribué, chacun à votre manière, à ce succès.

Enfin, une pensée particulière pour tous mes proches disparus, qui restent toujours présents dans mon cœur. Vous continuez de m'inspirer et de me donner la force de persévérer.

Table des matières

Table des Figures	x
Liste des Tableaux	x
Liste des acronymes et abréviations	xi
Introduction	1
1 Etat de l'art sur les OSC et la dynamique des excitons	4
1.1 Photovoltaïque organique (OPV)	5
1.1.1 Définition et fonctionnement des OSC	5
1.1.2 Histoire et développement des OSC	5
1.1.3 Importance de l'exciton dans le fonctionnement des OSC	6
1.2 Matériaux pour l'OPV	7
1.2.1 Matériaux donneurs	8
1.2.2 Matériaux accepteurs	10
1.3 Architecture des dispositifs pour l'OPV	11
1.4 Photophysique des semiconducteurs organiques	12
1.5 Dynamique de l'exciton dans les semiconducteurs organiques	13
1.5.1 Mécanisme de Förster	14
1.5.2 Au-delà du FRET	15
1.5.3 Mécanisme de Dexter	16
1.6 Objectif de la thèse	16
2 Les méthodes de simulations	19
2.1 Rappels de mécanique quantique	20
2.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité	21
2.2.1 Fondements théoriques de la DFT	22
2.2.2 Implémentation	26
2.3 La dynamique moléculaire	28
2.3.1 L'approche Born-Oppenheimer (BOMD)	29
2.3.2 L'approche Car-Parrinello (CPMD)	29
2.3.3 Dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT	31
2.3.4 Forces de dispersion en AIMD	34
3 La diffusion de l'exciton dans des matériaux organiques	38
3.1 Restricted Open-Shell Kohn-Sham (ROKS)	39
3.2 Méthode de calcul du coefficient de diffusion	41
3.3 Méthode de calcul du temps de vie radiatif de l'exciton	44
3.4 Validation dans le cas du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) cristallin	47

3.4.1	Présentation	47
3.4.2	Conditions générales de simulation	48
3.4.3	L'exciton dans le penta(3-methylthiophène) (Penta3MT)	50
3.4.4	La diffusion de l'exciton dans le poly(3-methylthiophène) (P3MT)	52
3.4.5	Diffusion de l'exciton dans le P3HT	58
3.4.6	Conclusion sur le calcul du coefficient de diffusion de l'exciton	60
3.4.7	Temps de vie radiatif et longueur de diffusion de l'exciton dans le polymère P3HT	61
3.4.8	Conclusion sur la validation de la méthode dans le P3HT	63
3.5	Application à un cristal de molécules : le cas de l'O-IDTBR	64
3.5.1	Généralités sur le O-IDTBR	64
3.5.2	Localisation de l'exciton dans une molécule O-IDTBR	66
3.5.3	Diffusion de l'exciton dans l'O-IDTBR cristallin	68
3.5.4	Temps de vie radiatif de l'O-IDTBR cristallin	72
3.5.5	Conclusion	75
3.6	Conclusion générale	75
4	Transfert de chaleur dans les semiconducteurs organiques	76
4.1	Contexte	77
4.2	Dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre (AEMD)	79
4.2.1	De l'équation de la chaleur à la conductivité thermique : prin- cipe de l'AEMD	80
4.2.2	Mise en application en dynamique moléculaire	82
4.3	Transport de chaleur dans le P3HT cristallin	83
4.3.1	Description des systèmes étudiés	83
4.3.2	Conditions de simulations	85
4.3.3	Transport intra-polymères	86
4.3.4	Transport inter-polymères	92
4.4	Conclusion	96
	Conclusion et perspectives	98
	Production scientifique	100
	Articles dans des revues à comité de lecture	100
	Contributions orales	100
A	Les équations de ROKS	102
B	Les équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité de spin local (LS-DFT)	103
C	Les WFCs et <i>spreads</i> associés	104
	Bibliographie	106

Table des figures

1.1	Principe de fonctionnement des OSC du point de vue des niveaux énergétiques dans les matériaux donneur et accepteur [6].	6
1.2	Formation des liaisons dans la molécule d'éthylène. (a) Liaison σ . (b) Liaison π . [33]	7
1.3	Alternance des liaisons simples et doubles dans la molécule de beta-carotène [34].	8
1.4	Structure chimique de quelques polymères donneurs.	8
1.5	Spectre du rayonnement solaire [36, 37].	9
1.6	Structure chimique du PM6.	9
1.7	Structure chimique du PCBM.	10
1.8	Structure chimique de la molécule Y6, formée de l'assemblage de molécules acceptrices (A) colorées en rouge, de molécules donneuses (D) colorées en bleu et d'une molécule acceptrice A' en magenta. Image issue de la référence [39].	11
1.9	Les différentes architectures de cellules solaires organiques.	11
1.10	Processus photophysiques pouvant survenir dans un semiconducteur organique. Image issue de la référence [42]	13
1.11	EET d'un exciton singulet S_1 par mécanisme de Förster entre un donneur D_x et un accepteur A_x . Image issue de la référence [48]	14
1.12	Transfert d'un exciton par mécanisme Dexter entre un donneur D_x et un accepteur A_x . Image issue de la référence [48]	16
2.1	Représentation schématique de la résolution de l'équation de Kohn-Sham dans le schéma auto-cohérent.	25
2.2	Triplet d'atomes IKJ en interaction à 3-corps	37
3.1	Paires électron-trou et spins.	40
3.2	Oligomère penta(3MT) avec ses centres de Wannier (WFC). Les atomes de soufre sont représentés en jaune, les atomes de carbone en marron et les atomes d'hydrogène en beige. Les WFC sont représentés en noir, ceux de l'électron et du trou étant respectivement représentés en rouge et en bleu.	43
3.3	Représentation de l'orbitale $SOMO_e$ en jaune (isosurface de 0,002) et de l'orbitale de Wannier en bleu (isosurface de 0,008).	43
3.4	Représentations schématiques des PES des états S_1 (ligne rouge) et S_0 (ligne noire) et des processus de recombinaison.	46
3.5	Schéma du polymère π -conjugué P3HT (regio-régulier). Le cycle coloré en rouge correspond à un thiophène. La queue en vert représente une chaîne hexyle.	47
3.6	<i>Form I</i> du P3HT [103]	47

3.7	Organisation des chaînes de polymère du P3HT dans les films semi-cristallins.	48
3.8	Densité d'états électroniques du P3HT (cas d'un dimère de 2 chaînes de chacune 6 thiophènes).	49
3.9	Densité d'états vibrationnels du P3HT (cas d'un dimère de 2 chaînes de chacune 6 thiophènes).	49
3.10	Centres et fonctions de Wannier du Penta3MT dans les états S_0 et S_1	50
3.11	Unité de thiophène. Définition de d_1 et d_2	51
3.12	Repliements du Penta3MT pendant la dynamique à 300 K.	52
3.13	En haut : Modèle du P3MT construit à partir de 6 thiophènes. Les limites de la cellule de simulation sont dessinées en tirets rouges. Les WFC de l'électron et du trou sont représentés respectivement en bleu et en rouge. En bas : Densité des MLWFs correspondantes, dans le même code de couleur.	53
3.14	Configuration initiale de la cellule de simulation modélisant le cristal de P3MT, construite en empilant deux polymères séparés de $d_{\pi-\pi}$ et en ajustant les dimensions de la cellule représentée en tirets rouge.	53
3.15	Vues d'une maille du cristal P3MT pendant la dynamique à $T = 300$ K.	54
3.16	À gauche : WFC du dimère de P3MT. À droite : occupation HOMO-LUMO des deux polymères dans la configuration actuelle et dans celle qui résulterait du transfert de l'exciton d'un polymère à l'autre.	55
3.17	Distributions de la densité de la SOMO _e (gauche) et de la SOMO _h (droite), dans les cas particulier où l'électron est situé sur un polymère et le trou entre les deux.	55
3.18	Exemple de position d'un WFC entre deux calculs à t et $t + \delta t$. La position à $t + \delta t$ pourrait être due à une migration vers le haut suivie d'une remise dans la cellule de simulation par le bas via les conditions aux limites périodiques, ou à une migration vers le bas.	56
3.19	Principe du dépliage de la trajectoire. A partir d'une position z en $t - 1$, on obtient la position dépliée au temps t (points bleus) à partir de la position rapportée dans la cellule de simulation par application des conditions aux limites périodiques (cercle en pointillé bleu).	57
3.20	Evolution temporelle du MSD de l'exciton dans le polymère P3MT.	57
3.21	En haut : structure du Penta3HT et WFC de l'électron et du trou. En bas, MLWFs de l'électron et du trou.	58
3.22	Changement de la structure de l'empilement de polymères P3HT d'une configuration planaire à $T = 0$ K à la <i>Form I</i> à $T = 300$ K.	59
3.23	Densité d'états (DOS) électronique dans le modèle du P3HT cristallin. En magenta, système électriquement neutre. En cyan, système avec un électron supplémentaire. Les niveaux de Fermi sont indiqués par les tirets rouges.	60
3.24	Spectres d'émission du P3HT. En bas, les spectres calculés avec $N=45$ (courbe bleue), 100 (courbe verte) et 200 (courbe orange) configurations. En haut, les spectres expérimentaux à $T=10$ K [114] et 300 K [106] ont été décalés verticalement (de 0.7 a. u.) pour faciliter la visualisation. Les flèches indiquent la position des transitions à 0 (0-0), 1 (0-1) et 2 (0-2) phonons.	62

3.25	Structure moléculaire de l'accepteur IDTBR. (a) Schéma A-D-A de la molécule dans lequel A représente la partie accepteuse d'électron de la molécule, D la partie donneuse et R les chaînes de ramifications. (c) Détails de D (encadré bleu en haut) et A (encadré orange en bas). (b) Structure chimique de la molécule O-IDTBR.	64
3.26	Structure cristallographique de l'O-IDTBR. (a) Vue en perspective. (b) Vue selon la direction de l'empilement, i.e b . (c) Vue suivant la direction c . Images a issues de la référence [120], dont les données sont disponibles à l'adresse https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?pid=ccdc:1889754	65
3.27	Distribution de densités des orbitales dans l'O-IDTBR (isosurface 0.002). Géométrie optimisée dans l'état S_0 (les positions atomiques sont strictement identiques, les différences apparaissant sont uniquement liées à l'angle de visualisation).	66
3.28	Distribution de densités des SOMO de l'O-IDTBR (isosurface 0.002). Géométrie optimisée dans l'état S_1	67
3.29	Distribution de densité de la LUMO dans l'O-IDTBR (isosurface 0.002). Géométrie optimisée dans l'état S_1	68
3.30	Centres de Wannier de l'électron et du trou dans une molécule d'O-IDTBR isolée. Géométrie optimisée dans l'état S_1	68
3.31	Distribution des densité des MLWFs de l'électron (en vert clair) et du trou (en rouge clair) dans la géométrie optimisée dans S_1 de l'O-IDTBR (isosurface 0.0003).	69
3.32	Illustration de la maille utilisée dans le cadre la présente étude. Les atomes respectent le même code couleurs que celui utilisé dans les précédentes figures, à l'exception de l'oxygène qui, dans le cas présent est représenté en rouge.	69
3.33	Densité d'états (DOS) électronique dans le cristal d'O-IDTBR (avec les chaînes octyles). En magenta, système électriquement neutre. En cyan, système avec un électron supplémentaire. Les niveaux de Fermi sont indiqués par les tirets rouges.	69
3.34	Structure relaxée du cristal d'O-IDTBR, dans laquelle les chaînes octyles ont été remplacées par des méthyles. Les atomes de carbone contraints sont représentés en vert fluo.	70
3.35	Distribution de la densité de la MLWF _e (en rouge clair) et de la MLWF _h (en vert clair) dans une géométrie prise à un instant donné de la trajectoire à 300 K. Les centres de Wannier WFC _e et WFC _h correspondants sont également dessinés respectivement par des sphères rouge/bleue. La structure des molécules est représentée par des bâtonnets représente la structure des molécules dans le cristal.	71
3.36	MSD(t) à partir duquel le coefficient de diffusion 3D a été calculé.	71
3.37	Spectre d'émission du NFA O-IDTBR. Le spectre expérimental, représenté en trait pointillé noir, est issu de la référence [122]. La courbe en bleu correspond au spectre calculé pour un échantillonnage de $N=40$ configurations, celle en rouge pour $N=160$ configurations dans le système avec des méthyles comme ramification. La courbe en vert est le spectre calculé en incluant les chaînes d'octyles, ce qui évite de contraindre des atomes.	73

4.1	Schéma de principe d'une expérience SThM [125].	77
4.2	Schéma d'un mélange de polymères avec chemins thermiques intra et interchaines [126].	77
4.3	Modèle atomique de l'expérience SThM. A gauche la structure initiale. A droite la structure après thermalisation à 300 K [127].	77
4.4	Schéma illustrant le principe de fonctionnement des dispositifs thermoélectriques[134].	79
4.5	Illustration des conditions initiales avant le transitoire de l'AEMD. Les blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) sont représentés ainsi que le profil de la température dans l'ensemble du matériau à cet instant.	81
4.6	Illustration des profils de température et évolution en fonction du temps en AEMD. Cas d'un cristal de silicium, avec $L_x = 152$ nm. Issu de la thèse d'H. Zaoui [156].	83
4.7	A : P3HT de référence, contenant 2 brins de 8 thiophènes chacun ; B : modèle A dupliqué suivant la direction de l'empilement (z), C : P3HT contenant 2 brins de 12 thiophènes chacun ; D : P3HT contenant 2 brins de 16 thiophènes chacun, autrement dit modèle A dupliqué suivant l'axe des brins (x) ; E : P3MT contenant 2 brins de 8 thiophènes chacun.	84
4.8	À gauche, température des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) au cours du temps. À droite, répartition de la température entre les chaînes alkyles (en haut) et le squelette formé par les anneaux de thiophène (en bas). Système A avant correction.	86
4.9	À gauche, température des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) au cours du temps. À droite, répartition de la température entre les chaînes alkyles (en haut) et le squelette formé par les anneaux de thiophène (en bas). Système A après correction.	86
4.10	Températures des blocs chaud et froid pendant les phases 1 et 2 de l'AEMD. P3HT, 4 polymères (système B).	87
4.11	Profils de température le long de l'axe du polymère durant les phases 1 et 2 de l'AEMD, et fit sinusoïdal du profil de la phase 2. P3HT, 4 polymères (système B)	88
4.12	Evolution de la différence de température entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2 (magenta), et fit exponentiel (bleu) servant à extraire le temps de retour à l'équilibre τ . Echelle semilogarithmique. P3HT, 4 polymères (système B).	89
4.13	Conductivité thermique du P3HT (en vert) le long des chaînes ($\kappa_{ }$) en fonction de leur longueur, et impact de l'absence de chaînes hexyles dans le P3MT (en rose).	90
4.14	Conductivité thermique du P3HT le long de l'axe des polymères : référence, section S doublée, longueur L doublée. Conductivité thermique dans la direction z perpendiculaire à l'axe des polymères.	91

4.15	Schéma illustrant l'approche utilisée pour caractériser les échanges de chaleur entre polymères dans la direction de l'empilement. Les deux polymères sont représentés par des blocs rouge et bleu séparés d'une distance d qui correspond à la distance de l'empilement $\pi - \pi$. Le parallélépipède rectangle en noir représente la cellule de simulation. Les blocs à l'extérieur correspondent aux images hors de la cellule de simulation susceptibles d'interagir avec les polymères contenus dans la cellule.	93
4.16	Température moyenne des blocs chaud et froid pendant les phases 1 et 2. P3HT, 2 polymères (système D).	94
4.17	Profil de la température dans le système D pendant les phases 1 et 2.	94
4.18	Différence de température entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2, et fit par une exponentielle décroissante. P3HT, 2 polymères (système D).	95
4.19	Conductance thermique entre les chaîne de polymère de P3MT et celle P3HT le long de la direction de l'empilement, i.e. z	95

Liste des tableaux

3.1	Coefficient de diffusion de l'exciton pour différentes valeurs de la tolérance ϵ	57
3.2	Paramètres structuraux du P3HT.	59
3.3	Coefficient de diffusion de l'exciton dans P3HT pour différentes tolérances ϵ	60
3.4	Récapitulatif des coefficients de diffusion de l'exciton dans le P3MT et le P3HT.	61
3.5	Temps de vie radiatif τ et erreurs associées $\Delta\tau$ en fonction du nombre de configurations N	63
3.6	Paramètres de la cellule de simulation utilisée pour l'O-IDTBR en cristal.	70
3.7	Coefficients de diffusion \mathcal{D} isotrope et selon chaque axe du cristal.	71
3.8	Temps de vie radiatif dans l'O-IDTBR calculés pour différents échantillonnages, et avec ou non remplacement des chaînes octyles par des méthyles.	73
3.9	Longueurs de diffusion de l'exciton calculées pour le cristal d'O-IDTBR.	74

Liste des acronymes et abréviations

a.u.	unité atomique
BHJ	Hétérojonction volumique
e⁻	Électron
h⁺	Trou (charge positive)
OPV	Photovoltaïque organique
OSC	Cellule solaire organique
CA	Couche active de la cellule solaire organique
ROKS	Restricted Open-Shell Kohn-Sham
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
PV	Photovoltaïque
BIPV	Photovoltaïque intégré au bâtiment
D/A	Donneur/Accepteur
PCBM	[6,6]-Phényl-C61-acide butyrique méthyl ester
PCE	Rendement de conversion de puissance
NFA	Accepteur non-fullerène
D	Coefficient de diffusion
HOMO	Orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie
LUMO	Orbitale moléculaire vacante la plus basse en énergie
(D-A)	Copolymère Donneur-Accepteur
A	Accepteur
PM6	Un polymère donneur à haute performance
DPP	Diketopyrrolopyrrole
Y6	Un accepteur non-fullerène à haute performance
S₀	État fondamental singulet
S₁	Premier état excité singulet
S₂	Deuxième état excité singulet
S₃	Troisième état excité singulet
A_x	Accepteur d'exciton
D_x	Donneur d'exciton
EET	Transfert d'énergie d'excitation
FRET	Transfert d'énergie par résonance de Förster
DET	Transfert d'énergie par échange de Dexter
TRPL	Photoluminescence résolue en temps
PLQ	Extinction de la photoluminescence
SSA	Annihilation singulet-singulet
AIMD	Dynamique moléculaire ab initio
TD-DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps
ML-MCTDH	Multi-Layer Multi-Configuration Time-Dependent Hartree
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité

LS-DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité de spin local
SOMO	Orbitale moléculaire occupée simple
SOMO_e	Orbitale moléculaire occupée simple (électron)
SOMO_h	Orbitale moléculaire occupée simple (trou)
CP	Car-Parrinello
BO	Born-Oppenheimer
PES	Surface d'énergie potentielle
CI	Interaction de configurations
HPC	High-Performance Computing
KS	Kohn-Sham
LDA	Approximation locale de la densité
GGA	Approximation du gradient généralisé
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr
PZB	Perdew-Zunger-Burke
MD	Dynamique moléculaire
CMD	Dynamique moléculaire classique
BOMD	Dynamique moléculaire Born-Oppenheimer
CPMD	Dynamique moléculaire Car-Parrinello
NVT	Ensemble canonique (Nombre, Volume, Température constants)
NVE	Ensemble microcanonique (Nombre, Volume, Énergie constants)
DFT-D	Théorie de la fonctionnelle de la densité avec correction de dispersion
DFT-D3	Théorie de la fonctionnelle de la densité avec correction de dispersion D3
O-IDTBR	Octyl-Indacenodithiophène Benzothiadiazole Rhodanine
WFC	Centre de fonction de Wannier
WFC_e	Centre de fonction de Wannier de l'électron
WFC_h	Centre de fonction de Wannier du trou
SThM	Microscopie thermique à balayage
MLWF	Maximally Localized Wannier Function
MSD	Déplacement quadratique moyen
SH	Surface hopping
QMC	Monte Carlo quantique
RR-P3HT	Poly(3-hexylthiophène) régiorégulier
F₆TCNNQ	2,2'-(Perfluoronaphthalène-2,6-diylidène)dimalononitrile
P3MT	Poly(3-méthylthiophène)
FPMD	Dynamique moléculaire de premiers principes
DOS	Densité d'états
NEMD	Dynamique moléculaire hors-équilibre
AEMD	Dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre
TDTR	Thermoréfectance résolue en temps
ZT	Facteur de mérite pour les matériaux thermoélectriques
Penta3MT	Penta(3-méthylthiophène)

Introduction

L'urgence climatique impose l'adoption rapide de sources d'énergie propres et durables [1, 2]. Parmi celles-ci, l'énergie solaire se présente comme une alternative crédible et essentielle aux énergies fossiles [3, 4]. Actuellement, le solaire est au cœur de nombreuses recherches visant à améliorer son rendement, à réduire son impact environnemental et à élargir son champ d'application. Dans ce contexte, les cellules solaires à base de semiconducteurs organiques (OSC pour *Organic Solar Cells* en anglais) se démarquent par leur légèreté, leur flexibilité, et leur facilité de production, offrant des possibilités d'intégration dans divers dispositifs, notamment ceux nécessitant des surfaces non conventionnelles [5, 6, 7].

Cependant, ces cellules restent encore peu commercialisées par rapport aux cellules solaires inorganiques, principalement en raison de leur rendement relativement faible [8]. Malgré des avancées récentes, qui ont permis d'atteindre un rendement avoisinant 20 % avec des cellules à hétérojonctions de volume (BHJ pour *Bulk Heterojunction* en anglais) [9, 10, 11], il demeure crucial de comprendre et de caractériser les phénomènes physiques sous-jacents. Ces connaissances sont d'autant plus importantes que la structure BHJ présente certaines limitations, telles que la stabilité à long terme, qui freinent son déploiement industriel à grande échelle [12, 8].

Un autre défi majeur réside dans la diminution significative des performances des cellules solaires organiques lors du passage du laboratoire à l'industrie. Par exemple, pour une cellule de 20 cm², les performances peuvent chuter jusqu'à 9 %, principalement en raison de la dégradation de la stabilité des matériaux [8]. Pour surmonter ces obstacles, une solution très recherchée consiste à revenir aux hétérojonctions planaires, qui offrent une meilleure stabilité [8, 12]. Cependant, la principale limitation des hétérojonctions planaires réside dans la faible longueur de diffusion des excitons (c'est-à-dire des paires électron-trou interagissant par attraction coulombienne et générées par l'absorption de lumière) dans les semiconducteurs organiques utilisés dans la couche active [13, 6].

Il apparaît donc essentiel d'identifier ou de développer des matériaux présentant une longueur de diffusion des excitons accrue, ainsi que d'améliorer ces propriétés dans les matériaux existants. Cet objectif souligne l'importance de la compréhension, de la modélisation et de la caractérisation des mécanismes de transport des excitons qui sont au cœur du fonctionnement des cellules solaires organiques.

Au laboratoire ICube, où cette thèse a été menée, le photovoltaïque organique (OPV pour *Organic Photovoltaic* en anglais) est au centre des recherches expérimentales de l'équipe MATISEN (MATerials for Information technology, Sensing and Energy)². Dans ce cadre, l'objectif principal de cette thèse était de développer une approche de simulation complémentaire aux expérimentations, avec un fo-

2. Pour en savoir plus sur les activités de l'équipe : <https://matisen.icube.unistra.fr/index.php?title=Accueil>

cus particulier sur la diffusion des excitons générés par l'absorption de la lumière. Cette approche s'inscrit dans une démarche globale visant à dépasser le recours aux essais-erreurs successifs, en offrant une compréhension plus profonde des processus fondamentaux et en guidant le développement de nouveaux matériaux plus performants. Elle repose sur la description des matériaux à l'échelle atomique via la dynamique moléculaire *ab initio*, qui permet de traiter précisément les problématiques identifiées en décrivant l'évolution des atomes à température finie (dynamique moléculaire), tout en prenant en compte les interactions via le calcul de la structure électronique grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (*ab initio*).

Cette thèse explore également, dans sa seconde partie, le transport de chaleur dans les semiconducteurs organiques, en exploitant la même approche de simulation, i. e. la dynamique moléculaire *ab initio*. Cette étude se positionne tout d'abord dans l'objectif d'améliorer la compréhension du transport de chaleur au niveau atomique, en particulier lorsqu'il a lieu entre des atomes qui ne sont pas liés de manière covalente comme c'est le cas dans des assemblages moléculaires. Elle se positionne également dans le contexte de la thermoélectricité organique, une voie qui commence à être explorée à Strasbourg dans le cadre du consortium STELORG³ en électronique organique. En effet, le facteur de mérite, qui exprime l'efficacité d'un matériau à convertir un gradient de température en électricité, est d'autant plus élevé que la conductivité thermique est faible [14]. Nos travaux sont donc aussi motivés par la compréhension des effets de taille sur la conductivité thermique, qui pourraient contribuer à sa réduction.

Le présent manuscrit est organisé en quatre chapitres :

— Chapitre 1 :

Dans ce chapitre, une revue de l'état de l'art des cellules solaires organiques est donnée. Le fonctionnement des OSC, incluant les matériaux utilisés et les architectures de ces dispositifs, est présenté pour permettre de comprendre le rôle crucial qu'y jouent les excitons. La photophysique des matériaux organiques et l'état de l'art sur la connaissance des mécanismes de diffusion de l'exciton sont ensuite donnés, avant de finir par introduire la nécessité de comprendre et de caractériser la dynamique de l'exciton dans les semiconducteurs organiques, et l'apport des simulations à l'échelle atomique dans ce contexte.

— Chapitre 2 :

Ce chapitre est consacré à mes travaux sur la diffusion des excitons. Il commence par une présentation du cadre méthodologique, incluant la description de l'état excité en dynamique moléculaire *ab initio* via l'approche ROKS (*Restricted Open-Shell Kohn-Sham*), la méthode permettant de calculer le coefficient de diffusion de l'exciton en suivant les centres de Wannier de l'électron et du trou, et enfin l'exploitation des trajectoires de dynamique moléculaire pour calculer le temps de vie radiatif de l'exciton. Cette approche est d'abord appliquée au polymère P3HT, un semiconducteur organique bien connu dans la communauté OPV et largement caractérisé, ce qui en fait un candidat idéal pour valider nos calculs. Différents modèles du P3HT sont construits, en partant de l'approximation du polymère à une petite molécule, puis en passant à un polymère sans ses chaînes alkyles, jusqu'à un modèle le plus fidèle au matériau cristallin. Grâce à ces modèles, nous montrons que la méthodologie permet de décrire quantitativement la structure du P3HT telle

3. Pour en savoir plus sur les activités du consortium STELORG dont l'équipe MATISEN fait partie : <https://stelorg.unistra.fr/>

qu'elle a été caractérisée dans le consortium STELORG, le coefficient de diffusion de l'exciton tel qu'il a été mesuré expérimentalement, ainsi que le temps de vie radiatif de l'exciton. Combiné au coefficient de diffusion, ce dernier est en excellent accord avec la longueur de diffusion mesurée de l'exciton. Forts de cette validation, nous étudions ensuite un autre matériau organique, cette fois-ci composé de molécules, et nettement moins caractérisé expérimentalement malgré les performances supérieures qu'il a permises dans les cellules solaires organiques (OSC).

— Chapitre 4 :

Ce chapitre traite de la seconde partie de la thèse, dédiée au transfert de chaleur. Après une présentation du contexte de ces travaux, la méthode utilisée pour extraire la conductivité thermique à partir de simulations de dynamique moléculaire, l'AEMD (pour *Approach-to-Equilibrium Molecular Dynamics* en anglais), développée au sein de l'équipe, est décrite. Cette méthode est ensuite appliquée à différents modèles du P3HT, dans le but de calculer la conductivité thermique en fonction de divers paramètres, tels que la longueur dans la direction du transport thermique. Les résultats de nos simulations sont discutés à la lumière des mesures réalisées, notamment au sein du consortium STELORG. Ensuite, le transfert de chaleur entre les chaînes de polymères est étudié en s'inspirant de l'AEMD. Un transport de chaleur est mis en évidence et caractérisé dans cette configuration où les atomes ne sont pas liés par des interactions covalentes dans la direction du flux thermique.

Enfin, des conclusions sont données avant d'ouvrir sur différentes perspectives à ces travaux.

Chapitre 1

Etat de l'art sur les OSC et la dynamique des excitons

Sommaire

1.1	Photovoltaïque organique (OPV)	5
1.1.1	Définition et fonctionnement des OSC	5
1.1.2	Histoire et développement des OSC	5
1.1.3	Importance de l'exciton dans le fonctionnement des OSC	6
1.2	Matériaux pour l'OPV	7
1.2.1	Matériaux donneurs	8
1.2.2	Matériaux accepteurs	10
1.3	Architecture des dispositifs pour l'OPV	11
1.4	Photophysique des semiconducteurs organiques	12
1.5	Dynamique de l'exciton dans les semiconducteurs organiques	13
1.5.1	Mécanisme de Förster	14
1.5.2	Au-delà du FRET	15
1.5.3	Mécanisme de Dexter	16
1.6	Objectif de la thèse	16

L'objectif principal de ce premier chapitre est d'établir l'importance de l'exciton dans le fonctionnement des cellules solaires organiques. Pour ce faire, le chapitre débute par une brève revue historique du développement de la photovoltaïque organique, tant du point de vue des matériaux utilisés pour la couche active que des architectures développées pour les cellules photovoltaïques. La photophysique des semiconducteurs organiques sera également abordée. Différentes théories de la dynamique de l'exciton, notamment la théorie de Förster du transfert d'exciton, seront présentées. Enfin, les objectifs de cette thèse seront contextualisés et exposés dans la dernière partie du chapitre.

1.1 Photovoltaïque organique (OPV)

1.1.1 Définition et fonctionnement des OSC

Le domaine du photovoltaïque fait référence à la conversion d’un rayonnement lumineux en électricité. L’effet photovoltaïque se manifeste essentiellement dans les matériaux semiconducteurs. Les technologies traditionnelles ont été principalement basées sur les matériaux inorganiques, en particulier le silicium [15, 16, 17, 6]. Cependant, la recherche d’alternatives économiques, légères et flexibles a suscité un intérêt significatif pour le photovoltaïque organique [18, 19]. Cette technologie est basée sur l’utilisation de molécules organiques ou de polymères pour absorber la lumière et la convertir en énergie électrique. Ces matériaux offrent plusieurs avantages, notamment la possibilité d’une production à faible coût, une flexibilité mécanique et la capacité de fabriquer des dispositifs sur une variété de substrats [6]. Le développement des OSC a été motivé par le besoin de solutions énergétiques durables [20] et la promesse d’intégrer la technologie PV dans un éventail plus large d’applications, telles que l’électronique portable, le photovoltaïque intégré aux bâtiments (BIPV) et les dispositifs portables.

Ce chapitre fournit une revue du développement et de l’état de l’art actuel du photovoltaïque organique. Il couvre l’évolution historique des OSC, les principes fondamentaux, les avancées en matière de matériaux et d’architectures de dispositifs, la dynamique des excitons et les approches de modélisation à l’échelle atomique. De plus, il aborde les performances, la stabilité, les considérations environnementales et économiques, ainsi que les perspectives futures de l’OPV.

1.1.2 Histoire et développement des OSC

Le domaine du photovoltaïque organique a considérablement évolué depuis sa création. Les premières recherches des années 1950 et 1960 ont jeté les bases de la compréhension des propriétés électroniques des matériaux organiques [21, 22, 20]. Cependant, ce n’est que vers la fin des années 1980 et au début des années 1990 que des progrès significatifs ont été réalisés dans le développement de dispositifs photovoltaïques organiques pratiques.

Les premières études se sont concentrées sur les pigments organiques et petites molécules, explorant leur potentiel pour l’absorption de la lumière et le transport de charges [22, 20]. En 1986, Tang a réalisé le premier dispositif photovoltaïque organique efficace en utilisant une hétérojonction bi-couche composée de phtalocyanine de cuivre (CuPc) et d’un dérivé de pérylène [23]. Ce travail a mis en évidence l’importance des interfaces donneur-accepteur (D/A) dans l’amélioration de la séparation des charges et a ouvert la voie à des avancées majeures [24, 25].

Tout au long des années 1990, les efforts de recherche se sont concentrés sur le développement de nouveaux semiconducteurs organiques, y compris les polymères conjugués et les dérivés du fullerène. L’introduction du concept d’hétérojonction de volume (BHJ) par Yu et al.[26] en 1995 a marqué une percée significative [27, 28]. L’architecture BHJ, basée sur un mélange de matériaux donneur et accepteur, a considérablement amélioré l’efficacité de la séparation et de la collecte des charges.

Les années 2000 ont vu de rapides avancées dans la performance des cellules photovoltaïques organiques grâce à la découverte de nouveaux matériaux et de techniques d’ingénierie des dispositifs. Le développement de polymères à faible bande

interdite, tels que le poly(3-hexylthiophène) (P3HT), et l’incorporation de dérivés du fullerène, comme le [6,6]-phényl-C61-acide butyrique méthyl ester (PCBM), ont conduit à des améliorations substantielles des efficacités de conversion de puissance (PCE) [29, 30, 31].

Ces dernières années ont vu l’émergence des accepteurs non-fullerènes (NFA) et de paires donneur-accepteur à haute performance, faisant passer l’efficacité des OSC à plus de 18% [9, 10, 11]. Ces avancées ont positionné les OSC comme une alternative prometteuse au photovoltaïque “traditionnel” à base de silicium, et potentiellement candidate à une commercialisation à grande échelle [32, 6].

1.1.3 Importance de l’exciton dans le fonctionnement des OSC

La conversion de la lumière en électricité par les dispositifs photovoltaïques organiques, schématisée sur la figure 1.1, commence par l’absorption d’un photon dans le matériau donneur¹, générant ainsi une paire électron-trou liée par interaction coulombienne, connue sous le nom d’exciton. Une fois formé, l’exciton doit diffuser à travers le semiconducteur donneur pour atteindre l’interface donneur/accepteur. Il se dissocie en charges libres, à savoir un électron (e^-) et un trou (h^+). Une fois dissociées, les charges doivent être transportées vers les électrodes sans se recombiner. Le transport efficace des charges est crucial pour la performance des OSC. Cependant, la recombinaison des charges, qu’elle soit germinale (recombinaison des paires générées par un même photon) ou non-germinale (recombinaison des paires générées par des photons différents), réduit l’efficacité des OSC. Parmi les stratégies pour minimiser cette recombinaison, on compte l’optimisation de la morphologie du film actif et l’utilisation de matériaux présentant une mobilité de charges élevée.

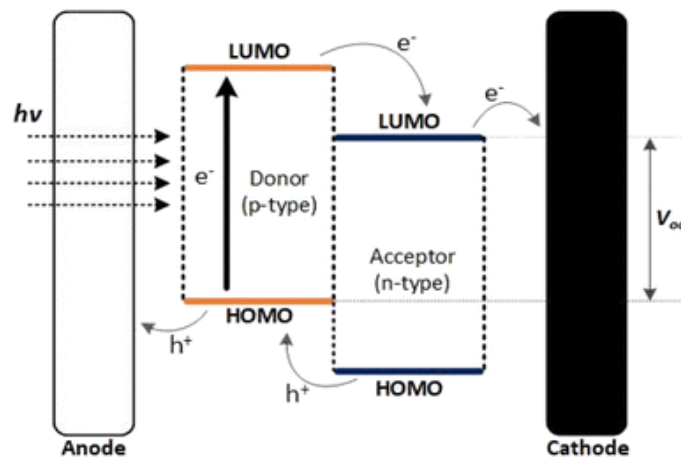


FIGURE 1.1 – Principe de fonctionnement des OSC du point de vue des niveaux énergétiques dans les matériaux donneur et accepteur [6].

Avant d’arriver à l’étape du transport des porteurs de charges, l’étape de la diffusion de l’exciton photogénéré est cruciale. En effet, l’exciton n’a pas une durée de vie infinie et disparaît après un certain temps, noté τ . Si, à l’issue de ce délai, l’exciton n’atteint pas l’interface donneur/accepteur, il n’y a pas de génération de

1. Nous verrons par la suite qu’il est également possible de générer des excitons dans les accepteurs non-fullerènes.

porteurs libres et donc de conversion de la lumière en électricité. La longueur de diffusion L_D est la grandeur physique qui caractérise la diffusion de l’exciton dans le semiconducteur organique. Elle est définie par :

$$L_D = \sqrt{2n_d D \tau} \quad (1.1)$$

où D est le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ et τ le temps de vie de l’exciton déjà mentionné précédemment, n_d est la dimension de la diffusion. Dans la littérature sur les OPV, le facteur 2 dans la racine carrée est souvent omis, de même que la dimension n_d dans certains autres. Cette longueur doit être suffisamment grande pour couvrir la distance qui sépare l’interface D/A de la position initiale de l’exciton. En d’autres termes, elle doit être comparable à la taille du domaine donneur (et/ou accepteur si l’exciton est créé dans le donneur comme cela peut-être le cas dans les NFA).

1.2 Matériaux pour l’OPV

Les matériaux organiques utilisés dans l’OPV comprennent des polymères conjugués et petites molécules. Ces matériaux possèdent des parties π -conjuguées, qui permettent la délocalisation des électrons à travers la molécule, facilitant ainsi le transport des charges.

D’où vient la π -conjugaison dans les composés organiques ?

Les matériaux organiques sont principalement composés de carbone (C) et d’hydrogène (H). Dans sa configuration fondamentale, la couche de valence de l’atome de carbone est notée $2s^2 2p^2$. Dans les systèmes π -conjugués, les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ se combinent avec l’orbitale $2s$ pour former trois orbitales sp^2 (voir Fig. 1.2 (a)). Ce processus est appelé hybridation sp^2 .

Dans la liaison carbone-carbone, les orbitales sp^2 des deux atomes se recouvrent pour former une liaison σ . Simultanément, les orbitales $2p_z$ des deux atomes se recouvrent également, formant une liaison π . La combinaison de la liaison π et de la liaison σ aboutit à une double liaison (Fig. 1.2 (b)). Les deux autres orbitales sp^2 de chaque atome de carbone forment des liaisons simples avec leurs voisins. Dans les

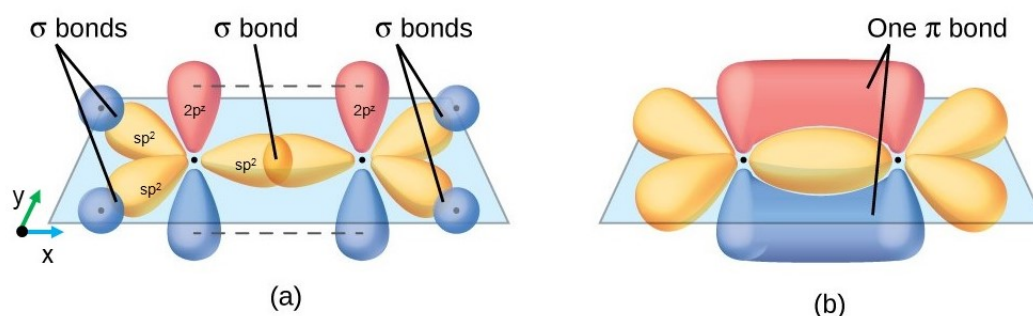


FIGURE 1.2 – Formation des liaisons dans la molécule d’éthylène. (a) Liaison σ . (b) Liaison π . [33]

polymères π -conjugués, cette configuration est à l’origine de l’alternance des liaisons doubles et simples le long de l’axe du polymère. Cette alternance est connue sous le nom de π -conjugaison. La π -conjugaison permet la délocalisation des électrons π ,

ce qui confère des propriétés électroniques particulières à ces matériaux, telles que la conductivité électrique et les propriétés optiques.

Ainsi, la π -conjugaison est à la base du comportement des chromophores et est responsable de la coloration de certains pigments tels que le betacarotène, dont la structure est représentée sur la figure 1.3.

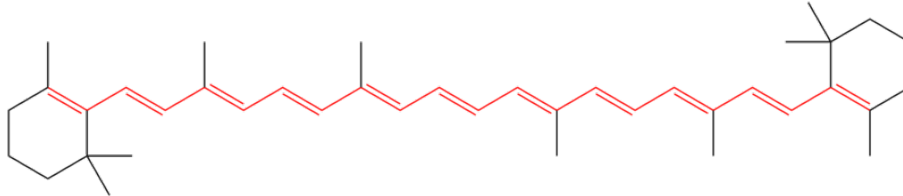


FIGURE 1.3 – Alternance des liaisons simples et doubles dans la molécule de betacarotène[34].

Dans les OPV, deux types de matériaux organiques sont généralement utilisés : les matériaux donneurs, qui cèdent des électrons, et les matériaux accepteurs, qui acceptent des électrons. L’interaction entre ces matériaux à l’interface donneur-accepteur (D/A) est cruciale pour permettre une séparation efficace des charges.

1.2.1 Matériaux donneurs

Dans la couche active d’une cellule photovoltaïque, le matériau donneur est un semiconducteur dont la dernière orbitale moléculaire occupée (HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital* en anglais) et la première orbitale moléculaire inoccupée (LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* en anglais) sont respectivement plus hautes en énergie que le HOMO et le LUMO du second semiconducteur (accepteur) utilisé dans la couche active (Fig. 1.1). Grâce à son niveau LUMO comparativement élevé, ce matériau peut transférer son électron dans le LUMO du matériau adjacent, d’où l’appellation *donneur* d’électron. En outre, en raison de son HOMO relativement élevé, ce matériau est plus propice au transport des trous. Pour cette raison, ces semiconducteurs organiques sont dits de type *p*. Ainsi, dans la couche active, le matériau donneur est un donneur d’électron et un conducteur de trous. C’est dans ces matériaux qu’a lieu en général l’absorption du rayonnement solaire et, par conséquent, que les excitons sont générés. Ces matériaux sont généralement des polymères conjugués tels que le P3HT. Quelques structures chimiques de polymères π -conjugués sont représentées sur la figure 1.4. Les polymères π -conjugués ont en

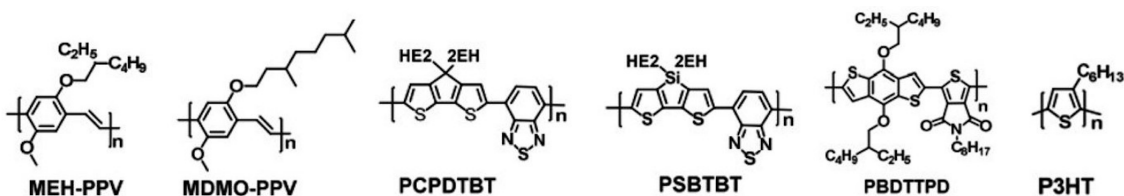


FIGURE 1.4 – Structure chimique de quelques polymères donneurs.

général des bandes interdites comprises entre 1.5 et 4 eV [35] (soit entre 826 et 310 nm). Par conséquent plus de la moitié du rayonnement solaire n’y est pas absorbé (voir figure 1.5).

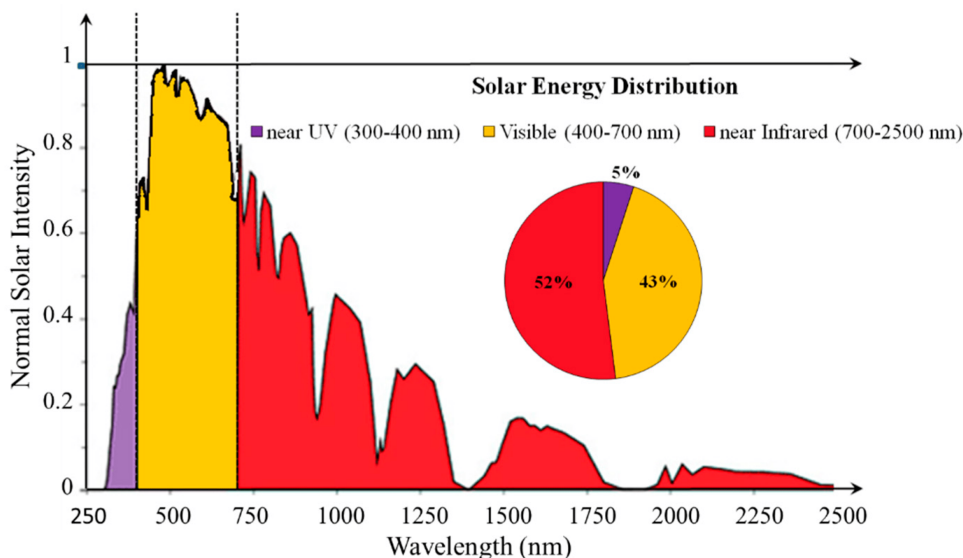


FIGURE 1.5 – Spectre du rayonnement solaire [36, 37].

Havinga et al. [35] ont proposé en 1992 une approche pour ajuster la bande interdite des polymères conjugués (la réduire dans le cas présent). L’idée est de construire des polymères constitués par une alternance régulière d’un polymère conjugué donneur d’électrons et d’un polymère pouvant présenter le caractère accepteur. Les chercheurs ont, depuis, développé divers polymères à faible bande interdite, tels que le PCPDTBT, pour mieux absorber la lumière solaire et améliorer les rendements de conversion de puissance (PCE). Les avancées récentes se sont concentrées sur les copolymères donneur-accepteur (D-A) [38] qui ont conduit à des améliorations significatives des propriétés optiques et électroniques. A ce jour, les polymères donneurs les plus performants sont basés sur ce système de copolymère D-A. C’est le cas du donneur PM6, par exemple, dont la structure chimique est représentée à la figure 1.6.

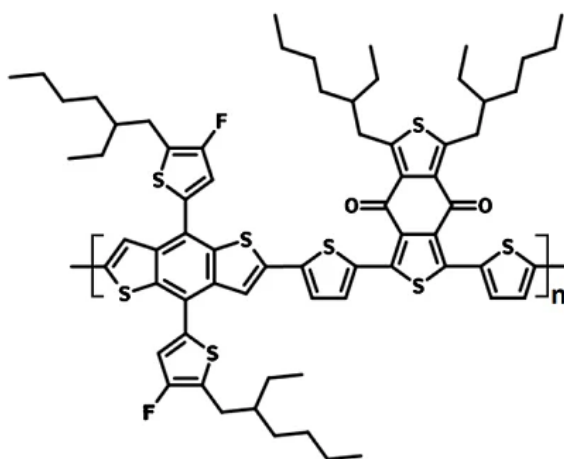


FIGURE 1.6 – Structure chimique du PM6.

Des petites molécules peuvent aussi être utilisées comme semiconducteurs donneurs dans les dispositifs photovoltaïques. Ces molécules offrent des avantages tels

qu’une grande pureté et des structures moléculaires cohérentes. Les phtalocyanines, comme la phtalocyanine de zinc (ZnPc), et les dérivés du diketopyrrolopyrrole (DPP) sont remarquables pour leur haute efficacité et leur stabilité dans les dispositifs OPV. Les innovations dans la conception des petites molécules ont conduit à une cristallinité améliorée et un meilleur transport des charges, augmentant ainsi les performances globales des dispositifs.

1.2.2 Matériaux accepteurs

Le matériau accepteur reçoit des électrons du matériau donneur, ce qui favorise la séparation des charges et, par suite, leur transport. Le semiconducteur servant de matériau accepteur doit avoir ses LUMO et HOMO plus faible en énergie que le matériau donneur. Le matériau accepteur est aussi un conducteur d’électron et est dit de type n . Ces matériaux sont généralement divisés en accepteurs à base de fullerènes et accepteurs non-fullerènes (NFA pour *Non-Fullerene Acceptors* en anglais).

Les accepteurs dérivés de fullerènes

Les dérivés de fullerènes, tels que le PCBM (Fig. 1.7), ont été pendant longtemps les matériaux accepteurs les plus utilisés dans les OSC. La raison est leur haute affinité électronique et leurs excellentes propriétés de transport des électrons. Cependant, pour un meilleur fonctionnement de la cellule solaire, il est important que l’absorption du rayonnement lumineux dans le matériau accepteur soit complémentaire à celle dans le donneur. A cet égard, les accepteurs à base de fullerènes sont limités, notamment car ils n’absorbent que faiblement la lumière dans le spectre visible. De plus leur morphologie est instable, ce qui peut altérer le PCE de la cellule dans le temps.

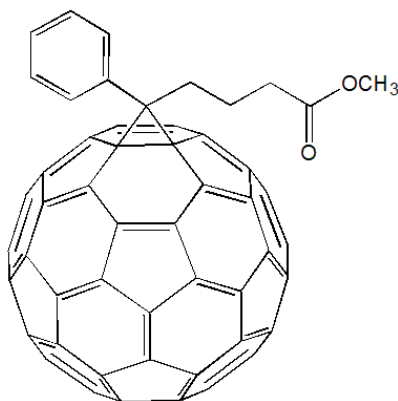


FIGURE 1.7 – Structure chimique du PCBM.

Accepteurs non-fullerènes (NFA)

Les accepteurs non-fullerènes sont des petites molécules composées d’au moins une partie donneuse d’électron et une partie acceptrice d’électron. Ces parties sont souvent agencées en A-D-A. Dans le cas du NFA Y6, la structure de la molécule est plutôt A-DA’D-A, où un deuxième type de molécule acceptrice A’ est introduite entre deux molécules donneuses D (voir figure 1.8). ce qui permet de contrôler les niveaux énergétiques de l’accepteur NFA, à l’inverse des accepteurs à base de fullerène. L’émergence des NFA a considérablement fait progresser le domaine des OSC. Les NFA comme le Y6 présentent une absorption importante et ajustable, allant

du visible à l’infrarouge proche, une mobilité électronique élevée et une excellente stabilité morphologique. Ces propriétés ont conduit à des PCE plus élevées qu’avec des accepteurs à base de fullerènes. Les accepteurs à anneaux fusionnés ont permis d’améliorer encore davantage l’efficacité et la stabilité des OSC, certains systèmes atteignant plus de 18% d’efficacité.

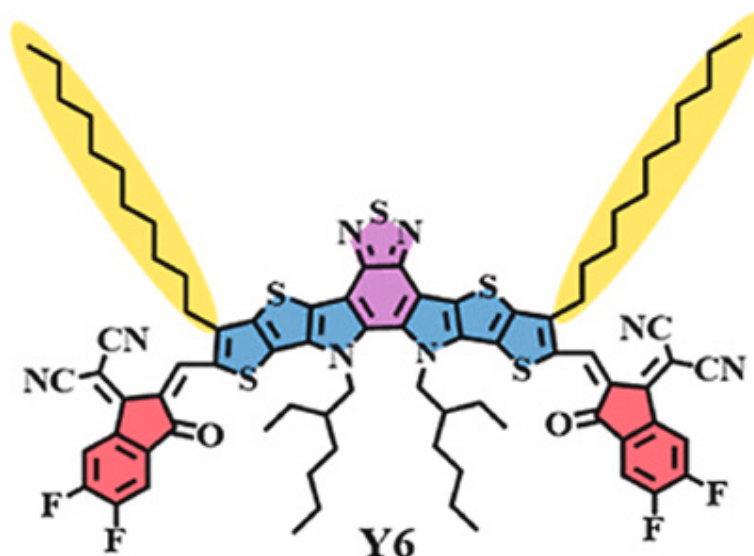


FIGURE 1.8 – Structure chimique de la molécule Y6, formée de l’assemblage de molécules acceptrices (A) colorées en rouge, de molécules donneuses (D) colorées en bleu et d’une molécule acceptrice A’ en magenta. Image issue de la référence [39].

1.3 Architecture des dispositifs pour l’OPV

L’architecture des cellules solaires organiques a évolué depuis leur création, avec des changements majeurs dans la structure de la couche active. Pour rappel, c’est dans cette couche que le rayonnement solaire est absorbé, entraînant la création d’excitons. Les architectures des dispositifs OPV varient des couches simples aux structures en hétérojonction de volume (Fig. 1.9).

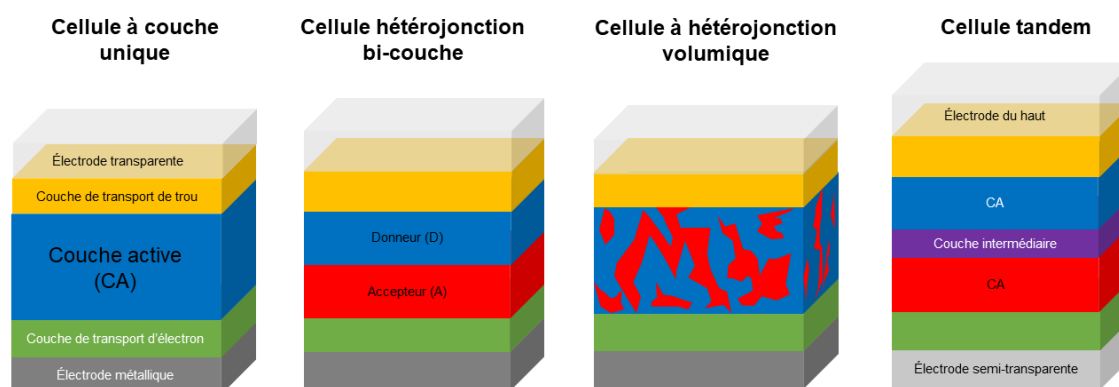


FIGURE 1.9 – Les différentes architectures de cellules solaires organiques.

Cellule à couche unique

La cellule à couche unique utilise un seul type de matériau semiconducteur. Cette architecture est la plus simple possible pour une cellule photovoltaïque, mais elle présente des limitations en termes d’efficacité de dissociation des excitons et de transport de charges [23].

Cellule à hétérojonction bi-couche

Les cellules à hétérojonction bi-couche sont constituées de deux couches distinctes de matériaux donneur et accepteur. Cette architecture améliore la dissociation des excitons à l’interface donneur-accepteur, mais reste limitée par la faible surface de contact entre les deux matériaux [40]. Pour une absorption efficace de la lumière dans le semiconducteur organique, des épaisseurs de l’ordre de la centaine de nanomètres sont nécessaires [13]. Cependant, la longueur de diffusion des excitons dans ces matériaux est environ un ordre de grandeur plus petite [13, 41, 42]. Par conséquent, seule une faible proportion des excitons créés parvient à l’interface.

Cellule à hétérojonction volumique (BHJ)

Pour augmenter le nombre d’excitons qui atteignent l’interface, le concept d’hétérojonction volumique a été introduit. Dans les cellules à hétérojonction de volume, le matériau donneur et le matériau accepteur sont mélangés à l’échelle nanométrique, créant de multiples interfaces pour la dissociation des excitons. Cette architecture permet une dissociation plus efficace des excitons ainsi qu’un transport des charges optimisé, ce qui se traduit par des PCE plus élevées [26].

Cellules tandem et multi-jonctions

Les cellules tandem et multi-jonctions utilisent plusieurs couches de matériaux avec des spectres d’absorption complémentaires pour améliorer l’efficacité de conversion de l’énergie. Cette approche permet de dépasser les limites d’efficacité des dispositifs à simple jonction [43].

Dans les cellules solaires organiques, il est d’usage d’intercaler entre la couche active et l’anode une couche intermédiaire qui facilite l’extraction des trous du matériau donneur. Cette couche est appelée *couche de transport de trous*. De même, une couche est disposée entre la cathode et le matériau accepteur pour une meilleure extraction des électrons de ce dernier. Cette couche est appelée *couche de transport d’électrons*.

1.4 Photophysique des semiconducteurs organiques

Dans les semiconducteurs organiques, le dernier niveau occupé (HOMO) est rempli (doublement occupé par deux électrons de spins opposés) dans l’état fondamental. Le HOMO est souvent noté π , tandis que le LUMO est noté π^* en raison de la symétrie π de ces deux orbitales résultant de la combinaison des orbitales p_z des atomes de carbone [44].

L’absorption d’un photon (d’énergie adéquate) promeut un électron du HOMO vers le LUMO. En raison de la règle de sélection imposant la conservation du spin lors de la transition à partir de l’état fondamental S_0 , l’excitation du semiconducteur par un photon est une transition de l’état singulet S_0 vers le premier état excité singulet S_1 [42]. Des excitations vers des états singulets d’énergie supérieure (S_2 ou S_3 , par exemple) sont également possibles si l’énergie du photon est suffisante. Cependant, ces états jouent un rôle mineur dans la photophysique du semiconducteur, en raison de la règle de Kasha qui indique que ces états se relaxent immédiatement vers le

premier état excité singulet S_1 [45]. L’exciton photogénéré dans les semiconducteurs organiques est donc toujours de type singulet.

À ce stade, et par simplicité, nous définissons l’état singulet S_1 simplement comme un état de spin de multiplicité 1, dans lequel l’électron ne change pas de spin lors de sa promotion vers le LUMO. Une fois excitée, la molécule peut revenir

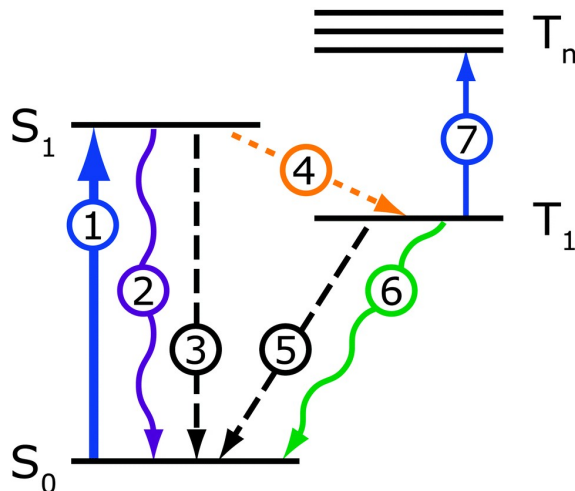


FIGURE 1.10 – Processus photophysiques pouvant survenir dans un semiconducteur organique. Image issue de la référence [42]

à l’état S_0 soit en émettant un photon (processus (2), appelé fluorescence), soit sans émettre de photon (processus (3)). L’exciton peut aussi transiter vers l’état triplet T_1 (processus (4), appelé croisement intersystème). De cet état, il peut revenir à l’état fondamental soit avec émission de photon (processus (6), appelée phosphorescence), soit sans émission de photon (processus (5)). Des transitions vers des états triplets de plus haute énergie sont également possibles. Cependant, dans les semiconducteurs souvent utilisés en OPV, seuls les processus impliquant les états S_0 et S_1 (processus 1, 2 et 3) sont pris en compte dans la photophysique du semiconducteur². Les processus (4) et (5) y sont peu probables car ils nécessitent le couplage spin-orbite, qui est négligeable dans les systèmes ne comportant que des atomes légers, comme c’est le cas des semiconducteurs organiques. Le processus (5) intervient par le biais du couplage électron-phonon.

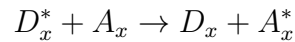
Par ailleurs, dans les semiconducteurs organiques, l’énergie de liaison de l’exciton dans S_1 est plus grande que l’énergie de l’agitation thermique. Pour cette raison, dans les cellules solaires organiques, la dissociation de l’exciton nécessite une énergie qui n’existe qu’à l’interface donneur/accepteur (D/A).

1.5 Dynamique de l’exciton dans les semiconducteurs organiques

Dans la section 1.1.3, l’importance de l’exciton dans la performance des cellules photovoltaïques organiques, en particulier sa migration au sein de la couche active, a été soulignée. La diffusion de l’exciton correspond à une succession de processus dans lesquels l’exciton est transféré d’une molécule à une autre, dans ce qui est désigné

2. Les interactions avec les défauts et impuretés sont ignorées dans le cas présent.

par transfert d’énergie d’excitation ou EET pour *Excitation Energy Transfer* en anglais. À l’origine, après l’absorption d’un photon par le semi-conducteur organique, l’exciton est généralement localisé sur une seule molécule. Cependant, il peut aussi être localisé sur plusieurs molécules différentes, auquel cas la région où se situe l’excitation est appelée *chromophore*. L’exciton est ensuite transféré de la molécule initialement excitée (appelée *donneur* d’exciton et notée D_x) vers une molécule dans l’état fondamental notée A_x car elle va accepter l’exciton. Le schéma général de ce transfert d’énergie d’excitation peut être résumé ainsi :



où l’étoile en exposant indique que la molécule est dans l’état excité. Ce processus est souvent appelé FRET (pour *Fluorescence Resonance Energy Transfer* en anglais). Dans les semiconducteurs organiques, le transfert d’énergie électronique s’effectue en général selon deux mécanismes, en fonction des interactions électroniques entre le donneur et l’accepteur d’exciton : le transfert d’énergie de type Förster [46] ou FRET pour *Förster Resonance Energy Transfer* en anglais, et le transfert d’énergie de type Dexter [47] ou DET pour *Dexter Electron Transfer* en anglais.

1.5.1 Mécanisme de Förster

Le mécanisme de Förster, ou FRET, repose sur un transfert d’énergie dipolaire-dipolaire non radiatif entre deux chromophores [42, 44]. Autrement dit il se produit par le biais de l’interaction entre les moments de transition μ_{D_x} et μ_{A_x} , comme illustré sur la figure 1.11 et non de l’absorption de la fluorescence qui résulterait de la désexcitation $D_x^* \rightarrow D_x$ par le chromophore accepteur, ce qui induirait l’excitation $A_x \rightarrow A_x^*$.

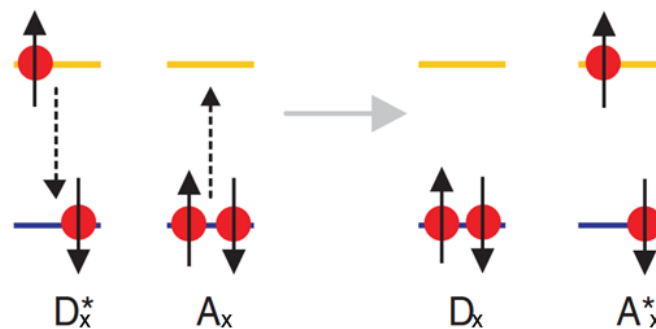


FIGURE 1.11 – EET d’un exciton singulet S_1 par mécanisme de Förster entre un donneur D_x et un accepteur A_x . Image issue de la référence [48]

Dans le mécanisme ainsi décrit, l’énergie d’excitation est conservée : le mécanisme est dit résonnant. Par conséquent, le transfert d’exciton est d’autant plus efficace que le recouvrement entre le spectre d’émission du chromophore donneur et le spectre d’absorption du chromophore accepteur est important. Dans nombre de systèmes organiques, le transfert de l’exciton par le mécanisme de Förster est efficace lorsque la distance entre le donneur et l’accepteur est de l’ordre de 1 à 10 nm [42].

On peut montrer que le taux k_F de transfert d’énergie selon le mécanisme de Förster peut être donné par [44] :

$$k_F = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_{DA}^0}{R_{DA}} \right)^6 \approx \frac{\mu_{D_x}^2 \mu_{A_x}^2}{R_{DA}^6} \quad (1.2)$$

où τ_D est la durée de vie de fluorescence du donneur en l’absence d’accepteur, R_{DA} est la distance entre le donneur et l’accepteur, et R_{DA}^0 est le rayon de Förster, c’est-à-dire la distance à laquelle l’efficacité de transfert est de 50%. Ce rayon peut être estimé par [42] :

$$(R_{DA}^0)^6 = \frac{9\kappa^2 \Phi_D J_{DA}}{128\pi^5 n^4} \quad (1.3)$$

où κ^2 est le facteur d’orientation des dipôles $0 \leq \kappa^2 \leq 4$, Φ_D est le rendement quantique de fluorescence du donneur, J_{DA} est l’intégrale de recouvrement des spectres d’émission du donneur et d’absorption de l’accepteur et n est l’indice de réfraction du milieu.

1.5.2 Au-delà du FRET

Bien que la théorie du FRET décrive avec succès la migration de l’exciton dans les petites molécules organiques [49, 50], elle présente quelques limitations.

- Faible couplage électronique

La théorie n’est valable qu’à faible couplage électronique entre le chromophore donneur et le chromophore accepteur. Lorsque le recouvrement entre les orbitales π des deux chromophores devient non négligeable, les interactions d’échange dominant [48, 51].

- Approximation dipôle-dipôle

L’approximation dipôle-dipôle entre les moments de transition, à la base de la théorie, devient caduque à mesure que la distance entre les chromophores devient comparable à la taille des chromophores. Des termes d’ordre supérieur du développement multipolaire de l’interaction entre les chromophores deviennent alors importants [46, 48].

- Limitation aux transferts entre deux chromophores

La théorie traite le cas simple d’une excitation localisée sur une molécule (ou un chromophore) en interaction avec une autre. Les transferts entre plusieurs chromophores ne sont pas pris en compte. Pour ce dernier point, une généralisation du FRET, appelée Multichromophoric FRET [52], permet de traiter ces cas.

De plus, dans les polymères π -conjugués qui sont des matériaux généralement semi-cristallins donc inhomogènes, la théorie de Förster est insuffisante.[53]

En outre, le FRET décrit une dynamique incohérente de l’exciton, c’est-à-dire un exciton localisé sur une seule molécule (ou un chromophore) qui se déplace de manière aléatoire (ou diffusive) dans le matériau. Lorsque le temps caractéristique de transfert de l’exciton est inférieur au temps typique des interactions entre les molécules (ou chromophores), l’exciton peut se délocaliser sur plusieurs molécules (ou chromophores) et ainsi se déplacer librement sur ces chromophores. Ce phénomène est connu sous le nom de *transfert cohérent* de l’énergie d’excitation [48].

Ce dernier mécanisme est plus efficace pour le transport de l’exciton [54, 55]. Cependant, il n’est pas observé dans les matériaux généralement utilisés pour l’OPV.

Il a essentiellement été observé dans des semiconducteurs organiques supramoléculaires [55, 56] préparés dans des conditions spéciales.

1.5.3 Mécanisme de Dexter

Le mécanisme de Dexter, ou DET, est basé sur un transfert d’énergie par échange d’électrons entre le donneur et l’accepteur (Fig. 1.12). Ce mécanisme provient de l’in-

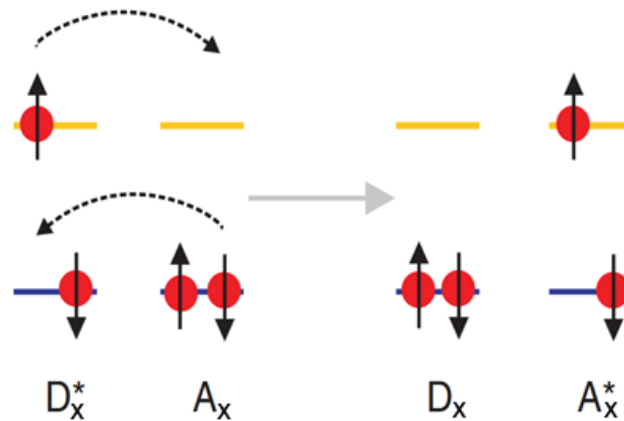


FIGURE 1.12 – Transfert d’un exciton par mécanisme Dexter entre un donneur D_x et un accepteur A_x . Image issue de la référence [48]

teraction d’échange entre le donneur et l’accepteur et requiert donc un recouvrement des orbitales électroniques. Il est donc efficace sur de courtes distances, typiquement inférieures à 1 nm.

Le taux k_D de transfert d’énergie selon le mécanisme de Dexter peut être obtenu par [44] :

$$k_D = K_J \exp\left(-\frac{2R_{DA}}{R_{DA}^0}\right) \quad (1.4)$$

où K_J est une constante qui dépend du recouvrement des fonctions d’onde électroniques du donneur et de l’accepteur, R_{DA} est la distance entre le donneur et l’accepteur, et R_{DA}^0 est la longueur de pénétration des fonctions d’onde.

Pour les excitons singulets, le transfert d’énergie est possible selon ces deux mécanismes : par simple transfert d’énergie (FRET) ou par transfert de charge (DET) entre deux molécules. C’est la distance entre les molécules et la nature de leur interaction électronique qui fera que l’un ou l’autre de ces mécanismes se produit [54, 44].

1.6 Objectif de la thèse

Dans les cellules photovoltaïques organiques les plus performantes à ce jour, la couche active est constituée d’une hétérojonction volumique. Dans cette configuration, des domaines donneur ou accepteur dont la taille est de l’ordre de la longueur

de diffusion de l’exciton, i. e. typiquement de 10 nm³, peuvent être formés assez facilement", Ce qui permet ainsi d’optimiser le nombre d’excitons qui atteignent l’interface pour leur dissociation, et contribuent donc à la génération d’énergie électrique. Toutefois malgré les succès remportés par les BHJ organiques, si la taille de ces domaines devient trop petite, la recombinaison des charges est favorisée, qu’elle soit géminée ou non-géminée. La compréhension approfondie de la diffusion des excitons, ainsi que la connaissance précise de leur longueur de diffusion, sont donc essentielles pour ajuster adéquatement la morphologie de la couche active et ainsi optimiser les performances des cellules pour l’OPV.

Ces études sont encore plus cruciales lorsque l’on passe à l’étape suivante, qui est le transfert de la technologie du laboratoire à l’industriel. En introduction, il avait déjà été dit que pour un module OPV d’une surface d’environ 20 cm², l’efficacité ne dépasse pas les 9 % [8], bien loin des performances obtenues en laboratoire montant jusqu’à 19 % de PCE [9]. En comparaison, un module solaire à base de silicium couvrant une surface de l’ordre du mètre carré affiche une efficacité supérieure à 24 % [8]. Un autre point montrant la différence de maturité entre les deux technologies est la durée de vie du PV à base de silicium, qui excède les 25 ans. L’OPV en contrepartie souffre d’un manque de stabilité dans le temps. En effet, les couches actives en hétérojonction volumique sont sujettes à la séparation de phase et à la dégradation morphologique, surtout lorsque le donneur et l’accepteur sont faiblement miscibles. Cela impacte fortement la génération de charges libres et peut contribuer à la formation de pièges à charge, ce qui entraîne une diminution significative des performances des OPV au fil du temps.

Pour rendre les OPV compétitives et faire valoir leurs nombreux avantages, tant du point de vue environnemental qu’économique, il est crucial d’aborder les défis liés à la performance et à la stabilité des dispositifs.

Pour surmonter ces obstacles, le retour aux hétérojonctions bicouches devient une option de plus en plus envisagée [12], en raison de leur stabilité accrue. Cependant, il est important de rappeler que cette structure est limitée par la faible longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques couramment utilisés : si la longueur de diffusion de l’exciton est de l’ordre de 10 nm, il faudra que l’épaisseur des couches soit également de cet ordre, ce qui est déjà un défi en laboratoire ! Pour que cette alternative soit viable, il est donc crucial d’identifier des matériaux organiques, assemblage de polymères ou de molécules, dans lesquels l’exciton possèdera une grande longueur de diffusion, ou alternativement de développer des stratégies permettant d’améliorer la longueur de diffusion des matériaux déjà disponibles.

Expérimentalement, la détermination de la longueur de diffusion des excitons repose sur l’évaluation séparée du temps de vie τ et du coefficient de diffusion D des excitons. Le temps de vie τ est mesuré avec une relative facilité grâce à la photoluminescence résolue en temps (TRPL pour Time-Resolved Photoluminescence en anglais), bien que la séparation des différentes contributions à un temps de vie moyen puisse parfois être complexe. En revanche, le coefficient de diffusion est généralement déterminé à l’aide de techniques telles que l’extinction de la photoluminescence (PLQ pour *Photoluminescence Quenching* en anglais) ou l’auto-extinction des excitons (par exemple, le SSA pour *Singlet-Singlet Annihilation* en anglais). Ces

3. La longueur de diffusion peut varier significativement en fonction du matériau. Pour certains matériaux, cette longueur peut être inférieure à 10 nm [13], et pour d’autres, elle peut atteindre des valeurs supérieures [41].

méthodes sont plus délicates à mettre en œuvre et nécessitent des modèles interprétatifs pour extraire les valeurs du coefficient de diffusion. De plus, dans les polymères π -conjugués, la nature semicristalline du matériau entraîne une dépendance significative du coefficient de diffusion aux conditions de préparation de l’échantillon, ce qui complique davantage l’évaluation précise de cette grandeur [57].

La modélisation atomistique se présente comme une approche puissante pour comprendre les mécanismes fondamentaux à l’échelle atomique. Elle constitue un outil complémentaire aux expérimentations, offrant des capacités prédictives précieuses en particulier dans sa dérivation *ab initio* où les interactions entre les atomes sont déterminées à partir de leur origine même, i. e. la structure électronique. Certaines de ces méthodes se situent à l’échelle atomique mais considèrent une structure atomique statique, dans laquelle les atomes n’évoluent pas comme c’est le cas dans un système réel à température finie. Les approches de simulation basées sur le calcul de la trajectoire, comme la dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), permettent d’aller plus loin dans la description du comportement à température finie. Dans le cas de la diffusion de l’exciton, une difficulté supplémentaire vient de la description de l’état excité. La TD-DFT (pour *Time Dependent Density Functional Theory* en anglais) décrit tous les états excités du système, mais au prix d’un coût calculatoire important. La dynamique moléculaire non-adiabatique permet de prendre en compte certains processus non-adiabatiques essentiels. Des méthodes combinant les simulations à l’échelle atomique avec une description cinétique, telles que la *delocalized kinetic Monte Carlo* (dKMC) [58], ainsi que des modèles avancés de dynamique quantique comme le ML-MCTDH (pour *Multi-Layer Multi-Configuration Time-Dependent Hartree* en anglais)[59, 60], offrent également des perspectives intéressantes [61, 62, 63]. Ces dernières méthodes permettent un traitement quantique simultané des électrons, du mouvement des atomes et de leurs éventuels couplages. Leur application est toutefois limitée en termes de taille des systèmes étudiés.

Dans le cadre de la partie de ma thèse dédiée à l’exciton dans les matériaux organique, j’ai utilisé l’AIMD avec une théorie du premier état excité S_1 (ROKS). Cette approche ROKS est donc moins coûteuse que celles qui incluent tous les états excités. Elle a été utilisée dans un article publié par Schwermann [64] avant ma thèse dans le but d’étudier l’exciton dans le P3HT, but qui n’a pas été atteint dans leur travail. Néanmoins leurs travaux ont servi d’inspiration à ma thèse, et l’approche ROKS s’est avérée effectivement très pertinente pour étudier la diffusion de l’exciton dans les semiconducteurs organiques, comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

Les méthodes de simulations

Sommaire

2.1	Rappels de mécanique quantique	20
2.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité	21
2.2.1	Fondements théoriques de la DFT	22
2.2.2	Implémentation	26
2.3	La dynamique moléculaire	28
2.3.1	L’approche Born-Oppenheimer (BOMD)	29
2.3.2	L’approche Car-Parrinello (CPMD)	29
2.3.3	Dynamique moléculaire dans l’ensemble NVT	31
2.3.4	Forces de dispersion en AIMD	34

Dans ce chapitre, je présente l’approche de modélisation à l’échelle atomique qui a été employée pour mes travaux de thèse. L’idée commune à l’étude de la diffusion de l’exciton et du transport de chaleur est de pouvoir modéliser des matériaux, en l’occurrence des semiconducteurs organiques, à température finie et au cours du temps. Pour ce faire, mon outil privilégié a été la dynamique moléculaire par premiers principes ou *ab initio* (AIMD) qui utilise la structure électronique pour calculer l’énergie totale du système et les forces interatomiques sont données par le gradient de cette énergie totale. De façon générale, la structure électronique d’un système à plusieurs électrons est obtenue dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)¹. La combinaison de la dynamique moléculaire et de la DFT a montré sa versatilité au cours des années pour un grand nombre de systèmes en permettant d’obtenir des modèles à l’ordinateur représentatifs des matériaux réels et de manière quantitative. A cette base AIMD viendront s’ajouter des aspects méthodologiques plus spécifiques, adaptés à la description de l’état excité et à l’étude du transport de chaleur, et qui seront présentés au fur et à mesure dans les chapitres concernés.

Ce deuxième chapitre est organisé comme suit. Après un rappel des principes fondamentaux de la mécanique quantique, notamment l’approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de la fonctionnelle de la densité est décrite dans la formulation proposée par W. Kohn, avant de passer à une présentation de la dynamique moléculaire dans le cadre de l’approche Car-Parrinello (CP) qui a été plus spécifiquement utilisée pour ce travail de thèse.

1. Ma présentation de la DFT s’inspire en grande partie de la référence [65].

2.1 Rappels de mécanique quantique

En mécanique quantique non-relativiste [66, 67], l'évolution d'un système de N_e électrons et N_{at} noyaux est complètement déterminée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \hat{H} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) \quad (2.1)$$

dans laquelle \hat{H} est l'Hamiltonien, c'est-à-dire l'opérateur énergie totale du système, soit :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e + \hat{V}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

avec

— \hat{T}_N l'opérateur énergie cinétique totale des noyaux :

$$\hat{T}_N = - \sum_{L=1}^{N_{\text{at}}} \frac{\hbar^2}{2M_L} \nabla_{\mathbf{R}_L}^2 \quad (2.3)$$

où M_L est la masse du L -ième noyau situé à la position \mathbf{R}_L ,

— \hat{V}_N l'énergie potentielle totale des interactions coulombiennes entre les noyaux :

$$\hat{V}_N = V_N(\mathbf{R}) = -e^2 \sum_{L,Q}^{N_{\text{at}}} \frac{Z_Q Z_L}{|\mathbf{R}_L - \mathbf{R}_Q|^2} \quad (2.4)$$

où Z_L et Z_Q sont respectivement les numéros atomiques des noyaux L et Q , situés à la position \mathbf{R}_L et \mathbf{R}_Q , et e est la charge élémentaire,

— \hat{T}_e l'opérateur énergie cinétique totale des électrons :

$$\hat{T}_e = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad (2.5)$$

où m est la masse des électrons,

— $\hat{V}_e(\mathbf{r})$ l'énergie potentielle des interactions coulombiennes entre électrons :

$$\hat{V}_e = \sum_{i<j}^N V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = e^2 \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2} \quad (2.6)$$

— et $\hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ l'énergie potentielle d'interaction des électrons avec les noyaux :

$$\hat{V}_{\text{ext}} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -e^2 \sum_{i,L} \frac{Z_L}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_L|^2}. \quad (2.7)$$

Pour la plupart des systèmes physiques étudiés, l'opérateur \hat{H} ne dépend pas explicitement du temps. Dans ce cas précis, la résolution de l'équation de Schrödinger (2.1) se réduit à résoudre l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{\text{tot}} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.8)$$

où la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ représente l'état quantique du système. Elle contient toutes les informations sur le système. Les variables $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}_{i=1,\dots,N}$ et $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_L\}_{L=1,\dots,N_{\text{at}}}$ sont respectivement les coordonnées collectives² des électrons et des noyaux, et E_{tot} est l'énergie propre de l'Hamiltonien \hat{H} .

La première simplification dans la résolution de l'équation (2.8) consiste à traiter le sous-système électronique à noyaux fixes ($T_{\text{ions}} = 0$ K et $V_N = 0$), c'est-à-dire à résoudre l'équation d'onde électronique :

$$\left[\hat{H}_e - E_n(\mathbf{R}) \right] \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (2.9)$$

Dans cette équation, la fonction d'onde $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ de l'état n décrit le comportement collectif des électrons pendant que les noyaux sont figés dans la configuration \mathbf{R} . Dès lors, \mathbf{R} intervient simplement comme un paramètre dans Ψ_n . L'Hamiltonien \hat{H}_e caractérisant le sous-système électronique est défini par :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

Puisque l'ensemble des fonctions d'onde Ψ_n est complet, la fonction d'onde totale Φ du système peut alors s'exprimer dans cette base comme :

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \zeta_n(\mathbf{R}) \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.11)$$

où le coefficient ζ_n est la fonction d'onde nucléaire décrivant le mouvement des noyaux dans le potentiel créé par les électrons dans l'état n . L'injection de l'expression ϕ (2.11) dans l'équation de Schrödinger (2.8) aboutit à une équation couplée pour ζ_n . Ainsi, une étape supplémentaire pour simplifier la résolution de cette équation est de découpler le mouvement lent des noyaux de celui des électrons, qui sont considérablement plus légers et donc plus rapides. C'est l'approximation proposée par M. Born et J. R. Oppenheimer (approximation adiabatique ou BO) [68, 66, 67], qui se base sur le fait que les électrons de masse m suivent adiabatiquement le mouvement des noyaux de masse M , sous la condition $M \gg m$. Cela nous permet d'écrire la fonction d'onde totale comme un produit de deux fonctions

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \zeta_n(\mathbf{R}) \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.12)$$

dont les fonctions d'onde nucléaires ζ_n sont déterminées par l'équation d'onde nucléaire

$$[\hat{T}_N + E_n(\mathbf{R})]\zeta_n(\mathbf{R}) = \mathcal{E} \zeta_n(\mathbf{R}) \quad (2.13)$$

où \mathcal{E} est l'énergie totale du sous-système nucléaire. L'énergie $E_n(\mathbf{R})$ est appelée surface d'énergie potentielle (PES) de Born-Oppenheimer. Dans l'approximation BO les noyaux évoluent sur une seule PES.

2.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche permettant de traiter l'état fondamental du sous-système multiélectronique décrit par l'équation

2. La notation \mathbf{r} est utilisée dans cette section pour désigner une coordonnée collective. Dans la suite du manuscrit, elle sera utilisée pour désigner une position quelconque de l'espace.

d'onde électronique en la reformulant sur la base de la densité électronique plutôt qu'avec la fonction d'onde totale Ψ . Cette méthode est très utilisée en physique, en chimie et en sciences des matériaux pour calculer les propriétés électroniques des matériaux. A ce jour, la DFT est la plus populaire en raison du coût modéré en ressources informatiques requises pour son implémentation numérique, et cela tout en conservant la rigueur de ses fondements, ce qui la rend un outil prédictif.

De plus, la variété des domaines d'application de cette méthode témoigne également de sa versatilité.

2.2.1 Fondements théoriques de la DFT

L'équation d'onde électronique (2.9) peut être réécrite comme

$$\left[\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right) + \sum_{i < j}^N V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_n \Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.14)$$

où E_n est l'énergie totale du système électronique dans l'état n , avec $n = 0$ pour l'état fondamental. Pour tout système à plusieurs atomes, les opérateurs \hat{T} et \hat{V} restent inchangés si l'arrangement des atomes diffère, qu'ils soient très mobiles comme dans le cas d'un gaz ou liquide, ou qu'ils se déplacent légèrement autour des nœuds d'un réseau cristallin. Ces opérateurs sont donc dits "universels". Par conséquent, \hat{V}_{ext} est la seule quantité qui distingue deux systèmes différents. Ainsi, choisir le système se ramène à construire un potentiel "extérieur", tout en sachant que ce potentiel n'est pas extérieur à l'ensemble des particules du système (électrons et noyaux), mais uniquement au sous-système électronique. De là, la description quantique de la structure électronique selon l'équation de Schrödinger se résume à construire \hat{V}_{ext} pour déterminer Ψ_n en résolvant l'équation d'onde électronique. In fine, toute propriété du système s'exprimant à travers une observable générique \hat{O} sera déterminée à partir de Ψ_n selon l'équation :

$$O_n(\mathbf{r}) = \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi_n^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{O} \Psi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.15)$$

Comme mentionné plus haut, pour un système à N électrons ($N > 1$), la résolution exacte de l'équation d'onde électronique (2.14) est quasiment impossible en raison des corrélations électroniques introduites par \hat{V}_{ie} . Ainsi, des méthodes à différents niveaux d'approximation ont été élaborées comme la méthode d'interaction des configurations (CI). Cette méthode consiste à écrire la fonction d'onde Ψ en termes de déterminants de Slater (une combinaison de fonction d'ondes à un seul électron). Ces méthodes sont néanmoins trop coûteuses en temps de calcul et ressources de mémoire sur la plupart des ordinateurs haute-performance (HPC) actuels, donc peu adaptées aux systèmes de taille grande-moyenne qui font l'objet de mon projet de thèse. La DFT s'impose donc comme une alternative viable pour les applications ciblées dans mon travail. Elle apporte aussi une simplification fondamentale pour la résolution de l'équation d'onde électronique (2.14) de l'état fondamental, en plaçant au centre du problème la densité $n_0(\mathbf{r})$:

$$n_0(\mathbf{r}) = \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi_0^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.16)$$

où Ψ_0 est la fonction d'onde totale de l'état fondamental :

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0]. \quad (2.17)$$

Pour ce faire, la DFT postule que la fonction d'onde $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ et la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$ sont liées par une relation bijective : c'est le premier théorème de Hohenberg et Kohn.³ La conséquence de ce théorème est que, dans l'état fondamental, la densité est suffisante pour déterminer toutes les propriétés du système. Ensuite, la DFT suppose que l'énergie totale E_0 est une fonctionnelle de la densité ($E_0[n]$), telle que la densité qui minimise l'énergie totale est exactement celle de l'état fondamental, c'est-à-dire $n_0(\mathbf{r})$: c'est le second théorème de Hohenberg et Kohn. Ces deux théorèmes [69] sont à la base de la méthode DFT et justifient le remplacement de la fonction d'onde Ψ_0 de l'état fondamental par la densité n_0 correspondante. La description du sous-système électronique est ainsi ramenée d'un espace à $3N$ dimensions vers un espace à 3 dimensions. Conceptuellement, cela équivaut à se désintéresser du comportement individuel des électrons pour se focaliser exclusivement sur le comportement global de l'ensemble. Bien qu'en principe cela simplifie la résolution de l'équation (2.14), encore faut-il que l'expression explicite des énergies T_e , V_e et V_{ext} en fonction de la densité n_0 soient établies, voir l'équation :

$$E_0 = E_0[n_0] = T_e[n_0] + V_e[n_0] + V_{\text{ext}}[n_0] \quad (2.18)$$

où les fonctionnelles T_e , V_e et V_{ext} sont respectivement les énergies propres des opérateurs \hat{T}_e , \hat{V}_e et \hat{V}_{ext} .

Le cas le plus simple est celui de la fonctionnelle V_{ext} qui s'explique comme :

$$V_{\text{ext}}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

pour toute densité électronique n . En revanche, les expressions explicites des fonctionnelles $T_e[n]$ et $V_e[n]$ ne sont pas exactement connues pour un système de N électrons en interaction. Toutefois, ces deux grandeurs peuvent être chacune décomposée en deux termes, le premier négligeant les interactions entre les électrons, et le second prenant en compte les effets de ces interactions. On peut donc réécrire la fonctionnelle $V_e[n]$ comme la somme de deux composantes

$$V_e[n] = E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}^{\text{H}}[n] \quad (2.20)$$

où E_{H} est l'énergie de Hartree (interaction électrostatique de Coulomb)

$$E_{\text{H}}[n] = e^2 \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2} \quad (2.21)$$

et E_{xc}^{H} représente la partie de l'énergie potentiel $V_e[n_0]$, résultant (a) des interactions à plusieurs corps entre les électrons et (b) des interactions quantiques d'échange entre électrons qui n'a pas d'analogue classique. Cette partie est la plus problématique car l'expression explicite en fonction de la densité n_0 n'est pas connue. Le potentiel de Hartree E_{H} est un potentiel de champ moyen dans lequel les N électrons sont considérés comme indépendants et leur ensemble est assimilé à un nuage uniforme

3. Ce théorème a été initialement démontré pour un état fondamental non dégénéré.

de charge électrique. Ainsi, la densité de charge $n(\mathbf{r})$ à la position \mathbf{r} interagit avec la densité $n(\mathbf{r}')$ à la position \mathbf{r}' . Or l'un des effets de l'interaction coulombienne est de contraindre les électrons à rester bien séparés dans l'espace, de sorte que la probabilité de trouver deux électrons très proches soit très faible ce qui résulte en une diminution de l'énergie de répulsion coulombienne : cet effet est appelé corrélation. En supposant un nuage uniforme d'électrons, le potentiel de Hartree néglige les effets de corrélation, car il s'agit par sa formule d'une interaction à deux corps. Dès lors, le potentiel de Hartree est plus répulsif qu'il ne faudrait, et on peut noter E_c^H l'énergie attractive qu'il faudrait apporter au potentiel de Hartree pour compenser cet effet. Par ailleurs, puisqu'un même électron contribue à produire simultanément les densités de charge $n(\mathbf{r})$ et $n(\mathbf{r}')$, le potentiel E_H contient aussi une interaction non physique d'un électron avec lui-même appelé auto-interaction. Un autre effet, non pris en compte dans ce potentiel, est l'effet d'échange mentionné, d'origine quantique et dû au principe d'exclusion de Pauli qui interdit à deux électrons de même spin d'occuper la même position. Par conséquent, les électrons avec le même spin tendent à s'éviter, réduisant ainsi l'énergie de répulsion coulombienne. On peut noter E_x^H la quantité d'énergie attractive qu'il faudrait ajouter à E_H pour prendre en compte l'échange. Ces contributions d'échange et de corrélations à apporter au potentiel de Hartree sont groupés dans le terme E_{xc}^H , souvent écrit en termes de deux contributions séparées $E_{xc}^H = E_c^H + E_x^H$.

L'énergie cinétique T_e peut être à son tour décomposés comme suit

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (2.22)$$

où T_s est l'énergie cinétique du système de N électrons indépendants (c'est-à-dire sans interactions) et T_c est la correction pour les interactions entre électrons. Cependant l'expression explicite de T_s est inconnue en fonction de la densité $n(\mathbf{r})$ tandis que son expression à partir des orbitales monoélectroniques produisant la densité n est connue et s'écrit

$$T_s[\phi_i[n]] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

T_s n'est donc pas une fonctionnelle explicite de la densité n , mais plutôt des orbitales $\phi_i[n]$ mono-électroniques. Finalement, l'expression de l'énergie totale à minimiser par rapport à la densité devient

$$E_0[n] = T_s[\phi_i[n]] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

où E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélations $E_{xc} = E_{xc}^H + T_c$. Puisque T_s n'est pas une fonctionnelle explicite de n , la minimisation de l'énergie totale (2.24) ne peut directement se faire par rapport à la densité. Le schéma le plus largement utilisé pour cette minimisation est celui du système auxiliaire proposé par Kohn et Sham [70]. Dans ce schéma, le système de N électrons en interaction est remplacé par un système auxiliaire de N électrons sans interaction mais produisant la même densité que le système avec interaction dans l'état fondamental. La résolution de l'équation de Schrödinger (2.14) pour N électrons en interactions est ramenée donc à celle d'une équation de Schrödinger monoélectronique :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.25)$$

avec ϕ_i la i -ième orbitale de Kohn-Sham (KS), ϵ_i l'énergie propre de Kohn-Sham correspondante, et v_s le potentiel effectif KS donné par :

$$v_s(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

avec $v_H = \frac{\delta E_H}{\delta n}$; $v_{\text{ext}} = \frac{\delta V_{\text{ext}}}{\delta n}$; et $v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n}$. La densité KS s'écrit alors :

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} f_i \langle \phi_i | \phi_i \rangle \quad (2.27)$$

où la somme porte sur les états occupés et f_i est le nombre d'occupation de la i -ième orbitale ϕ_i . L'équation de Kohn-Sham se résout dans un schéma itératif auto-cohérent (voir Figure 2.1). En principe, cela consiste à choisir d'abord une densité

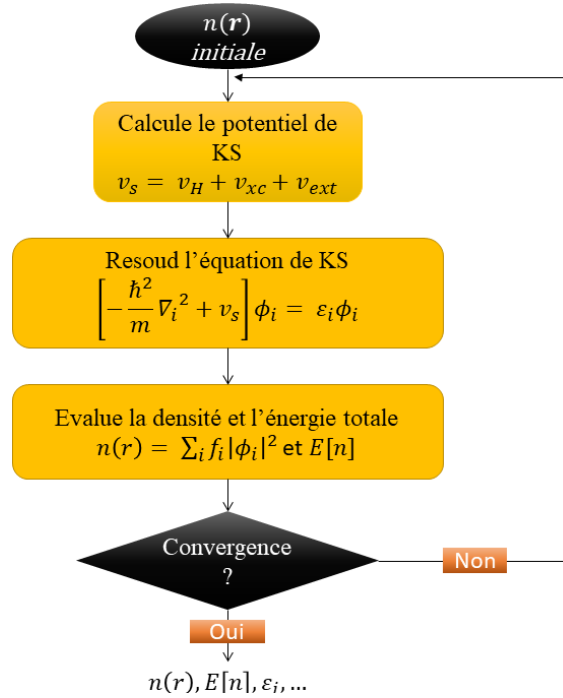


FIGURE 2.1 – Représentation schématique de la résolution de l'équation de Kohn-Sham dans le schéma auto-cohérent.

initiale pour calculer le potentiel KS v_s , puis à résoudre l'équation de Kohn-Sham (2.25) pour trouver les orbitales ϕ_i et les valeurs propres de l'énergies ϵ_i . Ensuite, une nouvelle densité $n_s(\mathbf{r})$ est déterminée à partir de ces orbitales. Ce processus est itéré jusqu'à la convergence où la densité $n_s(\mathbf{r})$ KS devient égale à la vraie densité $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental. L'énergie à la convergence est donnée par

$$E_{\text{KS}} = E_0 = \sum_i \epsilon_i - \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n_0(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3r v_{\text{xc}}(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[n_0] \quad (2.28)$$

Le système auxiliaire KS est conçu uniquement pour produire la densité totale n_0 de l'état fondamental du vrai système avec interaction. Par conséquent les énergies ϵ_i et les états ϕ_i KS ne représentent pas nécessairement les niveaux énergétiques et les orbitales moléculaires du système physique, même si, en principe, l'énergie du dernier état KS occupé ϵ_N^N 4 porte une signification physique. En effet, elle correspond à l'énergie de la première ionisation I du vrai système, i.e. $\epsilon_N^N = -I$. De même, l'énergie KS ϵ_{N+1}^{N+1} du dernier état occupé pour un système à $N + 1$ électrons donne $\epsilon_{N+1}^{N+1} = -A$, où A est l'affinité électronique.

2.2.2 Implémentation

En principe, l'équation KS (2.25) est exacte, mais, comme mentionné plus haut, l'expression explicite de la fonctionnelle d'échange-corrélation est inconnue. Dans la pratique, pour construire cette fonctionnelle, des approximations ont été proposées et sont à ce jour communément employées. La toute première est l'approximation locale de la densité (LDA), suivie chronologiquement par l'approximation du gradient généralisé (GGA) étalant jusqu'aux fonctionnelles hybrides. La LDA est la plus simple des approximations pour l'échange-corrélation et basée sur l'approximation de gaz homogène d'électrons de densité $n(\mathbf{r})$, soit :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int d^3r \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) \quad (2.29)$$

où $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))$ est la densité d'énergie d'échange et corrélation du système homogène, $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) = \epsilon_x^{\text{hom}}(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{\text{hom}}(n(\mathbf{r}))$. ϵ_x^{hom} est la densité d'énergie d'échange et ϵ_c^{hom} est la densité d'énergie de corrélation dans toute formulation séparable. La LDA donne plutôt de bons résultats même pour des systèmes inhomogènes et permet de prédire l'énergie des molécules avec une marge d'erreur de 1 à 5 %, ou le paramètre de maille des solides à 1-2% près. Ce succès s'explique en partie par le fait que les erreurs commises par la LDA dans l'estimation de $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}$ se compensent. En effet, en LDA, l'énergie d'échange est surestimée tandis que celle de corrélation est sous-estimée ce qui produit une valeur raisonnable de E_{xc} .

Étant donné que tous les systèmes réels sont inhomogènes, une amélioration de la LDA consiste à prendre en compte les variations spatiales de la densité, $\nabla n(\mathbf{r})$. Ceci donne l'expression générale de la GGA

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n] = \int d^3r f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (2.30)$$

Les fonctionnelles GGA diffèrent dans le choix de la fonction $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$. Parmi les GGA les plus connues, nous pouvons citer entre autres PBE (proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof) [71] ou BLYP (proposée par Becke pour l'échange et Lee, Yang et Parr pour la corrélation)[72, 73]. Néanmoins, aucune GGA ne prend en compte les interactions de van der Waals (vdW) en raison du caractère semilocal de ces fonctionnelles.

Dans la pratique, pour résoudre l'équation de Kohn-Sham (2.25), les orbitales ϕ_i sont développées sur une base de fonctions, ce qui permet d'aboutir à une équation séculaire pour laquelle il faut calculer les coefficients, puis les énergies ϵ_i . La résolution de l'équation KS (2.25) se résume à un problème d'algèbre linéaire dont le choix

4. ϵ_i^j ($i=1, \dots, j$ et $j \in \mathbb{N}$) est la i -ème énergie KS du système à j électrons.

des fonctions de base détermine l'implémentation numérique et le type de code. En chimie quantique, les orbitales moléculaires ou des fonctions localisées telles que des Gaussiennes sont les choix typiques. En revanche, en physique, surtout pour des solides périodiques, des fonctions de Bloch [74, 75] sont généralement utilisées :

$$\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.31)$$

où \mathbf{k} est un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin (PZB), et $u_{j,\mathbf{k}}$ est la fonction ayant la périodicité du cristal, soit $u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, avec \mathbf{R} un vecteur du réseau direct. La fonction périodique est en général développée sur une base d'ondes plane (PWs)s :

$$u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_j(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.32)$$

avec \mathbf{G} un vecteur du réseau réciproque qui donne $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1$. j est l'indice de la bande et correspond à i dans l'équation KS (2.25).

En théorie, l'expansion de la fonction périodique en série de Fourier est une somme infinie. Toutefois, en pratique, le nombre d'ondes planes est fini en raison de la précision numérique de la DFT et de la mémoire disponible dans un ordinateur exploitant un code DFT (2.32). Si on augmente le nombre de PWs, la taille de la matrice à diagonaliser augmente et, par conséquent, les temps de calcul peuvent devenir importants. Dans la pratique, le nombre de PWs est choisi en fixant une

énergie maximale appelée *cutoff* (noté E_{cut}) et définie comme $E_{\text{cut}} > \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2m}$.

La dimension de la base de PWs est donc fixée par le choix du *cutoff*. Dans l'idéal, il s'agirait de choisir un *cutoff* de sorte que cette base soit complète, c'est-à-dire suffisamment grande pour reproduire exactement la fonction $\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, et finalement la bonne énergie totale. Cependant, dans la pratique un compromis est nécessaire entre le *cutoff* et le temps de calcul. Par ailleurs, notons que chaque point \mathbf{k} de la PZB contribue à l'énergie ϵ_j de chaque bande j . Ainsi, le calcul de chaque ϵ_j implique alors de sommer (intégrer) la contribution de chaque point \mathbf{k} dans la PZB. En d'autres termes la PZB doit être adéquatement échantillonnée. Dans la pratique, les conditions aux limites périodiques (condition de Born-Von Karman) [75] sont imposées aux fonctions d'ondes $\phi_{j,\mathbf{k}}$ dans le cristal de volume fini Ω . Dans la suite on se référera à ce volume comme la *boîte de simulation*. Ces conditions permettent ainsi de simuler un système périodique infini, et limiter les valeurs permises pour \mathbf{k} . La densité des points k est alors donnée par $\frac{\Omega}{2\pi^3}$. De ce fait, si Ω sera grand, moins de points \mathbf{k} seront nécessaires pour échantillonner la PZB. Pour un volume suffisamment large, l'échantillonnage du point \mathbf{k} peut être restreint au point $\mathbf{\Gamma}$ au centre de la PZB.

La taille du système d'équation KS (2.25) est proportionnelle au nombre d'électrons N dans le système. Pour des systèmes de grande taille, ce nombre est très grand et rend le problème difficile à traiter, surtout en raison de la présence des électrons de cœur qui ne participent pas aux liaisons chimiques, mais demandent un effort de calcul considérable. Ce problème est réduit en vertu de l'utilisation de pseudopotentiels. Le pseudopotentiel se base sur l'idée que les électrons de valence seuls participent à la formation des liaisons chimiques, tandis que les électrons de cœur gardent la structure de l'atome isolé et ne changent pas lors de la formation des liaisons. Ainsi dans le pseudopotentiel, un rayon de coupure r_c est défini pour délimiter la région de cœur occupée par les électrons de cœur très proches des noyaux.

L'ensemble constitué par un noyau et ses électrons de cœur est appelé *cœur ionique* ou *ion* et exclu de la description par série de fonctions de base (comme les PWs). A cet effet, le pseudopotentiel doit reproduire le potentiel réel ressenti par les électrons de valence en dehors de la région de cœur. En outre, certains pseudopotentiels conservent la charge totale dans la région de cœur (*Norm conserving pseudopotential* en anglais), alors que d'autres ne conservent pas cette quantité (*soft pseudopotential* en anglais). Pour l'équation KS (2.25), il s'agit d'évaluer le potentiel de Hartree v_H et celui d'échange et corrélation v_{xc} uniquement pour les électrons de valence. L'interaction électrons-noyaux, i.e. le potentiel extérieur, est donc remplacée par le pseudopotentiel $v_{\text{ext}}^{\text{PP}}$.

2.3 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (ou MD pour *Molecular Dynamics*) est une méthode permettant de simuler le mouvement (trajectoire) d'un ensemble d'atomes au cours du temps. La qualité du potentiel joue un rôle central dans l'évolution du système ionique. Plus ce potentiel sera fidèle à la réalité, meilleure sera la description fournie par la MD. Selon la provenance de ce potentiel, les méthodes de MD sont classées en deux catégories : *classique* (CMD) pour des potentiels d'origine empirique, et *ab initio* (AIMD) dans le cas où $E(\mathbf{R})$ est calculé à partir de la structure électronique, comme dans le cas de la DFT. Bien que la MD classique ait l'avantage de couvrir des échelles de temps inaccessibles aux méthodes AIMD, ces dernières sont plus robustes, plus versatiles et indépendantes du système étudié (autrement dit elles sont transférables d'un système à un autre). De surcroît, les méthodes AIMD fournissent les propriétés électroniques du système tout au long du mouvement des ions, ce qui n'est clairement pas le cas pour la CMD. Dans sa version *ab initio* (AIMD), les forces ne sont pas calculées sur la base d'un potentiel analytique empirique mais en utilisant la DFT. En effet, l'équation (2.13) résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer, décrit également le système ionique.⁵ Dans le cadre de la AIMD, les ions sont traités avec les lois de la mécanique classique. Ainsi, pour décrire l'évolution dynamique du sous-système ionique, l'équation de Newton nous donne :

$$\frac{d\mathbf{p}_I}{dt} = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E(\mathbf{R}) = \mathbf{F}_I [\{\mathbf{R}(t)\}] \quad (2.33)$$

où \mathbf{F}_I est la force agissant sur le I -ème ion à l'instant t , avec $I = 1, \dots, N_{\text{at}}$ (N_{at} est le nombre total d'ions). Dans la pratique, l'intégration numérique de l'équation de Newton est effectuée à l'aide d'un intégrateur symplectique, le plus utilisé étant l'algorithme de Verlet :

$$\mathbf{R}_I(t + \delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) + \mathbf{R}_I(t - \delta t) + \frac{(\delta t)^2}{M_I} \mathbf{F}_I [\{\mathbf{R}(t)\}] \quad (2.34)$$

L'intégrateur de Verlet a l'avantage d'être stable pour la plupart des systèmes physiques usuellement étudiés. Le principe de cet algorithme consiste pour chaque particule, à prédire sa position future (à $t + \delta t$) à partir des forces auxquelles la particule est soumise et de ses positions antérieures, c'est-à-dire à t et $t - \delta t$. δt est le pas

5. La dénomination de système ionique se réfère à l'ensemble des noyaux et électrons de cœur, défini dans la section 2.2.

de temps d'intégration. Ce paramètre contrôle la précision de la dynamique moléculaire et le temps total d'intégration τ_{int} qu'elle peut couvrir. Ainsi, plus petit sera δt , meilleure sera la précision et la conservation des constantes du mouvement, mais plus longue sera la durée de la simulation. Autrement dit, il faut un compromis entre la précision et le coût en ressources informatiques pour produire des trajectoires considérées comme physiquement significatives.

Dans la suite de cette section sur la MD, nous nous intéressons plus particulièrement à deux approches de mise en pratique de l'AIMD, à savoir l'approche Born-Oppenheimer (BOMD) et l'approche Car-Parrinello (CPMD). Ces approches seront traitées dans le cadre de la DFT, comme cela a été le cas dans les simulations de ma thèse.

2.3.1 L'approche Born-Oppenheimer (BOMD)

L'implémentation typique de la BOMD consiste à résoudre les équations KS (2.25) à chaque instant t (pas de MD) de la dynamique des ions pour déterminer les forces agissant sur les ions :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E_{KS}(\mathbf{R}, \{\phi_i\}) \quad (2.35)$$

où M_I est la masse du I -ème ion. Autrement dit, les ions évoluent tandis que les électrons s'adaptent (*optimisation de la structure électronique*) le long de leur trajectoire. Dans l'approche BOMD, les orbitales électroniques restent strictement sur le minimum de la PES de Born-Oppenheimer pendant la MD. De la sorte, l'adiabaticité est garantie dans la BOMD, par le niveau d'optimisation de la structure électronique, à chaque pas et ceci constitue la part majoritaire du coût en temps de calcul.

2.3.2 L'approche Car-Parrinello (CPMD)

Une approche alternative permettant de s'affranchir de la nécessité de résoudre les équations de Kohn-Sham à chaque pas de dynamique a été proposée par R. Car et M. Parrinello en 1985 [76]. Dans cette approche, les orbitales électroniques $\{\phi_i\}$ sont prises en compte comme des degrés de liberté supplémentaires. Autrement dit, en même temps que les ions qui évoluent selon l'équation (2.35), les orbitales électroniques évoluent de manière fictive selon l'équation :

$$\mu \ddot{\phi}_i(t) = -H_e^{KS} \phi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j \quad (2.36)$$

avec une masse électronique fictive μ permettant de contrôler cette évolution. Le dernier terme assure l'orthonormalité des orbitales ϕ_i . Il s'agit donc de propager la solution des équations KS, effectuée au pas initial $t = 0$, aux temps suivants $t > 0$ sans la recalculer. Le lagrangien⁶ de l'approche CPMD est donné par

$$\mathcal{L}_{CP} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle - E_{KS}(\mathbf{R}, \{\phi_i\}) + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}). \quad (2.37)$$

6. Pour rappel, le lagrangien est la fonction des coordonnées généralisées \mathbf{q} et des vitesses généralisées $\dot{\mathbf{q}}$, telle que $\mathcal{L}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = T(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) - V(\mathbf{q})$, où T est l'énergie cinétique et V l'énergie potentielle.

Le premier terme du lagrangien \mathcal{L}_{CP} est l'énergie cinétique total des ions ; le deuxième terme, T_{fic} , est l'énergie cinétique fictive des orbitales électroniques, donnée par

$$T_{\text{fic}} = \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle \quad (2.38)$$

Le troisième terme représente le potentiel agissant sur les ions (la fonctionnelle KS de la DFT). Le dernier terme assure l'orthonormalité des orbitales ϕ_i à travers les multiplicateurs de Lagrange Λ_{ij} .

Ainsi, contrairement à l'approche BOMD où les orbitales électroniques sont régulièrement recalculées, dans la dynamique CPMD celles-ci évoluent selon une équation qui s'apparente à l'équation de Newton. En conséquence, la structure électronique est optimisée seulement au tout début pour obtenir les orbitales initiales $\{\phi_i\}$, ensuite celles-ci évoluent en même temps que les ions. L'énergie conservée lors d'une dynamique CP est donc :

$$E_{\text{cons}} = \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + E_{\text{KS}}(\mathbf{R}, \{\phi_i\}) \quad (2.39)$$

et les orbitales électroniques peuvent s'éloigner faiblement du minimum de la PES de Born-Oppenheimer, tout en gardant la valeur moyenne sur ledit minimum, pourvu que μ soit bien choisi. En ce qui concerne le contrôle de l'adiabaticité, Pastore et al. [77] ont montré que la dynamique CP consiste en un ensemble d'oscillations d'amplitudes faibles des orbitales ϕ_i , dont les fréquences sont données par :

$$\omega_{ij} = \left(\frac{2(\epsilon_i - \epsilon_j)}{\mu} \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

où ϵ_i et ϵ_j sont respectivement les énergies du i -ème niveau vide et du j -ème niveau occupé de Kohn-Sham.

Par ailleurs, rappelons que l'approximation adiabatique devient caduque dès que les fréquences de transition des électrons deviennent plus petites que les fréquences des mouvements des ions (phonons), voire quand ces fréquences sont comparables. Par conséquent, pour que l'approximation adiabatique soit valide en CPMD, il est nécessaire que la plus faible fréquence ω_e^{min} (voir l'équation (2.41)) d'oscillation des orbitales électroniques soit suffisamment grande par rapport à la fréquence phonique maximale $\omega_{\text{phonon}}^{\text{min}}$ du système.

$$\omega_e^{\text{min}} \propto \left(\frac{E_{\text{gap}}^{\text{KS}}}{\mu} \right)^{1/2} \quad (2.41)$$

où $E_{\text{gap}}^{\text{KS}}$ est le gap $\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}$ de Kohn-Sham du matériau, avec ϵ_{HOMO} le dernier niveau occupé et ϵ_{LUMO} le premier niveau vide. Par conséquent, l'adiabaticité est essentiellement contrôlée par deux paramètres : le gap de KS $E_{\text{gap}}^{\text{KS}}$ et la masse fictive μ . $E_{\text{gap}}^{\text{KS}}$ est une caractéristique du système étudié, ce n'est donc pas une grandeur contrôlable. En revanche, la masse fictive μ est un paramètre modifiable (*paramètre de l'adiabaticité*). Dès lors, varier μ revient à décaler le spectre des oscillations des orbitales, c'est à dire l'ensemble $\{\omega_{ij}\}$ des fréquences. Ainsi, plus le gap du matériau est faible, plus faible doit être la masse fictive de sorte à maintenir les fréquences ω_{ij} suffisamment séparées de celles des phonons.

Toutefois une diminution de μ entraîne également une augmentation de la fréquence maximale ω_e^{\max} des degrés de liberté électroniques en vertu de la relation :

$$\omega_e^{\max} \propto \left(\frac{E_{\text{cut}}}{\mu} \right)^{1/2} \quad (2.42)$$

liant ces deux grandeurs et le *cutoff* E_{cut} (voir section 2.2). Afin que ces degrés de liberté à haute fréquence soient correctement décrits, le pas de temps δt ne doit pas dépasser une certaine valeur δt^{\max} . Or dans la pratique, la plus grande valeur possible de δt est recherchée afin de ne pas ralentir excessivement la dynamique. Donc pour un *cutoff* fixé⁷, réduire la masse fictive reviendrait à diminuer le pas d'intégration et finalement à augmenter le coût informatique pour réaliser la dynamique (voir équation (2.43)).

$$\delta t^{\max} \propto \left(\frac{\mu}{E_{\text{cut}}} \right)^{1/2} \quad (2.43)$$

La dynamique CP n'est en principe pas applicable aux métaux ou à d'autres systèmes à *gap* nul.

2.3.3 Dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT

La dynamique moléculaire, classique et *ab initio*, évolue dans l'ensemble microcanonique NVE, dans lequel les constants sont le nombre de particules N , le volume V et l'énergie totale E . Un autre ensemble également important en physique statistique est l'ensemble canonique NVT dans lequel les constants deviennent le nombre de particules N et la température T . En particulier, les mesures expérimentales sont effectuées à des températures contrôlées et ceci demande des méthodes de contrôle de T afin de pouvoir simuler ce type de conditions thermodynamique. En principe, ce contrôle peut être réalisé en étendant l'équation de Newton (2.33) par adjonction de forces de frottement cinétique capables de reproduire la distribution de Maxwell-Boltzmann (distribution canonique) du système en équilibre thermique à la température T . Ces forces de frottement vont à chaque instant accélérer ou décélérer certains atomes de sorte que la distribution de vitesses soit donnée par la distribution de probabilité (2.44) de Maxwell-Boltzmann.

$$f(v) \propto \exp \left(-\frac{M_I v^2}{2k_B T} \right) \quad (2.44)$$

où M est la masse ionique, k_B la constante de Boltzmann et $f(v)$ représente la densité de probabilité de trouver un ion avec une vitesse v .

Pour ce faire, plusieurs méthodes ont été proposées. La plus populaire est la méthode du thermostat de Nosé-Hoover. L'idée originale a été proposée par S. Nosé [78], puis reformulé par W. Hoover [79]. Cette approche consiste à étendre le système étudié en y introduisant un degré de liberté virtuel noté ξ . Ce degré de liberté évolue ensuite selon une équation semblable à l'équation de Newton. C'est ainsi que le coefficient

7. Dans la pratique la plus petite valeur possible du *cutoff* est recherchée pour minimiser les efforts en temps de calcul.

de la force de frottement dynamique est alors donné par la variation instantanée $\dot{\xi}$ du degré de liberté ξ censé contrôler la vitesse des atomes. Par conséquent, selon son évolution, les ions sont accélérés ou ralentis dans le but de reproduire la distribution canonique. Par ailleurs, la distribution de $\dot{\xi}$ est une gaussienne [79]. Ainsi le thermostat de Nosé-Hoover permet de reproduire correctement la dynamique dans l'ensemble canonique NVT. Tout récemment, une réflexion à laquelle j'ai participé a été menée sur la différence entre le thermostat de Nosé et l'extension proposée par Hoover, qui a donné lieu au thermostat connu comme le thermostat de Nosé-Hoover [80]. Dans cette réflexion on a montré que l'expression originale des équations de Nosé contient déjà tous les éléments contenus dans la dérivation de Hoover. En particulier, l'expression pour le degré de liberté qui exprime l'action du thermostat apparaît tout naturellement lorsque les équations de Nosé sont exprimées par rapport à une évolution temporelle dans la variable temps "réelle" (à noter que l'expression de départ des équations de Nosé est typiquement donnée selon la variable temps "virtuelle"). Dans certains types de systèmes, la dynamique générée par le thermostat de Nosé-Hoover n'est pas ergodique,⁸ et la distribution n'est plus celle d'un ensemble NVT. Cela est le cas, par exemple, dans les systèmes de taille petite (petites molécules) [79, 82]. Pour remédier à cette défaillance du thermostat de Nosé-Hoover, Martyna et al. [82] ont introduit le concept des chaînes de thermostats. Il s'agit d'introduire en série un nombre K de thermostats de Nosé-Hoover, de manière que la température du premier thermostat (l'original) soit imposée par le deuxième thermostat, celle du deuxième par un éventuel troisième thermostat, et ainsi de suite. Cette nouvelle approche résout le problème d'ergodicité rencontré par le thermostat de Nosé-Hoover et produit une distribution canonique pour le système étudié.

Dans toute implémentation, la chaîne de Nosé-Hoover est la plus communément employée. Ainsi, la dynamique des ions est déterminée par l'équation de Newton modifiée dans laquelle le dernier terme représente la force de friction décrite par $\dot{\xi}_1$:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla E_{\text{KS}} - M_I \dot{\xi}_1 \dot{\mathbf{R}}_I. \quad (2.45)$$

Ensuite, l'évolution du degré de liberté ξ_1 du thermostat original devient

$$Q_1^n \ddot{\xi}_1 = \left[\sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - 3Nk_B T \right] - Q_1^n \dot{\xi}_1 \dot{\xi}_2 \quad (2.46)$$

où Q_1^n est la masse fictive associée au degré de liberté ξ_1 . Cette masse est le paramètre qui contrôle le couplage entre le système et le thermostat. Le terme entre crochets correspond à la différence entre l'énergie cinétique totale du système et l'énergie de l'agitation thermique à la température cible T . Le degré de liberté ξ_1 est soumis à son tour à une force de friction donnée par le deuxième degré de liberté ξ_2 du deuxième thermostat, et ainsi de suite.

De manière générale pour les thermostats supplémentaires, l'évolution du degré de liberté ξ_k de masse Q_k^n associé au k -ème thermostat est donnée par :

$$Q_k^n \ddot{\xi}_k = \left[Q_{k-1}^n \dot{\xi}_{k-1}^2 - k_B T \right] - Q_k^n \dot{\xi}_k \dot{\xi}_{k+1} (1 - \delta_{kK}). \quad (2.47)$$

8. Un système est dit ergodique quand la moyenne temporelle (sur des temps infiniment longs) est égale à la moyenne d'ensemble [81].

Dans la pratique, le couplage entre le thermostat et le système est contrôlé en fixant la fréquence ω_n du thermostat. Cette fréquence correspond à la fréquence typique des vibrations du système. La masse du thermostat original et celle des thermostats supplémentaires sont liées à la fréquence ω_n par

$$\begin{aligned} Q_1^n &= \frac{3Nk_B T}{\omega_n^2} \\ Q_k^n &= \frac{k_B T}{\omega_n^2} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Par ailleurs, comme mentionné en 2.3.2, la dynamique CP peut être sujette à une perte d'adiabaticité. Ainsi, Blöchl et Parrinello [83] ont proposé d'introduire un thermostat du type Nosé-Hoover pour contrôler aussi la dynamique fictive des orbitales électroniques. De la même manière que pour les ions, une chaîne de thermostats de Nosé-Hoover est établie en introduisant L degrés de liberté $\{\eta_l\}_{l=1,\dots,L}$ de masse $\{Q_l^e\}_{l=1,\dots,L}$. La nouvelle dynamique des orbitales électroniques évolue selon les équations du mouvement :

$$\mu \ddot{\phi}_i = -H_e^{\text{KS}} \phi_i + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \phi_j - \dot{\eta}_1 \dot{\phi}_i \quad (2.49)$$

tandis que l'évolution de η_1 est gouvernée par :

$$Q_1^e \ddot{\eta}_1 = \left[\sum_i \mu \langle \phi_i | \phi_j \rangle - T_e^0 \right] - Q_1^e \dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2 \quad (2.50)$$

où T_e^0 est l'énergie cinétique fictive ciblée. Les orbitales électroniques évoluent pour se maintenir en moyenne autour de cette énergie. Sa valeur est fixée de manière à fournir suffisamment d'énergie aux orbitales électroniques pour pouvoir suivre adiabatiquement le mouvement des ions. Ainsi, si la valeur de T_e^0 est trop faible, alors le thermostat empêchera les électrons de suivre adiabatiquement les ions, tandis que si cette valeur est trop grande, le surplus d'énergie peut entraver l'adiabaticité puisque cela incitera les électrons à s'éloigner du minimum de la PES de Born-Oppenheimer. Ainsi, Blöchl et Parrinello [83] ont défini une règle T_e^{ad} pour fixer la valeur de T_e^0 :

$$T_e^{\text{ad}} = 2k_B T \frac{\mu}{M} \sum_i \langle \phi_i | \frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.51)$$

où M peut-être prise comme la masse effective des ions. Les degrés de liberté supplémentaires, c'est-à-dire les η_l (avec $l = 2, \dots, L$) suivent l'équation :

$$Q_l^e \ddot{\eta}_l = \left[Q_{l-1}^e \dot{\eta}_{l-1}^2 - \frac{1}{\beta_e} \right] - Q_l^e \dot{\eta}_l \dot{\eta}_{l+1} \quad (2.52)$$

dans laquelle β_e , la température inverse⁹ est liée à T_e^0 et au nombre $N_e/2$ des orbitales occupées par $1/\beta_e = 2T_e^0/N_e$. Les deux principaux paramètres contrôlant le thermostat sur les orbitales électroniques sont donc T_e^0 et la fréquence ω_e du thermostat. Afin que ce thermostat n'interfère point avec le mouvement des ions, selon

9. En physique statistique, la température inverse β est liée à la température par $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

le principe adiabatique, la fréquence ω_e doit être suffisamment grande devant la fréquence maximale des phonons dans le système ionique.

Les masses Q_l^e sont liées à ω_e par

$$\begin{aligned} Q_1^e &= \frac{2T_e^0}{\omega_e^2} \\ Q_l^e &= \frac{1}{\beta_e \omega_e^2} \text{ avec } l = 2, \dots, L. \end{aligned} \quad (2.53)$$

Dans un système dont la dynamique est contrôlée d'une part au moyen d'une chaîne de thermostats de Nosé-Hoover sur les ions, et d'autre part par un thermostat de ce type sur les orbitales électroniques, l'énergie conservée est définie par

$$\begin{aligned} E_{\text{cons}} &= \sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \langle \Psi_0 | H_e^{\text{KS}} | \Psi_0 \rangle \\ &+ \sum_{l=1}^L \frac{1}{2} Q_l^e \dot{\eta}_l^2 + \sum_{l=2}^L \frac{\eta_l}{\beta_e} + 2T_e^0 \eta_1 + \sum_{k=1}^K \frac{1}{2} Q_k^n \dot{\xi}_k^2 + \sum_{k=2}^K k_B T \xi_k + g k_B T \xi_1. \end{aligned} \quad (2.54)$$

2.3.4 Forces de dispersion en AIMD

En dynamique moléculaire *ab initio*, les forces agissant sur le système ionique sont déterminées (en général) dans le cadre de la DFT. Cependant, bien que la DFT dans sa formulation théorique prenne en compte toutes les interactions contribuant à produire la densité électronique de l'état fondamental, sa mise en pratique nécessite un certain nombre d'approximations. Ces approximations sont liées à la partie d'échange-corrélation (soit dans le cas de fonctionnelles locales (LDA), soit dans le cas de fonctionnelles semilocales (GGA)) qui ne prend pas en compte les effets à longue distance tels que les forces de van der Waals (vdW). En particulier les interactions d'origine dispersive ou interactions de London, qui sont des interactions attractives entre des atomes ou molécules qui ne relèvent pas de liaisons chimiques ou liaisons hydrogène. Ces interactions se produisent du fait des corrélations à longue distance entre les densités électroniques de ces atomes ou molécules. L'énergie des interactions de dispersion E_{dis} entre deux atomes séparés d'une distance R est donnée en première approximation par :

$$E_{\text{dis}}(R) = -\frac{C_6}{R^6} \quad (2.55)$$

où C_6 est le coefficient dépendant de la polarisabilité des deux atomes ou molécules.

Par ailleurs, dans les semiconducteurs organiques, la cohésion des empilements de polymères conjugués est assurée en grande partie par des forces de vdW. La prise en compte des effets de dispersion est donc nécessaire pour décrire correctement la structure de ces semiconducteurs et également la diffusion de l'exciton comme nous le verrons dans les prochains chapitres.

Des approches variées ont été développées pour inclure les interactions de dispersion soit (i) en l'ajoutant explicitement dans la fonctionnelle de la densité, ou (ii) en adjoignant des interactions de paires du type de l'équation (2.55) au potentiel produit par la DFT entre les atomes. Dans la première catégorie, on trouve

le vdW-DF (van der Waals Density Functional) [84], une méthode dans laquelle les forces de vdW sont prises en compte en utilisant des fonctionnelles non-locales. Cette approche reproduit le bon comportement asymptotique et a l'avantage par rapport aux méthodes de la seconde catégorie d'être complètement construite à partir des premiers principes. Elle a aussi l'avantage de produire une densité électronique prenant en compte la présence des interactions de dispersion. Toutefois cette méthode est considérablement coûteuse en temps de calcul. Dans les approches de la seconde catégorie il s'agit, grosso modo, de déterminer le coefficient C_6 . L'idée est de traiter uniquement les effets à longue et moyenne distances par le terme (2.55), en laissant les corrélations électroniques à courtes distances au soin de la DFT. A cet effet, l'énergie de dispersion, donnée par l'équation (2.55), doit être effective seulement à longue et moyenne distance (dans les régions à faible recouvrement des orbitales), et s'annuler rapidement à courte distance où les effets d'échange sont plus importants et déjà décrites par la fonctionnelle GGA choisie. Or l'expression 2.55 diverge rapidement à courtes distances. C'est pourquoi l'expression (2.55) est modifiée en y incluant une fonction d'amortissement $f_{d,6}(R)$:

$$E_{\text{dis}}(R) = -\frac{C_6}{R^6} f_{d,6}(R). \quad (2.56)$$

Cette fonction doit tendre vers 1 à grande distance afin que $E_{\text{dis}}(R)$ reproduise le bon comportement asymptotique, tandis qu'elle doit rapidement s'annuler pour empêcher la divergence du terme en R^{-6} et éviter le double comptage de GGA et vdW. A cette fin, la fonction d'amortissement contient un rayon de coupure R_{cut} tel que l'intensité des interactions de dispersion s'annule rapidement quand $R < R_{\text{cut}}$. L'énergie totale est alors donnée par

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (2.57)$$

où E_{DFT} est l'énergie totale de la DFT et E_{disp} est l'énergie totale de dispersion. Dans ce travail, pour prendre en compte les forces de vdW, nous avons recours à une approche de la seconde catégorie : la DFT-D. Plusieurs versions de cette approche existent, et nous avons utilisé la dernière version de cette approche, la DFT-D3 de Grimme et al.[85]. L'énergie de dispersion de la DFT-D3 est donnée par :

$$E_{\text{disp}} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (2.58)$$

Le terme $E^{(2)}$ représente l'énergie totale des interactions de dispersion entre les paires d'atomes IJ distantes de R_{IJ} (I et $J = 1, \dots, N_{\text{at}}$, avec N_{at} le nombre d'atomes), et est donné par

$$E^{(2)} = -\sum_{I,J} \left[s_6 \frac{C_6^{IJ}}{R_{IJ}^6} f_{d,6}(R_{IJ}) + s_8 \frac{C_8^{IJ}}{R_{IJ}^8} f_{d,8}(R_{IJ}) \right], \quad (2.59)$$

où les C_n^{IJ} (avec $n=6,8$) sont les coefficients de dispersion. Les coefficients C_6^{IJ} ont déjà été calculés en TDDFT¹⁰ (pour *Time Dependent Density Functional Theory*) à partir des polarisabilités des atomes I et J et sont disponibles pour les 94 premiers

10. La TDDFT et une extension de la DFT aux systèmes évoluant dans un potentiel dépendant du temps [86].

éléments de la table périodique. Quant aux coefficients C_8^{IJ} , ils sont déterminés à partir des coefficients C_6^{IJ} (voir l'article de Grimme et al. [85]). s_n ($n=6,8$) est le facteur d'échelle associé à l'ordre n de la dispersion. Puisque la portée des interactions décrites par la DFT dépend de la fonctionnelle utilisée, les facteurs s_n ont été introduits pour ajuster l'énergie de dispersion à la fonctionnelle employée. Ce facteur ne dépend alors que du choix de la fonctionnelle de la densité. Dans la DFT-D3 le facteur d'échelle s_6 est fixé à 1. Cela est justifié par le fait qu'à longue distance la dispersion n'est pas affectée par le choix de la fonctionnelle, autrement dit le terme d'ordre 6 de l'énergie de dispersion ne doit pas être modifié à ces distances. En revanche, le terme d'ordre 8 est plus important à moyennes distances, et peut donc de ce fait interférer avec la fonctionnelle DFT, d'où le maintien du facteur S_8 déterminé empiriquement. La fonction d'amortissement choisie pour la D3 est

$$f_{d,n}(R_{IJ}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{R_{IJ}}{s_{r,n} R_{\text{cut}}^{IJ}} \right)^{-\alpha_n}} \quad (2.60)$$

où R_{cut}^{IJ} est le rayon de coupure de la paire d'atome IJ . Ce rayon a également été déterminé pour toutes les paires d'atomes possibles avec les 94 premiers éléments du tableau périodique[85]. $s_{r,n}$ est le facteur d'échelle dépendant de l'ordre n ($n=6,8$). Ce facteur ajuste le rayon de coupure selon la fonctionnelle utilisée. $s_{r,8} = 1$ et $s_{r,6}$ est ajusté empiriquement. α_n est appelé *steepness* (inclinaison en français). La valeur de α_6 est fixée à 14 de sorte que la correction en dispersion soit plus petite que 1 % du maximum de l'énergie totale de la dispersion. En outre α_8 est fixé à partir de α_6 par la relation : $\alpha_8 = \alpha_6 + 2 = 16$.

Le terme d'interaction à 3-corps $E^{(3)}$ introduit dans la DFT-D3 est particulièrement important pour les solides organiques (les polymères conjugués par exemple) de plus de dix atomes [87]. Il s'écrit :

$$E^{(3)} = - \sum_{IJK} f_{d,(3)}(\bar{R}_{IJK}) E^{IJK} \quad (2.61)$$

$f_{d,(3)}$ est la fonction d'amortissement définie par l'équation (2.60) dans laquelle la moyenne géométrique des distances entre les trois atomes (\bar{R}_{IJK}) est utilisée. La valeur du *steepness* $\alpha^{(3)}$ est fixée à 16 tandis que le facteur d'échelle $s_r^{(3)}$ est pris égal à $4/3$, et

$$E^{IJK} = \frac{C_9^{IJK} (3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k + 1)}{(R_{IJ} R_{JK} R_{IK})^3} \quad (2.62)$$

Les angles θ_i , θ_j et θ_k , et les distances sont tels que schématisés sur la figure 2.2. Quant au coefficient de dispersion C_9^{ABC} , il est déterminé à partir des coefficients C_6^{IJ} comme suit :

$$C_9^{ABC} \approx - \sqrt{C_6^{IJ} C_6^{IK} C_6^{KJ}}. \quad (2.63)$$

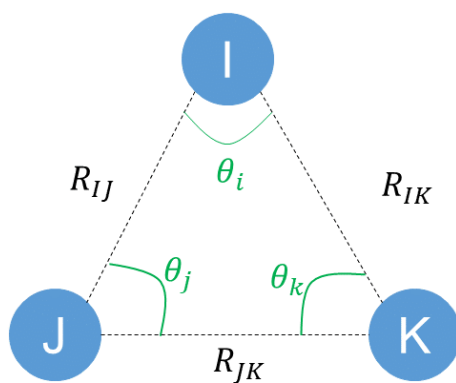


FIGURE 2.2 – Triplet d'atomes IJK en interaction à 3-corps

Chapitre 3

La diffusion de l'exciton dans des matériaux organiques

Sommaire

3.1	Restricted Open-Shell Kohn-Sham (ROKS)	39
3.2	Méthode de calcul du coefficient de diffusion	41
3.3	Méthode de calcul du temps de vie radiatif de l'exciton	44
3.4	Validation dans le cas du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) cristallin	47
3.4.1	Présentation	47
3.4.2	Conditions générales de simulation	48
3.4.3	L'exciton dans le penta(3-methylthiophène) (Penta3MT)	50
3.4.4	La diffusion de l'exciton dans le poly(3-methylthiophène) (P3MT)	52
3.4.5	Diffusion de l'exciton dans le P3HT	58
3.4.6	Conclusion sur le calcul du coefficient de diffusion de l'exciton	60
3.4.7	Temps de vie radiatif et longueur de diffusion de l'exciton dans le polymère P3HT	61
3.4.8	Conclusion sur la validation de la méthode dans le P3HT	63
3.5	Application à un cristal de molécules : le cas de l'O-IDTBR	64
3.5.1	Généralités sur le O-IDTBR	64
3.5.2	Localisation de l'exciton dans une molécule O-IDTBR	66
3.5.3	Diffusion de l'exciton dans l'O-IDTBR cristallin	68
3.5.4	Temps de vie radiatif de l'O-IDTBR cristallin	72
3.5.5	Conclusion	75
3.6	Conclusion générale	75

Ce chapitre est consacré à la principale partie de ma thèse portant sur le phénomène de diffusion de l'exciton, qui est au cœur du fonctionnement des dispositifs photovoltaïques organiques (OPV). Plus précisément, elle vise à élaborer une méthode pour déterminer la longueur de diffusion de l'exciton dans les semiconducteurs organiques constituant ces dits dispositifs. Une description complète de la dynamique de l'exciton nécessite de prendre en compte à la fois le mouvement de ce dernier, et les phénomènes de recombinaison auxquels il est sujet. Une telle étude est impossible dans le cadre de la dynamique moléculaire adiabatique. En effet, celle-ci

concerne une seule PES, tandis que pour décrire les phénomènes de recombinaison, la dynamique moléculaire doit impliquer deux surfaces d’énergies potentielles (au minimum), i.e. c’est une dynamique non-adiabatique. Les méthodes de simulation de dynamique moléculaire non-adiabatique requièrent des efforts calculatoires considérables. Dans ce travail, une méthode est proposée pour évaluer en deux temps la longueur de diffusion L de l’exciton, et cela tout en conservant des temps de calcul raisonnables. L’approche consiste d’une part à évaluer le coefficient de diffusion \mathcal{D} de l’exciton, et d’autre part à déterminer son temps de vie radiatif τ .

Dans ce chapitre, les deux méthodes développées pour le calcul de D et τ sont présentées en détail. Puis leur validation dans le cas du polymère poly(3-hexylthiophène) (P3HT) est détaillée. Enfin, l’application de la méthodologie aux molécules O-IDTBR est présentée.

3.1 Restricted Open-Shell Kohn-Sham (ROKS)

La dynamique moléculaire *ab initio*, basée sur le calcul de la structure électronique pour décrire les forces interatomiques, offre la possibilité de déterminer des propriétés électroniques tout au long de la trajectoire des atomes. Cependant, pour ce qui est du comportement des excitons qui sont des propriétés de l’état excité, l’AIMD ordinaire utilise la DFT qui, dans sa formulation originale, ne permet de décrire que l’état fondamental. Néanmoins, on peut recourir à une extension de la DFT permettant d’effectuer une dynamique sur la PES de l’état excité, en particulier l’état excité singulet S_1 . Plusieurs méthodes existent pour décrire l’état excité singulet. Cependant la plupart de ces approches sont coûteuses en temps de calcul. C’est le cas par exemple de la méthode *Time-dependent density-functional theory* (TDDFT), qui est une extension de la DFT aux systèmes évoluant dans un potentiel dépendant du temps [86]. Les orbitales de la TDDFT, qui sont des combinaisons des orbitales de KS, incluent un nombre important d’orbitales vacantes, ce qui comporte un effort de calcul non négligeable. Cela motive la recherche de méthodes alternatives permettant de décrire la dynamique dans l’état excité sans devoir inclure un nombre excessif d’états électroniques supplémentaires comparés à la description de l’état fondamental. C’est le cas du formalisme *Restricted Open-Shell Kohn-Sham* (ROKS) développé par Frank et al. [88] pour traiter l’état excité singulet S_1 . Ce formalisme traite principalement les excitations HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) - LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dans un système initialement à couche électronique fermée, i.e. un système à n_b orbitales occupées par $2n_b$ électrons. Ainsi, ROKS ne considère qu’un seul état (orbitale) de plus par rapport au système de KS, avec une réduction considérable du coût en temps de calcul. L’excitation HOMO-LUMO d’un électron conduit à un système à couche ouverte composé par $n_b + 1$ orbitales occupées. Les deux dernières orbitales occupées (b la plus haute en énergie, et a , l’autre) (Fig. 3.1a) ne contenant qu’un seul électron chacun sont appelées des SOMOs (pour *Singly Occupied Molecular Orbitals*). Du point de vue de la topologie du spin électronique, quatre configurations peuvent être associées à cette excitation (voir figure 3.1a).

Les électrons occupant les SOMO peuvent avoir des spins antiparallèles, et dans ce cas le système électronique est dit dans un état mixte m ($m = m_1, m_2$) (Fig. 3.1a). À l’inverse, ils peuvent porter également des spins alignés parallèlement l’un par rapport à l’autre ; cela correspond à l’état triplet t ($t = t_1, t_2$) (Fig. 3.1a). Les

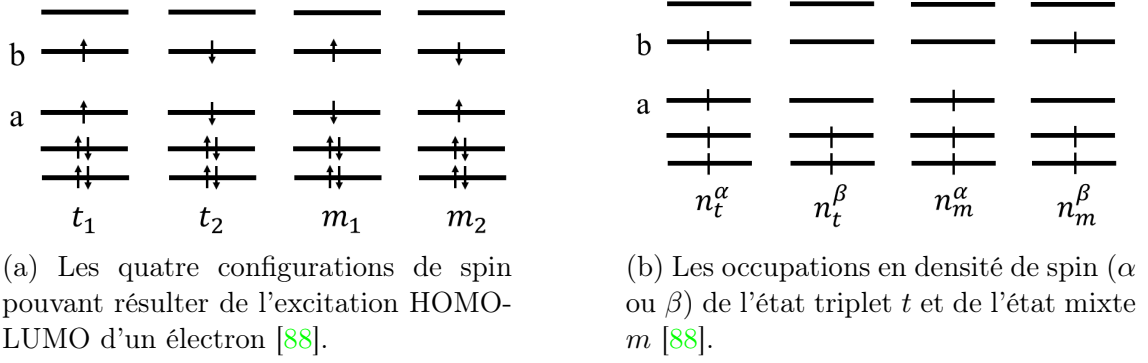


FIGURE 3.1 – Paires électron-trou et spins.

états m_1 et m_2 sont qualifiés de mixtes du fait qu'ils ne sont pas des états propres de l'opérateur \hat{S}^2 . En effet, ces états sont une superposition de l'état singulet S_1 et d'un troisième état triplet t_3 . Par ailleurs, l'état excité S_1 se définit à partir des états m_1 et m_2 par

$$|S_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m_1\rangle + |m_2\rangle) \quad (3.1)$$

de même que l'état triplet t_3 qui se définit également par

$$|t_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m_1\rangle - |m_2\rangle). \quad (3.2)$$

Par conséquent, les états triplets t ($t = t_1, t_2$) peuvent être construits en fixant adéquatement le nombre d'occupation de spin des états a et b dans le cadre de la *Local Spin Density Functional Theory* (LS-DFT)¹. En revanche, l'état singulet S_1 est une superposition des états mixtes, autrement dit une excitation équiprobable de l'électron de spin α ($\alpha = \uparrow$) ou de spin β ($\beta = \downarrow$). En raison de cela, S_1 ne peut pas être traité dans le cadre standard de la LS-DFT. L'approche alternative proposée dans ROKS consiste à construire les orbitales de l'état excité singulet S_1 à partir de l'état triplet t ($t = t_1, t_2$) et de l'état mixte m . Pour ce faire, l'énergie totale électronique dans S_1 est exprimée comme (voir références [88] pour plus de détails) :

$$E_{S_1}^{\text{ROKS}}[\{\phi_i\}] = 2E_m^{\text{KS}}[\{\phi_i\}] - E_t^{\text{KS}}[\{\phi_i\}] \quad (3.3)$$

où $E_{S_1}^{\text{ROKS}}$ est l'énergie totale de S_1 selon la formulation ROKS. On cherche alors l'ensemble des orbitales $\{\phi_i\}$ qui minimisent cette fonctionnelle de l'énergie qui remplace la fonctionnelle KS ordinaire. E_m^{KS} est l'énergie de Kohn-Sham de l'état m donnée par

$$E_m^{\text{KS}}[\{\phi_i\}] = T_s[\{\phi_i\}] + E_H[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{\text{xc}}[n_m^\alpha, n_m^\beta] \quad (3.4)$$

et E_t^{KS} est celle de l'état triplet t donnée par

$$E_t^{\text{KS}}[\{\phi_i\}] = T_s[\{\phi_i\}] + E_H[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{\text{xc}}[n_t^\alpha, n_t^\beta]. \quad (3.5)$$

On remarque que l'énergie E_m^{KS} ne diffère de E_t^{KS} que par le terme d'échange et de corrélation E_{xc} qui est fonction de la densité de spin dans l'état considéré. Bien que

1. Voir annexe B

la densité totale soit conservée entre les deux états, les densités de spins diffèrent. La densité totale est donnée par

$$n(\mathbf{r}) = n_m^\alpha(\mathbf{r}) + n_m^\beta(\mathbf{r}) = n_t^\alpha(\mathbf{r}) + n_t^\beta(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

où $n_i^\alpha(\mathbf{r})$ et $n_i^\beta(\mathbf{r})$ sont respectivement les densités locales de spin α et de spin β dans l’état i (avec $i = t, m$). Au final, les orbitales $\{\phi_i\}$ sont optimisées en résolvant de manière auto-cohérente l’équation suivante

$$H_{e,i}^{\text{ROKS}} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{n+1} [\epsilon_{ij} \phi_j + \Theta_{ij} (\epsilon_{ji}^* - \epsilon_{ij})], \quad (3.7)$$

où $H_{e,i}^{\text{ROKS}}$ est le hamiltonien ROKS correspondant à l’orbitale ϕ_i (voir annexe A). Ainsi, à l’inverse du système de Kohn-Sham où le même hamiltonien est utilisé pour calculer les orbitales et leurs valeurs propres, dans le cas de ROKS, le hamiltonien $H_{e,i}^{\text{ROKS}}$ n’est en principe pas identique pour l’ensemble des orbitales $\{\phi_i\}$. En conséquence, les multiplicateurs de Lagrange $\epsilon_{i,j}$ ne peuvent s’interpréter telles des "pseudo" énergies propres à l’image des énergies de Kohn-Sham. Ces multiplicateurs assurent simplement l’orthonormalité des orbitales $\{\phi_i\}$. Par ailleurs pour assurer une énergie minimale correcte pour $E_{S_1}^{\text{ROKS}}$, les $\epsilon_{i,j}$ doivent être hermitiens (i.e. $\epsilon_{i,j} = \epsilon_{j,i}^*$ ²). Cette condition est renforcée en introduisant de nouveaux multiplicateurs de Lagrange $\{\Theta_{ij}\}$ (Grimm et al. [89]). Plus précisément, on a $\{\Theta_{ij} = 1/2\}$ pour toutes les orbitales doublement occupées avec $\Theta_{ib} = -1/2$ et $\Theta_{ia} = 1/2$ pour éviter les solutions non-physiques rencontrées dans les systèmes où la transition électronique se produit entre deux états de même symétrie spatiale (par exemple, la transition $\pi - \pi^*$ ³), ce qui est une situation fréquemment rencontrée dans les semi-conducteurs organiques qui sont des systèmes π -conjugués. Ces solutions conduisent à des SOMO qui ne respectent pas forcément la symétrie de la molécule [89], tout comme les orbitales KS ne sont pas toujours des orbitales moléculaires. A cela s’adjoint une énergie de S_1 anormalement basse et trop proche de l’énergie de l’état triplet t .

L’approche ROKS offre, en résumé, un traitement suffisamment précis du premier état excité tout en assurant un coût raisonnable en temps de calcul. Par ailleurs, Kowalczyk et al. [90] ont calculé les énergies de transition et le *Stokes shift* dans des matériaux organiques, et trouvé que la méthode ROKS prédit ces quantités avec une précision similaire à la TDDFT.

Ainsi pour modéliser l’état excité singulet S_1 , l’AIMD basée sur ROKS a été utilisée dans le cadre cette thèse.

3.2 Méthode de calcul du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion D est un paramètre caractéristique de la dynamique de l’exciton qui quantifie la rapidité avec laquelle ce dernier diffuse dans un milieu donné. Afin d’évaluer D , il faut disposer d’une méthode permettant de suivre la trajectoire décrite par l’exciton le long de la dynamique des ions, l’électron et le trou de l’exciton étant décrits respectivement par SOMO_e (la SOMO la plus haute

2. $\epsilon_{j,i}^*$ est la transposée conjuguée de $\epsilon_{j,i}$

3. Le symbole * dans π^* indique que ce dernier est une orbitale antiliante.

en énergie) et SOMO_h (la SOMO la plus basse en énergie). Cependant, comme mentionné dans la section 2.2, les orbitales électroniques sont systématiquement des fonctions périodiques et généralement délocalisées. Par conséquent, la notion de trajectoire de l’exciton y est mal définie. Nous pouvons dans ce cas changer de représentation (en analyse a posteriori ou *post process*) en passant des fonctions délocalisées périodiques $\phi_{n,\mathbf{k}}$ (ou $|\phi_{n,\mathbf{k}}\rangle$) aux fonctions de Wannier [91] $|\mathbf{R}n\rangle$ qui sont des localisées. La fonction de Wannier $|\mathbf{R}n\rangle$ est obtenue par transformation unitaire des fonctions de base de type KS $|\phi_{n,\mathbf{k}}\rangle$ définie comme suit :

$$|\mathbf{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\phi_{n,\mathbf{k}}\rangle \quad (3.8)$$

où \mathbf{R} est un vecteur du réseau direct, V est le volume de la maille unitaire et \mathbf{k} est un vecteur de la zone de Brillouin (BZ). Il est à noter que la fonction de Wannier est une fonction fortement arbitraire. En l’occurrence, lorsque la fonction de Bloch est multipliée par un facteur de phase arbitraire telle que

$$|u_{n,\mathbf{k}}\rangle \rightarrow e^{i\alpha_n(\mathbf{k})} |u_{n,\mathbf{k}}\rangle \quad (3.9)$$

où $|u_{n,\mathbf{k}}\rangle$ est la partie périodique de la fonctions de Bloch $|\phi_{n,\mathbf{k}}\rangle$ et $\alpha_n(\mathbf{k})$ une fonction quelconque de \mathbf{k} , la physique du système reste intacte. A l’inverse, la forme de la fonction de Wannier change en fonction des bases choisies. C’est ainsi que Marzari et Vanderbilt [92] ont proposé un critère pour définir les fonctions de Wannier de manière unique, consistant à choisir la phase qui minimise la dispersion totale des fonctions de Wannier, ou *spread* en anglais, qui est définie par

$$\Omega = \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - \bar{\mathbf{r}}_n^2] \quad (3.10)$$

où $\langle r^2 \rangle_n = \langle \mathbf{R}n | r^2 | \mathbf{R}n \rangle$. $\bar{\mathbf{r}}_n = \langle \mathbf{r} \rangle_n$ est le barycentre de la fonction de Wannier, aussi appelé centre de la fonction de Wannier (ou WFC pour *Wannier Function Center*). La fonction de Wannier est appelée *Maximally Localised Wannier Function* (MLWF) en anglais [92, 93, 94, 95, 96]. Dans le cadre de cette thèse, cette représentation par MLWFs et WFC est adoptée pour la description de l’électron et le trou. En pratique, dans la version 4.3 du code CPMD et pour les calculs effectués dans le cadre de cette thèse, les fonctions de Wannier [97] sont déterminées de manière itérative par transformation unitaire des orbitales de Kohn-Sham (ou de ROKS) occupées, y compris les orbitales entièrement et partiellement occupées. Initialement, la n -ième orbitale de Wannier correspond à la n -ième orbitale de Kohn-Sham. Pour identifier les centres de Wannier de l’électron et du trou, nous nous basons sur les critères suivants :

- Les orbitales de Wannier associées aux électrons de liaison sont beaucoup plus localisées (faible étalement).
- En revanche, l’électron et le trou de l’exciton (comme c’est souvent le cas dans les systèmes π -conjugués) sont délocalisés (grand étalement).

Pour l’identification du trou, une hypothèse supplémentaire est faite : le trou correspond à l’orbitale (en tenant compte du spin) à partir de laquelle l’électron est excité vers la LUMO. Nous supposons alors qu’après l’excitation, l’orbitale HOMO reste contrainte en spin. Sous cette hypothèse, le trou et l’électron restant dans la SOMO de plus basse énergie partagent la même distribution spatiale et peuvent

donc être représentés par le même centre de Wannier. Pour illustrer la procédure d’identification de l’électron et du trou de l’exciton, considérons le cas de l’oligomère penta(3-méthylthiophène), qui sera étudié dans la section 3.4. Cette molécule est présentée sur la figure 3.2, avec ses centres de Wannier calculés pour l’état excité. Dans l’état fondamental, ce système est composé de 76 états électroniques occupés. Ainsi, à l’état excité, 77 centres de Wannier sont attendus pour ce système. Dans

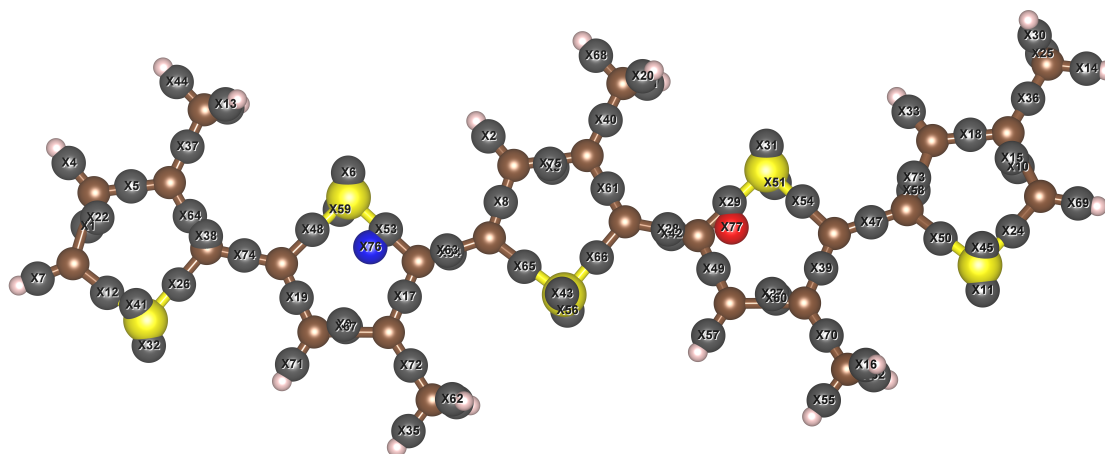


FIGURE 3.2 – Oligomère penta(3MT) avec ses centres de Wannier (WFC). Les atomes de soufre sont représentés en jaune, les atomes de carbone en marron et les atomes d’hydrogène en beige. Les WFC sont représentés en noir, ceux de l’électron et du trou étant respectivement représentés en rouge et en bleu.

cet exemple, nous obtenons un étalement des MLWFs beaucoup plus faible (entre 1,5 Å et 3,4 Å) pour les WFC des liaisons (correspondant aux 75 premiers WFC donnés par le code CPMD), tandis que pour les deux derniers (le 76^e et le 77^e), qui ne sont associés à aucune liaison (voir Fig. 3.2), les étalements sont beaucoup plus grands, autour de 6,8 Å chacun. Le tableau détaillant les différents WFC et leurs étalements respectifs est présenté en annexe C. Ces résultats répondent donc aux critères établis pour identifier l’électron et le trou. Nous en concluons que cette paires de WFC correspondent à l’électron et au trou. Pour distinguer l’électron du trou, nous comparons les orbitales de Wannier de ces deux niveaux aux SOMO. Il en ressort que la dernière orbitale de Wannier fournie par le code CPMD est identique à la SOMO de l’électron ($SOMO_e$), et que l’avant-dernière orbitale de Wannier correspond à la SOMO du trou ($SOMO_h$). La figure 3.3 illustre et renforce cette affirmation. Cela confirme l’identification de l’électron et du trou à partir des deux

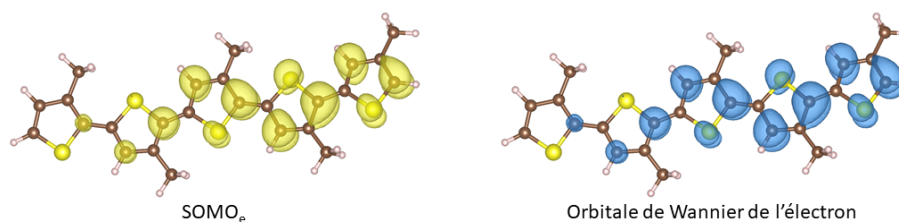


FIGURE 3.3 – Représentation de l’orbitale $SOMO_e$ en jaune (isosurface de 0,002) et de l’orbitale de Wannier en bleu (isosurface de 0,008).

dernières WFC issues du code CPMD. Cette approche pour identifier les centres

de Wannier de l’électron et du trou dans le code CPMD et dans le cadre du formalisme ROKS, n’est pas nouvelle; elle a déjà été adoptée dans d’autres travaux [64, 98]. Toutefois, notons que les fonctions de Wannier construites de cette manière ne peuvent pas être utilisées pour représenter de manière exacte des quantités physiques telles que la densité de spin ou la densité de charge autocohérente. Ces quantités peuvent seulement être représentées avec les orbitales de Kohn-Sham et les nombres d’occupation obtenus par CPMD. Le recours aux WFC pour localiser l’exciton s’inspire plus spécifiquement des travaux de Schwermann et al. [64] qui ont utilisé cet algorithme pour calculer l’énergie libre du transfert de l’exciton. Dans le cadre de la présente méthode, la trajectoire de l’exciton est exploitée en calculant le déplacement quadratique moyen (ou MSD pour *Mean Square Displacement*) du centre de masse des WFC de l’électron et du trou en fonction du temps t :

$$\text{MSD}(m\Delta t) = \frac{1}{N - m} \sum_{k=0}^{N-m-1} |\mathbf{r}_e((k + m)\Delta t) - \mathbf{r}_e(k\Delta t)|^2. \quad (3.11)$$

où \mathbf{r}_e est la position de l’exciton (\mathbf{r}_e a la même dimension que la diffusion), N est le nombre total d’intervalles de temps Δt de la trajectoire simulée (qui a donc une durée totale de $N\Delta t$). Dans cette formulation, le MSD est calculé de $t = 0$ à $t = m\Delta t$, avec $m < N$. Au plus m est petit, au plus le MSD résulte de la moyenne d’un grand nombre de points. Le coefficient de diffusion \mathcal{D} se déduit du coefficient directeur du MSD(t) tel qu’indiqué par la relation :

$$\text{MSD}(t) = 2 n_d \mathcal{D} t. \quad (3.12)$$

où n_d est la dimension de la diffusion.

3.3 Méthode de calcul du temps de vie radiatif de l’exciton

L’absorption d’un photon dans un semiconducteur organique (polymère ou molécule) induit une transition de l’état fondamental S_0 vers le premier état excité S_1 , ce qui entraîne la création d’un exciton. Dans ce type de processus, la molécule excitée finit par relaxer vers l’état fondamental S_0 au bout d’un certain temps τ , ou autrement dit l’exciton se recombine. Cette relaxation peut survenir selon deux mécanismes de recombinaison : radiative, avec émission d’un photon (transition (1) sur la figure 3.4b), ou non-radiative⁴, avec émission d’un phonon (transition (2) sur la figure 3.4b). La recombinaison de l’exciton est une compétition entre ces deux alternatives. Ainsi, pour évaluer correctement le temps de vie de l’exciton, les deux processus doivent être pris en compte. Comme mentionné en préambule du présent chapitre, les processus de recombinaison sont des effets non-adiabatiques dont le traitement nécessite de deux PES : la PES de S_0 et celle de S_1 . En principe, il faudrait donc décrire ces deux PES et les interactions aboutissant aux transitions entre S_1 et S_0 . Dans la pratique, on peut évaluer indépendamment les temps de vie radiative et non-radiative. Dans le cas de la recombinaison non-radiative, la recombinaison de l’exciton est fortement dépendante de la dynamique des ions et de la

4. Des émissions non-radiatives peuvent également se produire avec transfert d’énergie vers une autre entité, identique à celle qui était excitée ou différente, telle qu’un défaut ou une impureté.

position du système sur la PES de S_1 . En effet, puisque l’énergie et la quantité de mouvement doivent être conservées pendant la transition non-adiabatique, la recombinaison non-radiative est plus probable dans les régions où la PES de S_1 et celle de S_0 deviennent suffisamment proches : un écart en énergie entre S_1 et S_0 de quelques $k_B T$ peut donner lieu à une transition accessible par agitation thermique (transition (2) sur la figure 3.4b). Cette évolution dynamique du système de S_1 vers S_0 sans émission de photon peut être décrite par la méthode du saut de surface (*Surface Hopping* (SH) en anglais) [99, 100, 101, 102] qui consiste à effectuer une dynamique moléculaire non-adiabatique entre deux PES. Cependant, cette méthode est adaptée à des processus non-radiatifs ultra-rapides, c’est-à-dire dans la gamme de temps que l’on peut simuler d’autant que cette dynamique moléculaire gérant les deux PES est encore plus coûteuse en temps de calcul qu’une AIMD ordinaire avec une seule PES (S_0 ou S_1). Après quelques essais qui nous ont permis d’estimer effectivement que seuls des temps très courts seraient accessibles, nous nous sommes focalisé sur le calcul de la contribution radiative. Un argument supplémentaire est que les temps de vie typiques des excitons dans les semiconducteurs organiques, définie par l’équation (3.13), sont supérieurs à 200 ps, ce qui confirme que la contribution non-radiative ne pourrait pas être de quelques ps et qu’elle est donc inaccessible par cette approche.

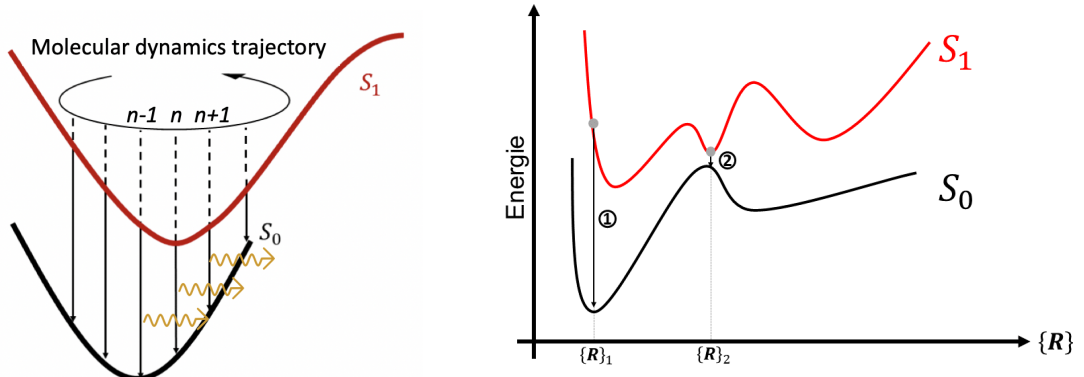
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (3.13)$$

où τ_{nr} est le temps de vie non-radiatif de l’exciton.

Les méthodes telles que la TDDFT ou le Monte Carlo quantique (QMC) peuvent servir à déterminer le temps de vie radiatif τ_{rad} . Cependant ces méthodes sont relativement plus coûteuses que ROKS pour décrire l’état excité singulet S_1 , surtout pour des systèmes qui dépassent la dizaine d’atomes. Il est donc souhaitable de mettre au point une approche basée sur ROKS pour évaluer le temps de vie radiatif de l’exciton. Cette méthode est proposée dans le cadre de cette thèse. Elle consiste à estimer le temps de vie radiatif de l’exciton en exploitant la trajectoire atomique obtenue par l’AIMD basé sur ROKS. L’idée derrière la méthode est que les recombinaisons radiatives ont lieu du fait du couplage dipolaire électrique entre les structures électroniques de S_1 et S_0 , sous la contrainte de la conservation d’énergie. Or, de même que pour la transition non-radiative, le couplage et la quantité d’énergie à conserver dépendent de la position de la PES de S_1 à partir de laquelle la transition se produit. Le principe de la méthode est résumé sur la figure 3.4a. Concrètement, la trajectoire produite par AIMD-ROKS à une température donnée est échantillonnée sur un total N^{conf} de configurations constituant l’échantillonnage. Le choix de la valeur de N^{conf} est guidé d’une part, par le fait que les configurations sélectionnées doivent être non corrélées de manière à ne pas biaiser la statistique, et d’autre part, par le souci que la statistique soit suffisamment représentative de la région explorée sur la PES de S_1 . En supposant que toutes les transitions sont radiatives, on peut définir un coefficient d’Einstein $A_{S_1 \rightarrow S_0}^n$ pour l’émission spontanée de S_1 vers S_0 lorsque le système est dans la n -ième configuration de l’échantillon, tel que :

$$A_{S_1 \rightarrow S_0}^n = \frac{2e^2 E_n^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar^4 c^3} |\langle m | \mathbf{r} | S_0 \rangle_n|^2, \quad (3.14)$$

où e est la charge élémentaire, ϵ_0 est la permittivité du vide, \hbar est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière dans le vide. E_n est l’énergie de transition. $|m\rangle$



(a) Schéma de la méthode pour le calcul du temps de vie radiatif de l'exciton. La flèche circulaire indique la trajectoire dans l'état S_1 , tandis que la flèche noire indique les transitions de $S_1 \rightarrow S_0$ à des points échantillonnés de la trajectoire.

(b) Schéma des deux processus de recombinaison. La première flèche noire, notée (1), indique un point de la PES S_1 où une possible transition devra être radiative. La seconde flèche, notée (2) indique une transition non-radiative qui survient au (quasi-) croisement de S_1 et S_0 .

FIGURE 3.4 – Représentations schématiques des PES des états S_1 (ligne rouge) et S_0 (ligne noire) et des processus de recombinaison.

est le ket correspondant à l'état mixte défini dans la section 3.1. Le terme $\langle m|\mathbf{r}|S_0\rangle_n$ dans cette équation, dénotant le couplage entre l'état m et l'état S_0 , s'obtient à partir de l'équation 3.1 définissant l'état singulet S_1 . Comme mentionné dans la section 3.1, la transition $S_1 \rightarrow S_0$ est essentiellement une transition HOMO-LUMO. Par conséquent le couplage entre les premiers peut s'approximer par le couplage entre les seconds, i.e.

$$|\langle m|\mathbf{r}|S_0\rangle| = |\langle \phi_{\text{LUMO}}|\mathbf{r}|\phi_{\text{HOMO}}\rangle|.$$

Le temps de vie radiatif de l'exciton τ peut donc être défini à partir de la valeur moyenne des $A_{S_1 \rightarrow S_0}^n$ sur l'ensemble des configurations

$$\tau_{\text{rad}} = 1 / \left(\frac{1}{N_{\text{conf}}} \sum_{n=1}^{N_{\text{conf}}} A_{S_1 \rightarrow S_0}^n \right). \quad (3.15)$$

En plus du moment de transition, le spectre d'émission du système peut aussi être obtenu à partir des forces d'oscillateurs. Les forces d'oscillateurs sont des quantités sans dimension traduisant la probabilité de transition entre deux états donnés. Dans le cas actuel, cette probabilité est définie par :

$$f_n^{\text{osc}} = \frac{2m_e}{3\hbar^2} E_n |\langle \phi_{\text{HOMO}}|\mathbf{r}|\phi_{\text{LUMO}}\rangle_n|^2 \quad (3.16)$$

où m_e est la masse de l'électron. Les niveaux discrets ainsi obtenus sont élargis par des gaussiennes :

$$g(E) = \sum_{n=1}^{N_{\text{osc}}} \frac{f_n^{\text{osc}}}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(E - E_n)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.17)$$

avec $\sigma = k_B T$. La quantité $g(E)$ représente ainsi le spectre de photoluminescence à température finie.

3.4 Validation dans le cas du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) cristallin

Afin de valider les deux méthodes décrites dans les sections 3.2 et 3.3, je les ai employées pour déterminer le coefficient de diffusion \mathcal{D} et le temps de vie radiatif τ_{rad} de l’exciton dans le polymère P3HT, un matériau donneur de référence pour les cellules solaires organiques (OSC). Le P3HT est également employé dans les transistors organiques à effet de champ (OFETs) en raison de ses excellentes propriétés électroniques.

3.4.1 Présentation

Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) est un polymère semiconducteur π -conjugué. Ces polymères sont caractérisés par une alternance des liaisons double C=C et simple C-C entre atomes de carbone tout le long du squelette (Fig. 3.5). Le P3HT est

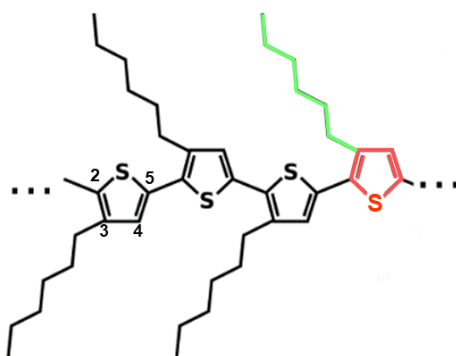


FIGURE 3.5 – Schéma du polymère π -conjugué P3HT (regio-régulier). Le cycle coloré en rouge correspond à un thiophène. La queue en vert représente une chaîne hexyle.

composé d’un motif thiophène où les atomes de carbone en positions 2 et 5 du cycle aromatique sont reliés aux thiophènes voisins, formant ainsi une chaîne linéaire. L’atome d’hydrogène en position 3 est substitué par un groupement hexyle, ce qui confère au polymère ses propriétés spécifiques de solubilité et de processabilité. Expérimentalement cette substitution n’est pas toujours parfaitement régulière, et certains groupes hexyles sont coordonnés à l’atome 5 au lieu de l’atome 3. Nous avons choisi de commencer cette étude par une structure où la substitution est systématiquement faite sur le même atome (3), un cas appelé P3HT regio-régulier (RR-P3HT). Les effets de l’irrégularité pourraient être éventuellement étudiés ultérieurement, mais sortent du cadre de la validation de nos méthodologies sur un système idéal. Pour simplifier les notations, le RR-P3HT sera désigné par P3HT dans la suite du manuscrit.

La structure cristalline du P3HT a été largement étudiée dans la littérature [104, 103, 105]. En particulier, Kayunkid et al. [103] ont utilisé la diffraction des électrons pour montrer que le P3HT cristallise dans une structure communément appelée *Form I*. Cette structure est illustrée dans la figure 3.6.

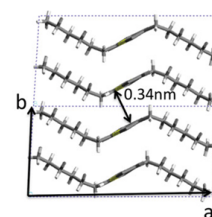


FIGURE 3.6 – *Form I* du P3HT [103]

Les films de P3HT sont semi-cristallins, et caractérisés par une alternance de régions cristallines et amorphes. Dans les régions cristallines, les chaînes de polymères sont bien ordonnées et forment un réseau tridimensionnel (voir figure 3.7). Cependant, au-delà d’une certaine distance, les chaînes commencent à s’entremêler en raison de leur flexibilité et créent des régions amorphes. En raison de cette organisation, la diffusion des excitons dans le P3HT s’effectue principalement le long de l’empilement des chaînes dans les régions cristallines. Ohkita et al. [57] ont montré, à partir de leurs expériences, que la diffusion des excitons dans les parties cristallines du P3HT est unidimensionnelle, se déroulant le long des axes d’empilement des chaînes.

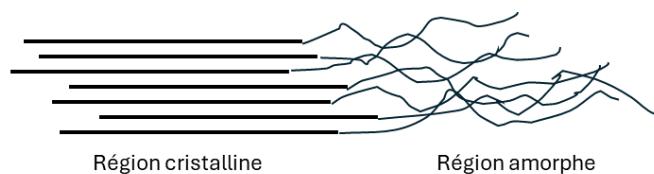


FIGURE 3.7 – Organisation des chaînes de polymère du P3HT dans les films semi-cristallins.

Dans les sections suivantes, je présenterai la validation de la méthode décrite dans la section 3.2 en quantifiant la diffusion des excitons dans un cristal de P3HT.

3.4.2 Conditions générales de simulation

Toutes les simulations réalisées dans le cadre de ces travaux de thèse, ont été effectuées en utilisant la version développeurs 4.3 du code CPMD [97]. Les paramètres généraux utilisés pour décrire d’une part la structure électronique et de l’autre le mouvement des atomes (la MD) sont présentés et justifiés dans cette section.

3.4.2.1 Traitement du sous-système électronique

Pour la description du sous-système électronique dans le cadre de la DFT, les effets d’échange et corrélations sont décrits à l’aide de la fonctionnelle PBE, qui a montré sa bonne performance sur le système étudié dans la Réf. [64]. Les pseudopotentiels norm-conserving de type Trouillier-Martins ont été utilisés pour décrire les interactions entre les ions⁵ et les électrons de valence car leur variation douce permet d’économiser du temps de calcul lorsqu’ils sont utilisés avec une base d’ondes planes, comme dans le cas présent. Un *cutoff* de 70 Ry (952.4 eV) a été choisi pour tronquer la série de Fourier des ondes planes, fonctions de base pour les orbitales de KS. En outre, l’échantillonnage de la zone de Brillouin est restreint au point Γ puisque la cellule de simulation n’est pas limitée au motif élémentaire du cristal de P3HT. La description des systèmes étudiés dans l’état excité S_1 a été réalisée via le formalisme ROKS décrit dans la section 3.1. De plus, puisque les forces de vdW jouent un rôle important dans l’interaction électrostatique de la structure, notamment les empilements des polymères π -conjugués, nous avons utilisé la version DFT-D3 pour prendre en compte ces interactions. La densité d’états électroniques est présentée à la figure 3.8. La bande interdite est de 0.72 eV, ce qui est inférieure

5. Se référer à la section DFT pour la définition du mot ions

à la valeur expérimentale 1.9 eV [106], une faiblesse bien connue de la DFT qui sera rediscutée ultérieurement dans ce chapitre.

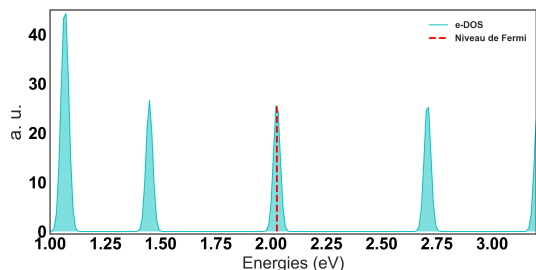


FIGURE 3.8 – Densité d’états électroniques du P3HT (cas d’un dimère de 2 chaînes de chacune 6 thiophènes).

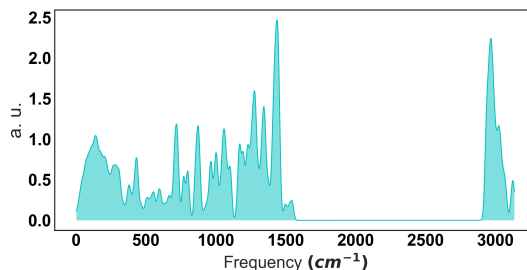


FIGURE 3.9 – Densité d’états vibrationnels du P3HT (cas d’un dimère de 2 chaînes de chacune 6 thiophènes).

3.4.2.2 Description de la trajectoire atomique

Les simulations de dynamique moléculaire par premiers principes ont toutes été effectuées suivant l’approche CP. Une masse fictive de $\mu = 400$ a.u. ainsi qu’un pas de temps $\delta t = 0.1$ fs (4 a.u.) ont été choisis pour assurer la bonne conservation des constantes du mouvement. Pour les dynamiques à température contrôlée, les chaînes de thermostat de Nosé-Hoover ont été utilisées sur la dynamique des ions. En particulier une fréquence $\omega = 2500$ cm^{-1} du thermostat assure un bon couplage des ions avec le thermostat, puisqu’elle tombe dans la gamme de fréquences de la densité d’états vibrationnels (Fig. 3.9). Par ailleurs, un thermostat de Blöchl-Parrinello, d’une fréquence de 5000 cm^{-1} a également permis d’assurer l’adiabaticité des degrés de liberté fictives des orbitales électroniques à des fréquences bien distinctes de celles des ions.

3.4.2.3 Protocole général pour produire la trajectoire des WFC

Dans un premier temps, une configuration initiale (positions des atomes, taille de la cellule de simulation) est choisie. À partir de cette configuration, la structure électronique du système dans l’état S_0 est optimisée dans le cadre de la fonctionnelle de KS. Dans cette optique, un critère de convergence de 10^{-6} a.u. est imposé à l’énergie totale. Partant des orbitales de KS ainsi obtenues, la structure des ions est relaxée vers la géométrie de plus basse énergie par dynamique amortie. En gardant cette même géométrie, le système est porté dans l’état excité S_1 en optimisant la structure électronique avec ROKS. Ensuite, la structure des ions est cette fois-ci relaxée dans le minimum de la PES de S_1 . La stabilité de la nouvelle structure est alors vérifiée en effectuant une dynamique dans l’ensemble microcanonique NVE sur cette PES. S’il n’y a pas d’échauffement, cela signifie qu’on a bien atteint la géométrie d’équilibre (minimum local sur la PES). On peut donc procéder à la phase suivante qui va amener le système à température ambiante. Une première étape est faite à $T = 10$ K par remise à l’échelle des vitesses atomiques (*velocity scaling* en anglais). Puis, un thermostat est appliqué d’abord à $T = 100$ K pendant 6 ps, suivi par une dynamique à $T = 300$ K pendant typiquement 40 ps. Les WFC sont calculés tous les 10 pas pendant cette dernière phase.

3.4.3 L’exciton dans le penta(3-méthylthiophène) (Penta3MT)

Pour modéliser le P3HT, il est courant de l’approximer par un oligomère, i.e. un polymère constitué d’un petit nombre de cycles thiophènes. De plus, les groupements hexyles sont remplacés par des méthyles. Cette simplification permet de réduire la taille du système, offrant ainsi un gain de temps de calcul significatif. Par exemple, Schwermann et al. [64] ont utilisé un oligomère de penta(3-méthylthiophène) (Penta-3MT) pour étudier le transfert de l’exciton dans le semiconducteur P3HT. J’ai initialement suivi cette direction en choisissant comme sujet d’étude cet oligomère composé de 5 unités de thiophène. Les centres WFC et les densités des MLWFs ont été calculés pour cette molécule dans la géométrie d’énergie minimale de l’état fondamental S_0 (Fig. 3.10a) ainsi dans la géométrie d’énergie minimale de l’état excité S_1 (Fig. 3.10b).

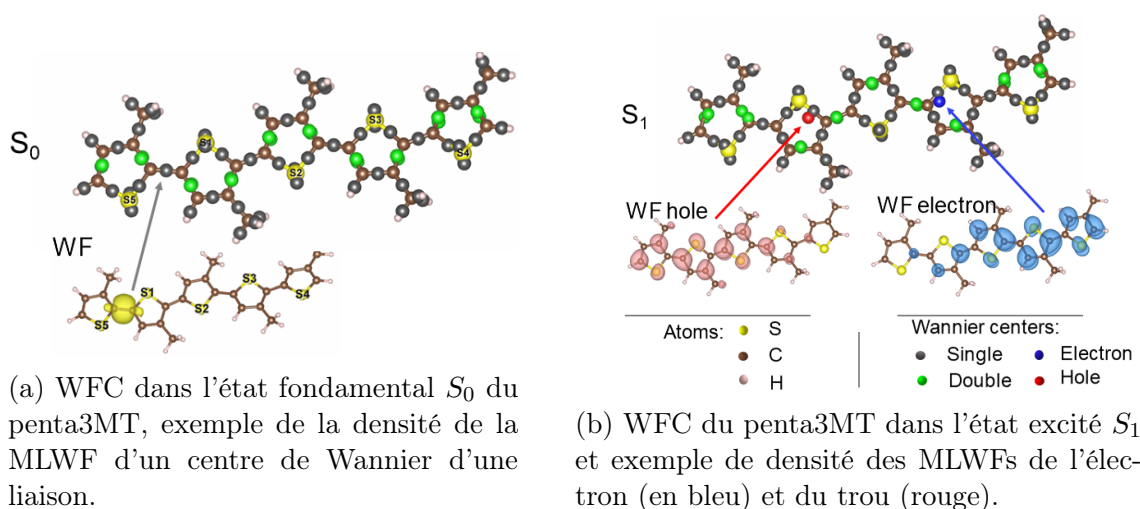


FIGURE 3.10 – Centres et fonctions de Wannier du Penta3MT dans les états S_0 et S_1 .

Sur la figure 3.10a représentant l’oligomère et ses WFC dans l’état fondamental S_0 , tous les WFC sont situés sur des liaisons chimiques à l’exception des paires non liantes localisées sur les atomes de soufre (labellisés S1, S2, ...). Cela permet de visualiser le caractère covalent des liaisons présentes dans la molécule. Plus précisément, on observe une alternance de WFC simple (en gris) et double (en vert) le long du squelette de l’oligomère. Cette alternance confirme la caractéristique des systèmes π -conjugué évoquée en 3.4.1. Pour rappel, dans ces systèmes les liaisons doubles (de type π) s’alternent avec les liaisons simples (de type σ). La distribution de la densité d’une MLWF associé à un WFC simple (Fig. 3.10a) confirme le caractère σ de la liaison. Dans l’état excité singulet S_1 , deux WFC supplémentaires apparaissent (Fig. 3.10b). Les MLWFs associées sont délocalisés et ces WFC n’appartiennent donc à aucune liaison : ce sont les WFC de l’électron (e^-) et du trou (h^+). Sur la figure 3.10b, les WFC de l’électron et du trou sont séparés d’une distance de 6 Å. Bien que cette distance pourrait a priori laisser penser qu’il s’agit d’une paire électron-trou plutôt que d’un exciton, le recouvrement des MLWFs de l’électron et du trou indique bien qu’il s’agit d’un exciton, i.e. une paire liée. La valeur de l’étalement (*spread* en anglais) des MLWFs de l’électron et du trou, de 6,5 Å confirme qu’il y a bien recouvrement entre les deux MLWFs.

La présence de l’électron et du trou perturbe la conjugaison parfaite de l’état fondamental du polymère. Plus précisément, la conjugaison est inversée dans les régions situées entre l’électron et le trou, tandis que l’ordre est conservé dans les thiophènes en dehors. On en conclut alors que l’excitation du système dans l’état S_1 s’accompagne d’une réorganisation de la structure électronique au voisinage de l’électron et du trou créés dans la molécule. Ce changement entraîne une réorganisation structurale de la molécule. En effet, dans l’état fondamental S_0 , les distances d_1 et d_2 typiques dans les thiophènes (Fig. 3.11) sont respectivement de 1,42 Å et 1,39 Å.

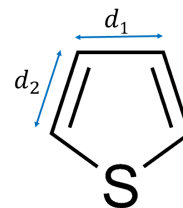


FIGURE 3.11 – Unité de thiophène. Définition de d_1 et d_2 .

En revanche, dans l’état excité, cette tendance est uniquement conservée pour les thiophènes en dehors de la zone où se trouve l’exciton, tandis que dans cette zone, la tendance est inversée : d_1 est typiquement de 1,39 Å et 1,42 Å pour d_2 . En complément de cette étude sur les longueurs des liaisons, j’ai calculé l’énergie nécessaire à la réorganisation de la structure électronique lorsque l’oligomère passe de S_0 à S_1 . Cette énergie, notée ΔE_v , correspond à la différence d’énergie entre les PES S_0 et S_1 du système dans la configuration géométrique relaxée en S_0 . ΔE_v est appelée énergie de transition verticale. J’ai aussi calculé l’énergie nécessaire à la réorganisation structurale après excitation, notée E_r . Cette énergie est aussi appelée énergie du Stokes-Shift et correspond à la variation d’énergie dans l’état S_1 lorsque la molécule initialement dans la géométrie relaxée pour S_0 atteint la géométrie relaxée de l’état S_1 . Dans le cas du Penta3MT, l’énergie ΔE_v vaut 1,84 eV, en accord avec la valeur théorique (1,80 eV) obtenue par Schwermann et al.[64] avec la même fonctionnelle d’échange et corrélation (PBE). Ces auteurs ont également calculé l’énergie d’excitation avec la fonctionnelle hybride PBE0 [107] et obtenu une valeur de 2,30 eV. Expérimentalement [108], des mesures ont été faites sur des Tetra et Hepta3MT, et des valeurs de 3,16 et 2,85 eV ont été obtenues. Ainsi, même en tenant compte de la contribution de l’échange exact de Hartree dans PBE0, les valeurs d’énergie restent sous-estimées. Enfin, il est à noter que pour le cristal de P3HT, les valeurs expérimentales de la littérature sont inférieures, et varient entre 1,8 eV et 2 eV [106, 109, 110, 111]. Pour l’énergie E_r , une valeur de 480 meV a été obtenue. Les densités des MLWFs de l’électron et du trou, représentées Fig. 3.10b, confirment clairement le caractère $\pi - \pi^*$ de l’excitation $S_0 \rightarrow S_1$ de l’oligomère en particulier, et du P3HT en général.

Je me suis ensuite intéressé au comportement de la molécule à température ambiante. Lors de sa trajectoire, la molécule est sujette à des mouvements de torsions, allant jusqu’à changer de plan. Quelques exemples typiques de tels événements sont illustrés à la figure 3.12. L’observation du transfert de l’exciton d’un oligomère à un autre peut être fortement entravée par l’occurrence de ce type de changement de conformation. C’est d’ailleurs, pour cette raison que Schwermann et al.[64] ont dû contraindre artificiellement les mouvements de la molécule. Afin d’éviter ces déformations par ailleurs non-représentatives de l’empilement $\pi - \pi$ des régions cristallines du P3HT, nous adoptons une stratégie alternative qui consiste à modéliser un polymère virtuellement infini. Les détails de cette stratégie sont présentés dans la suite.

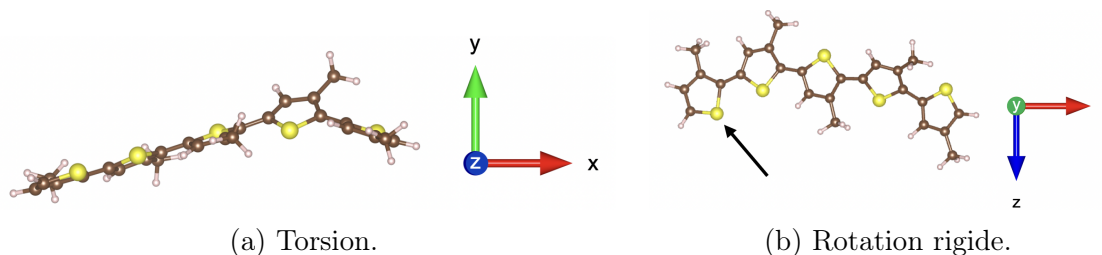


FIGURE 3.12 – Repliements du Penta3MT pendant la dynamique à 300 K.

3.4.4 La diffusion de l’exciton dans le poly(3-methylthiophène) (P3MT)

Pour qu’il y ait transfert d’exciton, encore faut-il que la molécule excitée, appelée donneur d’exciton (noté D_x) soit en présence d’une autre molécule non-excitée, appelée acceptrice d’exciton (notée A_x). Autrement dit, l’étude du transfert de l’exciton exige au minimum que les deux molécules soient en interaction. Cela nous a amené à construire un cristal de P3MT dans un premier temps (avant de passer à un cristal de P3HT). Dans cette première étape, des calculs ont été faits en considérant un seul polymère dans la cellule de simulation, ce qui a permis de discuter de la localisation de l’exciton dans le cas d’un polymère isolé. Puis pour pousser l’étude de la diffusion de l’exciton nous avons construit et étudié une cellule de simulation contenant deux polymères en empilement $\pi - \pi$.

3.4.4.1 Localisation de l’exciton sur un polymère isolé de P3MT

Modèle du polymère isolé

Notre premier modèle a donc été une cellule de simulation contenant un seul polymère formé de 6 unités de thiophène, avec des groupements méthyles comme dans le cas du Penta3MT (Fig. 3.13). Chaque thiophène aux extrémités porte un atome de C avec une liaison sans H et la dimension L_x de la cellule de simulation, alignée avec le squelette de l’oligomère, est fixée de manière à ce que des liaisons se forment avec les répliques de la cellule, conformément aux conditions aux limites périodiques imposées. De plus, L_x est ajustée pour que la distance moyenne entre les cycles de thiophène soit égale à la valeur obtenue dans le cas du Penta3MT, i. e. sans contrainte. Le résultat donne $L_x = 23,26 \text{ \AA}$. Par contre les deux autres dimensions L_y et L_z ont été fixées à respectivement $19,0 \text{ \AA}$ et $8,0 \text{ \AA}$ de sorte à minimiser toute interaction du polymère avec ses images périodiques.

Localisation de l’exciton

La figure 3.13 permet d’apprécier la (dé-)localisation de l’électron et du trou dans le polymère ainsi construit. Le résultat présenté a été obtenu pour la géométrie relaxée dans la PES S_1 . A la différence de ce qui se passait dans le cas de l’oligomère Penta3MT, l’électron et le trou sont délocalisés sur tout le polymère. Les deux WFC sont séparés par une distance de $9,5 \text{ \AA}$ et l’étalement (*spread*) associé est de $7,6 \text{ \AA}$ pour chacun. Ces valeurs sont cohérentes avec la représentation des MLWFs de l’électron et du trou, étendues sur tout le polymère. Dans ces conditions, on ne pourra pas prétendre caractériser la diffusion de l’exciton selon l’axe x . Comme mentionné précédemment, il a été montré expérimentalement que la diffusion de l’exciton dans

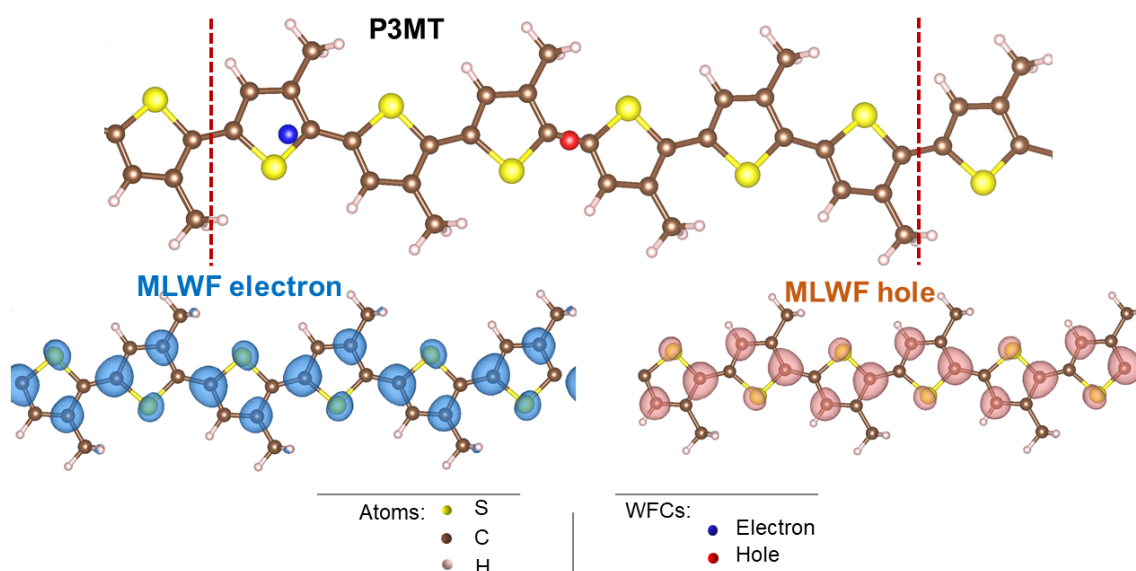


FIGURE 3.13 – En haut : Modèle du P3MT construit à partir de 6 thiophènes. Les limites de la cellule de simulation sont dessinées en tirets rouges. Les WFC de l'électron et du trou sont représentés respectivement en bleu et en rouge. En bas : Densité des MLWFs correspondantes, dans le même code de couleur.

la partie cristalline se fait essentiellement entre les chaînes de polymère, et c'est donc ces déplacements que nous devons rechercher en construisant une cellule de simulation le permettant.

3.4.4.2 Diffusion de l'exciton dans un cristal de polymères P3MT

Modèle du polymère cristallin

La configuration initiale est formée en utilisant le polymère construit précédemment et en le dupliquant et le décalant pour former la cellule de simulation présentée sur la figure 3.14. Ces polymères initialement planaires, sont empilés une chaîne

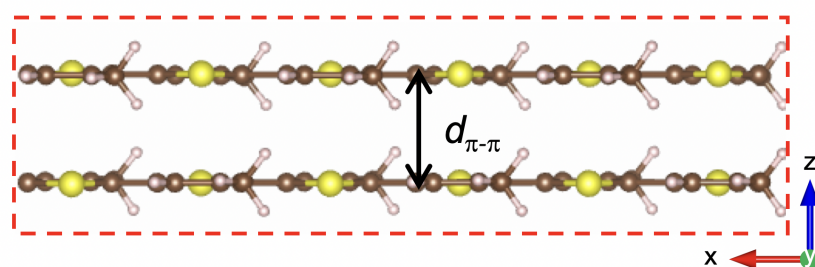


FIGURE 3.14 – Configuration initiale de la cellule de simulation modélisant le cristal de P3MT, construite en empilant deux polymères séparés de $d_{\pi-\pi}$ et en ajustant les dimensions de la cellule représentée en tirets rouges.

au-dessus de l'autre et interdistantes d'une quantité que nous notons d_{stack} . On définit les dimensions L_x , L_y et L_z de la cellule de simulation (représentée en tiret rouge sur la figure 3.14) telle que respectivement les dimensions le long des chaînes (axe x), dans la direction des groupes méthyles (axe y) et dans la direction de l'empilement (axe z). Ces dimensions sont d'abord choisies de manière à former un

crystal suite à la périodisation de la cellule. Par la suite, elles sont optimisées de manière à minimiser l’énergie totale. Ainsi, les dimensions finales de la cellule de simulation sont $L_x = 23,26 \text{ \AA}$, $L_y = 7,26 \text{ \AA}$ et $L_z = 7,14 \text{ \AA}$. La structure résultante est caractérisée par une distance d’empilement d_{stack} de $3,57 \text{ \AA}$. Puisque les deux polymères restent planaires, la distance d_{stack} correspond dans ce cas à la distance caractéristique des interactions entre les orbitales π des polymères adjacents, notée $d_{\pi-\pi}$. Comme précédemment mentionné (Sec. 3.4.1), la structure du P3HT n’est pas planaire. Cependant, Untilova et al. [112] ont observé que lorsque le P3HT est dopé en intercalant des molécules $F_6\text{TCNNQ}$ donneuses d’électron, il adopte une configuration planaire semblable à celle que nous obtenons avec le cristal de P3MT. En particulier, la distance d_{stack} mesurée expérimentalement est de $3.55 \pm 0.05 \text{ \AA}$, comme obtenue dans notre simulation. Cet accord est d’autant plus important que cette distance régit l’intensité des interactions entre les chaînes de polymère, ces dernières aboutissant au transfert de l’exciton.

La structure ainsi optimisée est ensuite utilisée comme configuration initiale dans l’état excité S_1 . Dans cet état, cette géométrie est à nouveau relaxée puis le système est amené à la température de $T = 300 \text{ K}$. Pendant cette dynamique à température ambiante, la structure reste stable et la distance $d_{\pi-\pi}$ est en moyenne conservée, comme on peut le voir sur la figure 3.15. On observe également que les polymères se

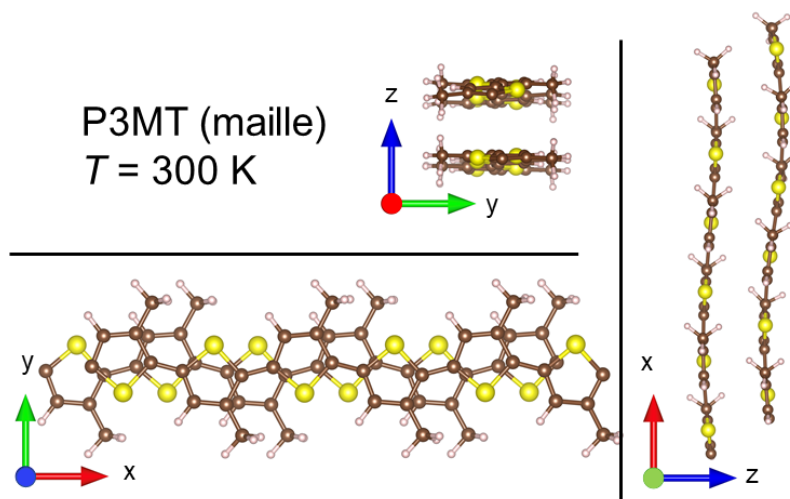


FIGURE 3.15 – Vues d’une maille du cristal P3MT pendant la dynamique à $T = 300 \text{ K}$.

sont décalés le long de l’axe x , les cycles de thiophène ne sont plus alignés comme dans la configuration initiale (Fig. 3.14). Ce décalage, déjà reporté dans la littérature [113], permet d’équilibrer l’interaction répulsive entre les orbitales π des deux polymères et l’interaction attractive de type vdW entre ces mêmes polymères .

Localisation et transfert de l’exciton

Dans la suite de mon projet, je me suis intéressé à la localisation de l’exciton dans le dimère de P3MT ainsi formé⁶. La figure 3.16 montre la répartition des WFC dans ce système. L’électron et le trou sont localisés sur le même polymère (celui du bas). Dans le polymère libre d’exciton, la π -conjugaison, c’est-à-dire l’alternance de

6. Par dimère, ici nous entendons un dimère au sens physique du terme, i.e. deux polymères en interactions.

liaisons simple et double, est respectée. Pour rappel dans le cas de l'oligomère, nous avons conclu que cela est typique de l'état fondamental du polymère π -conjugué. Nous en déduisons que le polymère sans exciton est bien dans son état fondamental. A l'inverse, dans le polymère renfermant l'exciton, l'alternance est inversée dans

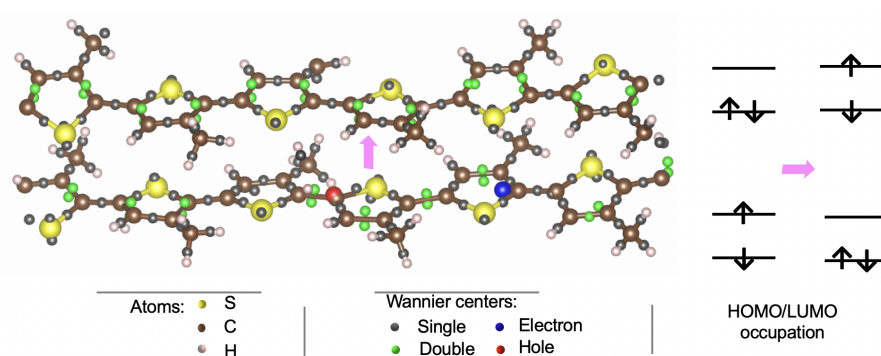


FIGURE 3.16 – À gauche : WFC du dimère de P3MT. À droite : occupation HOMO-LUMO des deux polymères dans la configuration actuelle et dans celle qui résulterait du transfert de l'exciton d'un polymère à l'autre.

les régions entre l'électron et le trou. cela est caractéristique du polymère dans l'état excité singulet S_1 , ce qui nous permet de conclure que le polymère contenant l'électron et le trou est bien dans son état excité. Nous nous retrouvons alors dans la configuration décrite en préambule de cette partie 3.4.4. Cette configuration est fondamentale et très connue dans les théories traitant du mécanisme de transfert de l'exciton. Dans le cas présent, pendant la dynamique, un polymère excité va transférer son exciton à un polymère voisin. Ce mécanisme correspond au transfert d'énergie d'excitation (EET) déjà discuté dans la section 1.5. Par contre, un exciton peut également être transféré entre les polymères par un mécanisme de transfert de charge. En d'autres termes, ce sont les charges qui sont transférées. Cela est le cas si l'une des charges est transférée avant l'autre dans un certain délai.

La distribution des orbitales $SOMO_e$ et $SOMO_h$ respectivement pour l'électron et le trou (voir la section 3.1 pour la définition de ces deux quantités), sont représentées sur la figure 3.17 pour deux configurations particulières. La première est celle

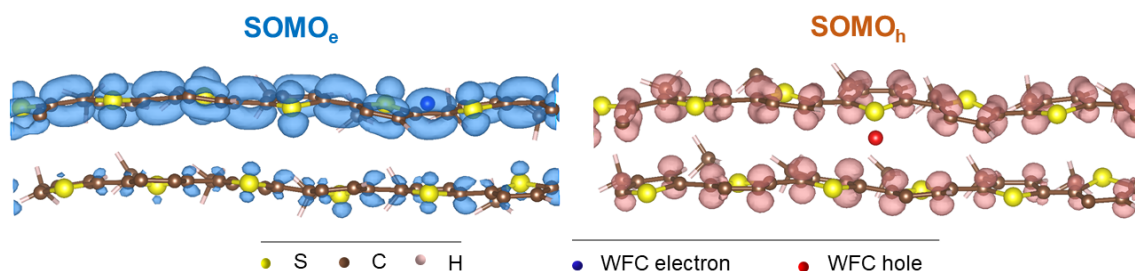


FIGURE 3.17 – Distributions de la densité de la $SOMO_e$ (gauche) et de la $SOMO_h$ (droite), dans les cas particulier où l'électron est situé sur un polymère et le trou entre les deux.

d'une WFC (de l'électron ou du trou) localisée sur un des polymères. Dans ce cas, la densité de l'orbitale correspondante est majoritairement localisée sur ce même polymère. Dans la deuxième configuration, le WFC est localisé entre les deux polymères et l'orbitale correspondante est délocalisée sur les deux polymères. C'est par

suite de tels événements que l’exciton se déplace d’un polymère à l’autre pendant la dynamique à température finie.

Evaluation du coefficient de diffusion

La méthode décrite dans la section 3.2 a ensuite été employée pour déterminer le coefficient de diffusion de l’exciton à $T = 300$ K. Pour rappel, cette méthode consiste à suivre la trajectoire de l’exciton, i.e. le barycentre des WFC de l’électron et du trou, et à calculer son MSD en fonction du temps. Le coefficient de diffusion sera ensuite obtenu à partir de la pente du $\text{MSD}(t)$. Auparavant, un travail préliminaire a été nécessaire pour prendre en compte les conditions aux limites périodiques dans le calcul du $\text{MSD}(t)$. En effet, si les programmes de dynamique moléculaire permettent généralement d’avoir accès aux trajectoires des atomes dépliées (*unfolded*), i. e. non-remises dans la cellule de simulation centrale, ce n’est pas le cas pour les trajectoires des WFC. En effet, les WFC sont calculés à partir des positions atomiques dans la cellule centrale à chaque instant donné. Ce problème devient encore plus complexe dans notre cas en raison de la petite dimension de la cellule dans la direction z . Ce problème est illustré sur la figure 3.18 où entre l’instant t et $t + \delta t$ le WFC (dans le cas présent, celui du trou) se déplace d’une distance égale à la moitié de la dimension de la cellule de simulation le long de l’empilement. En effet dans ce cas de figure, il

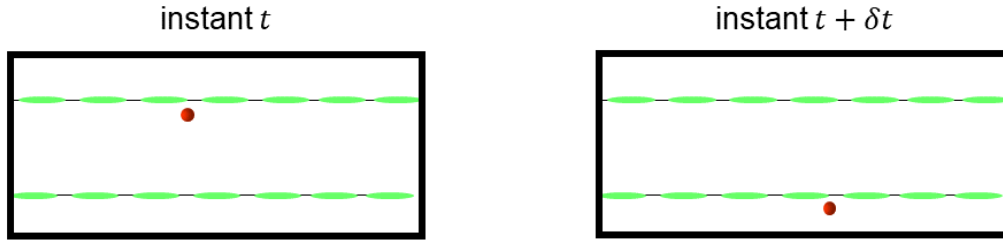


FIGURE 3.18 – Exemple de position d’un WFC entre deux calculs à t et $t + \delta t$. La position à $t + \delta t$ pourrait être due à une migration vers le haut suivie d’une remise dans la cellule de simulation par le bas via les conditions aux limites périodiques, ou à une migration vers le bas.

devient difficile de déterminer si la trajectoire doit être dépliée ou non, car le sens du déplacement du WFC reste ambigu : il aurait pu aller vers le bas et rester dans la cellule ou aller vers le haut et se retrouver dans la cellule du dessus. Pour déplier la trajectoire de WFC_e ou WFC_h , nous prenons en compte sa position $z(t)$ suivant l’axe z à l’instant t ainsi que la distance algébrique $d(t)$ parcourue par le WFC entre les instants $t - 1$ et t . Si la condition la condition suivante est remplie 3.18 :

$$|d(t)| \geq \frac{L_z}{2} + \epsilon \quad (3.18)$$

où ϵ est une tolérance, la nouvelle position $z(t)$ est alors obtenue par la transformation suivante :

$$z(t) \rightarrow z(t) + d(t). \quad (3.19)$$

Cette procédure est illustrée sur la figure 3.19.

C’est à partir de la trajectoire dépliée de WFC_e et WFC_h que celle de l’exciton selon les axes pertinents (z dans le cas présent) a été calculée puis injectée dans l’équation (3.11) pour calculer le $\text{MSD}(t)$. Il est à noter ici une difficulté supplémentaire liée au fait que seuls deux polymères sont présents dans la cellule, et que

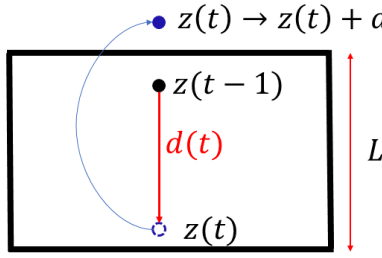


FIGURE 3.19 – Principe du dépliage de la trajectoire. À partir d’une position z en $t - 1$, on obtient la position dépliée au temps t (points bleus) à partir de la position rapportée dans la cellule de simulation par application des conditions aux limites périodiques (cercle en pointillé bleu).

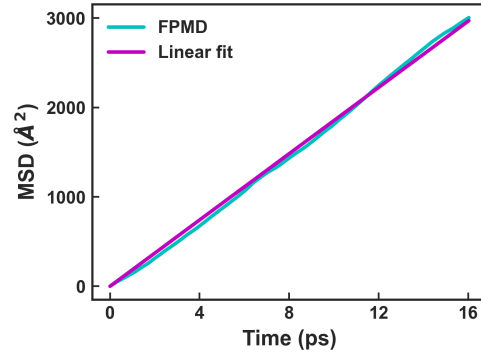


FIGURE 3.20 – Evolution temporelle du MSD de l’exciton dans le polymère P3MT.

l’électron et le trou de l’exciton passent de l’un à l’autre : différencier un saut lié aux conditions aux limites périodiques d’un vrai déplacement qui peut être assez rapide. Puisque le pas de la trajectoire des WFC dépend de la fréquence à laquelle les WFC ont été calculés, nous fixons une tolérance ϵ qui est la distance moyenne que parcourent WFC_e et WFC_h entre deux calculs. Cette distance a été calculée et vaut $0,1 \text{ \AA}$. On note que dans le cas de mes travaux, les WFC étaient calculés tous les 10 pas de dynamique moléculaire.

La figure 3.20 représente l’évolution du MSD de l’exciton en fonction du temps dans le cas particulier où $\epsilon = 0$. La variation est parfaitement linéaire, et permet d’extraire un coefficient de diffusion qui est rapporté dans le tableau 3.1 pour trois valeurs différentes de ϵ . La dépendance en fonction de ϵ est la plus grande incer-

$\epsilon \text{ (\AA)}$	0	-0,1	+0,1
$\mathcal{D}_{\text{P3MT}} (\times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$	9,3	7,9	8,4

TABLE 3.1 – Coefficient de diffusion de l’exciton pour différentes valeurs de la tolérance ϵ .

titude du calcul, l’ajustement linéaire ne donnant qu’une très faible erreur. Ainsi, en moyennant les coefficients de diffusion calculés pour différentes valeurs de ϵ , on obtient une valeur moyenne et un écart-type pour le coefficient de diffusion de l’exciton dans le P3MT tel que $\mathcal{D}_{\text{P3MT}}$ de $(8,5 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est en très bon accord avec la valeur $7,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ mesurée expérimentalement par Ohkita et al.[57] dans la partie cristalline du P3HT.

Afin de confirmer cet accord et de vérifier l’influence des chaînes hexyles sur le résultat, je me suis alors intéressé à étendre l’étude du cas du P3MT à celui du P3HT.

3.4.5 Diffusion de l’exciton dans le P3HT

3.4.5.1 Préambule : localisation de l’exciton dans le Penta3HT

En premier lieu, j’ai construit le modèle d’un oligomère constitué de 5 unités de thiophène, le Penta3HT, dans le but de comparer la localisation de l’exciton par rapport au cas du Penta3MT. Pour cela, la géométrie de l’oligomère a d’abord été

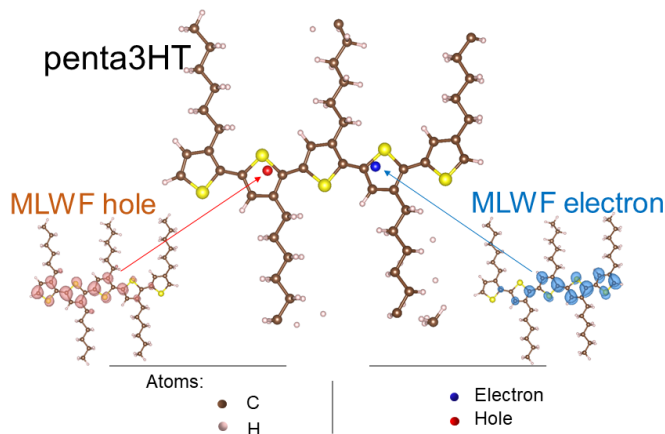


FIGURE 3.21 – En haut : structure du Penta3HT et WFC de l’électron et du trou. En bas, MLWFs de l’électron et du trou.

relaxée dans le minimum du PES de l’état S_1 . Dans cette géométrie, les WFC et les MLWFs ont été calculés, et sont montrés sur la figure 3.21. La distance entre WFC_e et WFC_h est égale à 6,9 Å, elle est donc comparable à celle obtenue dans le Penta3MT (6 Å). Les *spread* des MLWFs sont de 6,9 Å, ce qui est également similaire au Penta3MT (6,5 Å). Par ailleurs, on note que ni la densité de la MLWF de l’électron, ni celle du trou n’est présente sur les chaînes hexyles. Cela confirme l’assertion selon laquelle les chaînes de ramification ne participent pas aux propriétés électroniques du polymère semiconducteur. Bien que cela soit vrai en première approximation, nous restons prudents en affirmant que les chaînes de ramifications n’influencent pas *directement* les propriétés électroniques des polymères semiconducteurs. Dans la suite, cette nouvelle assertion sera vérifiée en évaluant le coefficient de diffusion dans le P3HT et le comparant à celui du P3MT.

3.4.5.2 Modèle du P3HT cristallin

Le cristal de P3HT est construit en suivant la même procédure utilisée pour le P3MT. Pour rappel, deux chaînes contenant chacune six thiophènes, mais cette fois avec des chaînes hexyles au lieu des méthyles puis les dimensions de la cellule sont ajustées de sorte à former virtuellement un cristal tridimensionnel (3D). À l’image du P3MT, nous disposons initialement les deux polymères dans une configuration en face-à-face. La géométrie du système ainsi formé est d’abord relaxée dans le minimum de la PES de S_0 . Dans ce minimum, les deux polymères restent planaires (vue du haut sur la figure 3.22). Cependant, dès qu’il y a suffisamment de température ($T > 5$ K), la structure de l’empilement change spontanément. La nouvelle structure correspond à une rotation (inclinaison) des polymères d’un angle θ autour de leur axe principal (le long du squelette) (vue du bas sur la figure 3.22) : c’est la *Form I* observée expérimentalement dans la partie cristalline du P3HT (voir 3.4.1).

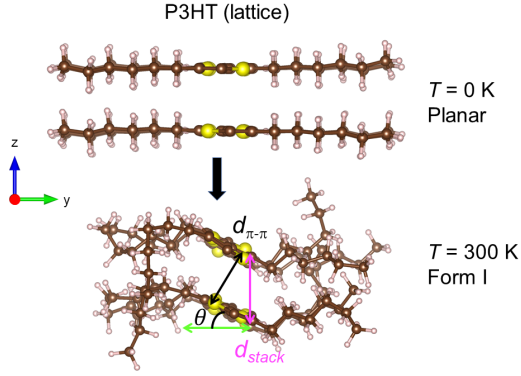


FIGURE 3.22 – Changement de la structure de l’empilement de polymères P3HT d’une configuration planaire à $T = 0$ K à la *Form I* à $T = 300$ K.

Paramètre	FPMD	Expérience[104, 103]
$d_{\pi-\pi}$ (Å)	$3,5 \pm 0,1$	3,4
d_{stack} (Å)	$3,7 \pm 0,1$	3,8
θ (°)	23 ± 3	26 ± 3

TABLE 3.2 – Paramètres structuraux du P3HT.

La *Form I* est principalement caractérisée par :

- l’angle θ ,
- la distance d’empilement d_{stack} qui caractérise la périodicité des chaînes de polymère le long de la direction de l’empilement,
- la distance des interactions $d_{\pi-\pi}$.

C’est cette dernière qui prime pour le transfert de l’exciton entre les chaînes. Les caractéristiques structurales de la *Form I* ont été calculées tout au long de la dynamique des ions. Leurs valeurs moyennes sont présentées dans le tableau 3.2 où elles sont comparées avec les mesures expérimentales. Un très bon accord a été obtenu, qui constitue un prérequis crucial avant toute tentative d’étude de la diffusion de l’exciton dans le P3HT.

3.4.5.3 Energie de liaison de l’exciton le modèle du P3HT cristallin

Pour montrer que la paire électron-trou étudiée dans le système du P3HT cristallin forme bien un exciton, j’ai calculé l’énergie de liaison de la paire. Pour ce faire, la structure du P3HT (celle correspondant à la *form I*) est d’abord relaxée dans le minimum de la PES de S_0 . Dans cette géométrie, j’ai calculé la densité d’état électronique (eDOS) du système neutre (à N_e électrons), puis du système chargé (à $N_e + 1$ électrons) (Fig. 3.23). Ces eDOS ont permis de déterminer la bande interdite fondamentale E_g^{fonda} définie comme :

$$E_g^{fonda} = \epsilon_{HOMO}^{N_e+1} - \epsilon_{HOMO}^{N_e} \quad (3.20)$$

où $\epsilon_{HOMO}^{N_e+1}$ est l’énergie de Kohn-Sham correspondant au HOMO du système chargé par un électron supplémentaire, tandis que $\epsilon_{HOMO}^{N_e}$ est l’énergie du cristal neutre. La valeur calculée est de 1.01 eV. D’autre part, j’ai également calculé le gap optique E_g^{opt} , i.e. l’énergie d’excitation verticale de S_0 à S_1 à partir de la géométrie optimale de S_0 . J’ai obtenu $E_g^{opt} = 0,72$ eV. L’énergie de liaison de l’exciton, égale à l’écart entre E_g^{fonda} et E_g^{opt} , est donc égale à 292 meV. Cette valeur étant très grande par rapport à l’énergie de l’agitation thermique (en l’occurrence à 300 K, ce qui correspond à 26 meV), cela confirme que la paire électron-trou étudiée ici forme bien un exciton. Ce

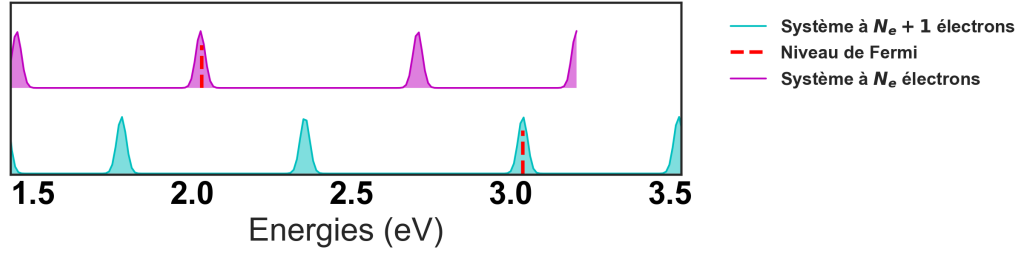


FIGURE 3.23 – Densité d’états (DOS) électronique dans le modèle du P3HT cristallin. En magenta, système électriquement neutre. En cyan, système avec un électron supplémentaire. Les niveaux de Fermi sont indiqués par les tirets rouges.

calcul est en bon accord avec les valeurs expérimentales, qui sont comprises entre 0,3 eV et 0,7 eV [110].

3.4.5.4 Coefficient de diffusion de l’exciton

De même que dans le cas du P3MT, la trajectoire de WFC_e et celle de WFC_h ont été déterminées tout le long de la dynamique à $T = 300$ K du P3HT placé dans la PES S_1 . Une trajectoire totale de 45 ps a ainsi été simulée et exploitée. Les trajectoires des WFC_e et WFC_h ont ensuite été dépliées pour calculer le $MSD(t)$. Sachant que la distance moyenne que parcourt le WFC_h/WFC_e entre deux pas de la trajectoire est de 0.2 Å, le coefficient de diffusion a alors été estimé pour trois valeurs différentes de la tolérance ϵ (0, -0,2, +0,2) Å. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 3.3. Au final, on estime le coefficient de diffusion du P3HT \mathcal{D}_{P3HT} en moyennant sur ces différentes valeurs. Le coefficient de diffusion moyen est donc estimé à $\mathcal{D}_{P3HT} = (7,9 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

ϵ (Å)	0	-0,2	+0,2
\mathcal{D}_{P3HT} ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	8,0	7,7	7,7

TABLE 3.3 – Coefficient de diffusion de l’exciton dans P3HT pour différentes tolérances ϵ .

Les valeurs obtenues pour le P3MT et le P3HT sont résumées dans le tableau 3.4. Les calculs sont en accord remarquable avec la valeur expérimentale. Il n’y a pas de grande variation du coefficient de diffusion de l’exciton dans le P3HT par rapport au P3MT, ce qui confirme bien l’affirmation selon laquelle les chaînes hexyle n’influencent pas les propriétés électroniques du P3HT. Cet constat n’était pas évident, car l’ajout des chaînes hexyles entraîne une modification de la structure cristalline du polymère P3HT. Toutefois la distance $d_{\pi-\pi}$ est conservée, ce qui conduit à des coefficients de diffusion similaires dans les deux matériaux.

3.4.6 Conclusion sur le calcul du coefficient de diffusion de l’exciton

Dans cette section, la méthode que j’ai développée dans le cadre de ma thèse (voir 3.2) a permis de calculer le coefficient de diffusion de l’exciton dans le P3HT, en commençant par un modèle plus simple, le P3MT, pour lequel les chaînes hexyles

Méthode	Polymère	\mathcal{D} ($\times 10^{-3}$ cm ² s ⁻¹)
Calcul	P3MT	$8,5 \pm 0,6$
Calcul	P3HT	$7,9 \pm 0,2$
Mesure [57]	P3HT	7,9

TABLE 3.4 – Récapitulatif des coefficients de diffusion de l’exciton dans le P3MT et le P3HT.

ont été enlevées, puis dans un second temps en considérant le P3HT avec sa propre structure chimique. Les résultats obtenus sont en remarquable accord avec la mesure expérimentale publiée dans la littérature. Par ailleurs, les caractéristiques structurales des deux modèles sont également en très bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature. La présente méthode est donc pleinement validée sur ce cas du polymère P3HT. Cette méthodologie semble donc posséder la puissance prédictive nécessaire pour explorer d’autres matériaux, notamment dans les cas où la mesure du coefficient de diffusion, qui peut s’avérer délicate, n’est pas possible. C’est le cas de l’O-IDTBR qui sera abordé ultérieurement. Mais avant d’y arriver, il est intéressant de voir si l’on peut aller au-delà du calcul du coefficient et obtenir la longueur de diffusion de l’exciton.

3.4.7 Temps de vie radiatif et longueur de diffusion de l’exciton dans le polymère P3HT

La deuxième méthode proposée dans le cadre de cette thèse (Sec. 3.3) va nous fournir l’ingrédient complémentaire au coefficient de diffusion pour déterminer la longueur de diffusion de l’exciton : son temps de vie radiatif. Pour rappel, cette méthode consiste à échantillonner la trajectoire du système à température ambiante dans la PES S_1 , et pour chacun des échantillons, à calculer les coefficients d’Einstein $A_{S_1 \rightarrow S_0}^n$ (Eq. 3.14) caractérisant la transition vers la PES S_0 . J’ai utilisé la trajectoire du P3HT dans la PES S_1 que j’avais obtenue précédemment pour déterminer le coefficient de diffusion de l’exciton. Ainsi, le coefficient de diffusion et le temps de vie seront deux caractérisations différentes effectuées sur le même système ayant eu la même évolution à température ambiante.

Pour en revenir au calcul du temps de vie radiatif, et du spectre d’émission, un nombre N de configurations équidistantes (en temps) est sélectionné. N doit être assez grand pour être représentatif de la dynamique du système à $T = 300$ K dans la PES S_1 explorée. Cependant, il faut aussi veiller à ce que l’échantillonnage ne soit pas trop rapproché, car les configurations doivent être décorréliées les unes des autres. Eu égard à ces deux contraintes, nous considérons alors les valeurs $N=45$, 100, 200 pour lesquelles les configurations sont respectivement espacées de 0.88, 0.40 et 0.20 ps (sur les 40 ps que durent la trajectoire). Ainsi, nous avons calculé le spectre d’émission pour ces valeurs de N en suivant la méthode décrite dans la section 3.3. Ces spectres sont représentés sur la figure 3.24.

La largeur globale du spectre est constante (d’environ 0.6 eV) et indépendante de l’échantillonnage, mais celui-ci impacte la position et la largeur des pics qui composent ledit spectre. Des trois spectres, celui qui est obtenu avec l’échantillonnage le plus fin ($N=200$, courbe orange) est le plus proche du spectre mesuré à $T = 300$ K (ligne en tirets noirs). Il est donc nécessaire d’avoir une statistique importante pour

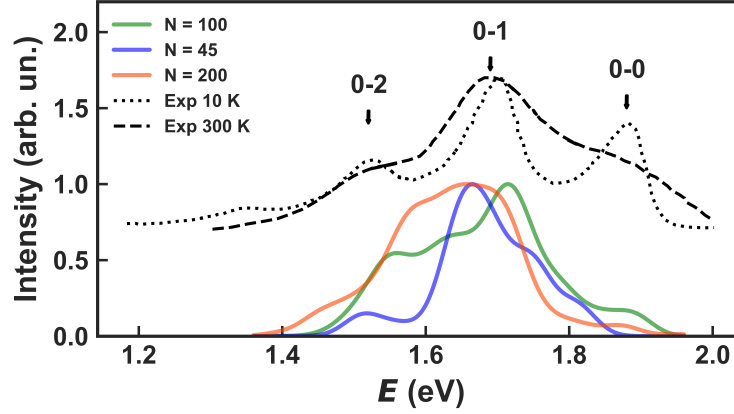


FIGURE 3.24 – Spectres d’émission du P3HT. En bas, les spectres calculés avec $N=45$ (courbe bleue), 100 (courbe verte) et 200 (courbe orange) configurations. En haut, les spectres expérimentaux à $T=10$ K [114] et 300 K [106] ont été décalés verticalement (de 0.7 a. u.) pour faciliter la visualisation. Les flèches indiquent la position des transitions à 0 (0-0), 1 (0-1) et 2 (0-2) phonons.

mieux se rapprocher de la mesure, et c’est donc cet échantillonnage à $N = 200$ qui est le plus représentatif.

Comme il a été mentionné dans la section 2.2, la bande interdite est sous-estimée en DFT [115]. Les spectres calculés ont donc été décalés de $\epsilon = E_{0-0}^{exp} - E_{0-0}^{DFT}$, où E_{0-0}^{exp} est la bande interdite mesurée expérimentalement qui vaut 1.9 eV [106, 109] et E_{0-0}^{DFT} est la valeur obtenue en DFT (0.7 eV). Ce décalage qui aligne les pics vibroniques 0-0 du calcul avec la mesure résulte également dans un alignement des pics 0-1 et, dans une moindre mesure, des pics 0-2. En ce qui concerne les intensités des pics, le pic vibronique 0-0 est relativement moins intense que le pic 0-1 dans notre résultat, ce qui est aussi le cas expérimentalement. Ce ratio entre les intensités des deux pics est attribué dans la littérature [116, 117] à un couplage interchaîne des chromophores plus important que le couplage intrachaîne. C’est d’ailleurs une propriété des films de P3HT [117] liée à la présence des régions amorphes. Le fait que nous observons ce type de comportement dans notre système s’explique par le fait que la longueur de cohérence dans le P3HT est d’environ 6.5 unités de thiophène [118]. Or la cellule de simulation que nous avons construite comprend 6 thiophènes, et ne peut donc contenir qu’un seul chromophore. Donc, seules les interactions interchaînes sont possibles.

La modélisation proposée ici contient donc tous les ingrédients à l’origine de la recombinaison radiative de l’exciton, c’est à dire l’exploration dynamique de la surface d’énergie potentielle S_1 à température ambiante, puis la transition vers la surface d’énergie potentielle S_0 , qui produisent le spectre d’émission et ses différents spectres vibroniques. Elle est donc beaucoup plus complète que les approches standards qui calculent les éléments de couplage électronique entre les états excités et fondamentaux d’une configuration atomique unique du système.

Les temps de vie radiatif de l’exciton dans l’état S_1 obtenus pour les trois valeurs de N sont résumés dans le tableau 3.5. Les incertitudes $\Delta\tau$ sur les valeurs de τ ont été évaluées à partir de la largeur du spectre tout en tenant compte de la présence de trois pics vibroniques.

TABLE 3.5 – Temps de vie radiatif τ et erreurs associées $\Delta\tau$ en fonction du nombre de configurations N .

N	τ (ps)	$\Delta\tau$ (ps)
45	682	172
100	406	129
200	475	120

Pour l’échantillonnage le plus représentatif, soit pour $N=200$, la valeur du temps de vie radiatif de l’exciton τ est donc égale à 475 ± 120 ps. Combinée avec le coefficient de diffusion de l’exciton $\mathcal{D}_{\text{P3HT}}$, cette valeur résulte dans une longueur de diffusion de l’exciton $L = \sqrt{\mathcal{D}\tau} = 19.5 \pm 2.5$ nm. Ce résultat est en excellent accord avec la valeur de 20 nm mesurée expérimentalement par Ohkita et al.[57]. Pour rappel, ces mesures ont sélectivement été menées dans la partie cristalline du P3HT, ce qui légitime totalement la comparaison avec le modèle de nos études.

Cet accord entre la longueur de diffusion de l’exciton mesurée et calculée par la combinaison des deux méthodes proposées, et appliquées sur la même portion de trajectoire dans la PES S_1 , témoigne de la très bonne prédictivité de celles-ci. Bien que cette étude ait été réalisée en DFT avec l’approximation PBE pour la fonctionnelle d’échange et corrélation, qui sous-estime la valeur de la bande interdite, un simple décalage des énergies de transition pour aligner la bande interdite sur la valeur expérimentale permet d’obtenir un très bon résultat. Une alternative pour gérer ce problème serait de recourir à des approximations plus sophistiquées de la DFT. Cependant, de telles sophistications élèveraient considérablement les coûts calculatoires.

3.4.8 Conclusion sur la validation de la méthode dans le P3HT

Dans cette section, les deux méthodes proposées pour calculer le coefficient de diffusion de l’exciton et le temps de vie radiatif ont été appliquées au polymère P3HT. Le schéma de description proposé permet :

- de décrire l’évolution à température finie de la structure cristalline vers la *Form I* du P3HT cristallin observée expérimentalement, avec des paramètres structuraux en très bon accord avec les mesures. Ce point valide donc l’emploi de la dynamique moléculaire ab initio pour décrire le matériau.
- de déterminer une valeur de coefficient de diffusion de l’exciton en très bon accord avec la valeur expérimentale. Cela valide donc la description de l’état excité du matériau par la méthode ROKS, ainsi que le calcul des centres des fonctions de Wannier comme descripteur de la trajectoire de l’exciton.
- de calculer le spectre d’émission et le temps radiatif. La combinaison de ce dernier avec le coefficient de diffusion permet d’obtenir une longueur de diffusion de l’exciton en très bon accord avec la valeur expérimentale. Ce dernier aspect repose à nouveau sur la pertinence de la modélisation de l’état excité à température finie par une dynamique moléculaire basée sur ROKS. L’impact de la sous-estimation de la bande interdite se réduit à un simple décalage des énergies de transition.

Fort de cette validation de la méthodologie sous différentes facettes, je l’ai dans un deuxième temps appliqué à un autre semi-conducteur organique pour lequel la

diffusion de l’exciton n’a pas été caractérisée expérimentalement.

3.5 Application à un cristal de molécules : le cas de l’O-IDTBR

3.5.1 Généralités sur le O-IDTBR

L’IDTBR (un acronyme pour IndacenodiThiophène-Benzothiadiazole Rylene) est un semiconducteur organique qui a attiré une attention particulière en tant qu’accepteur non-fullerène (NFA) prometteur dans les OPV.

En premier lieu, cette sous-section présente des caractéristiques chimiques et structurales expérimentalement établies pour ce semiconducteur. Par la suite, les propriétés électroniques du matériau les plus importantes pour les applications en OPV seront également rappelées. Celles-ci permettront de clairement préciser l’intérêt pour l’O-IDTBR dans le cadre de mes travaux.

L’IDTBR se distingue des accepteurs dérivés de fullerène par sa structure moléculaire optimisée pour améliorer les propriétés électroniques et l’absorption de la lumière. Cette molécule se compose d’un noyau central d’IndacenodiThiophène (partie IDT du nom IDTBR) couplé à des unités benzothiadiazole (partie B du nom IDTBR), et des groupements terminaux (rhodamine, partie R du nom IDTBR). Cet agencement confère à la molécule une structure Accepteur-Donneur-Accepteur (A-D-A) d’électron (voir l’image (a) de la figure 3.25) : le noyau IDT constitue la partie donneuse d’électron, tandis que le benzothiadiazole et la rhodamine forment la partie accepteuse (voir illustration (c) de la figure 3.25). Cette structure moléculaire

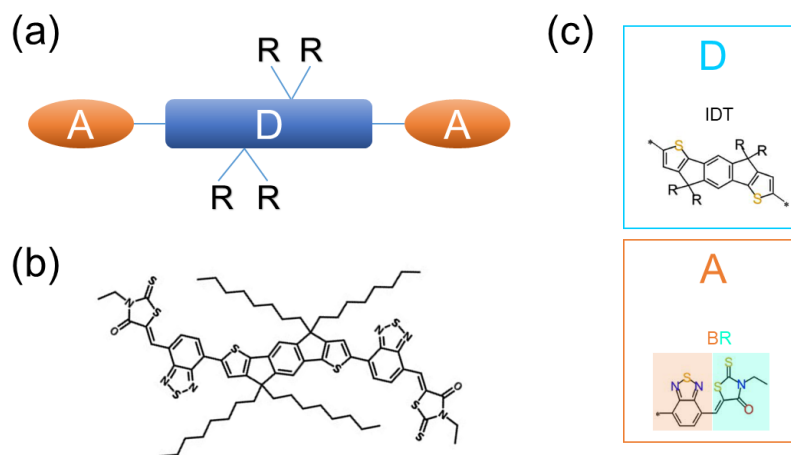


FIGURE 3.25 – Structure moléculaire de l’accepteur IDTBR. (a) Schéma A-D-A de la molécule dans lequel A représente la partie accepteuse d’électron de la molécule, D la partie donneuse et R les chaînes de ramifications. (c) Détails de D (encadré bleu en haut) et A (encadré orange en bas). (b) Structure chimique de la molécule O-IDTBR.

a été conçue d’une part pour améliorer la mobilité des porteurs de charges grâce à la rigidité et la planéité du noyau IDT, et d’autre part pour optimiser l’absorption de la lumière dans le visible à travers les terminaisons BR [119]. Dans le cas de la

molécule O-IDTBR, les ramifications (R) sont des chaînes octyles (voir image (b) de la figure 3.25). Cette ramification octyle favorise la cristallisation du semiconducteur O-IDTBR [119].

Bristow et al.[120] ont caractérisé la structure cristalline de l’O-IDTBR par diffraction des rayons X à la température de $T = 173$ K. Ils ont notamment identifié l’arrangement périodique représenté sur la figure 3.26, dans laquelle les molécules s’organisent en une structure réticulaire. Les interactions $\pi - \pi$ aboutissent à un

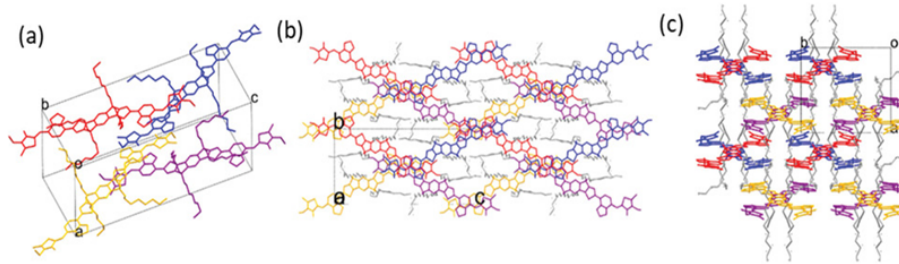


FIGURE 3.26 – Structure cristallographique de l’O-IDTBR. (a) Vue en perspective. (b) Vue selon la direction de l’empilement, i.e b . (c) Vue suivant la direction c . Images a issues de la référence [120], dont les données sont disponibles à l’adresse <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?pid=ccdc:1889754>.

réseau tridimensionnel où les molécules voisines interagissent principalement par les parties acceptuses (BR). En outre, en raison de la dimension 3D de cet empilement, la diffusion de l’exciton, tout comme la mobilité des porteurs de charge, sont communément admises comme étant isotropes [120].

Les propriétés optoélectroniques de l’O-IDTBR sont influencées par ses caractéristiques structurales. Il présente une bande interdite de faible valeur, généralement autour de 1,63 eV [119], et une absorption forte dans la gamme du visible, ce qui en fait un excellent candidat pour les dispositifs photovoltaïques. De plus sa mobilité électronique élevée et ses niveaux d’énergie favorables facilitent le transfert efficace des électrons lorsqu’il est utilisé comme accepteur dans les mélanges actifs des OSCs [119]. Par ailleurs, dans le cas d’un mélange P3HT-PCBM où PCBM ([6, 6]-phényl-C61-butanoate de méthyle) est le matériau accepteur à base de fullerène qui a longtemps été utilisé en OPV, l’absorption de la lumière a lieu dans le donneur. Or l’O-IDTBR a un coefficient d’absorption plus élevé que celui du P3HT [119]. Ainsi, dans une couche active de P3HT :O-IDTBR, des excitons vont également être générés dans la partie acceptrice du mélange. Le mélange donne des efficacités de conversion de puissance (PCE pour *power conversion efficiency*) supérieures à 6 % [119], ce qui est significatif pour les OPV à base de P3HT. Lorsque l’O-IDTBR est combiné avec des polymères plus performants comme le PTB7-Th, les PCE peuvent même dépasser les 10 % [121].

Alors que Bristow et al. [120] se sont intéressés, en plus de la structure du cristal, à la mobilité des charges dans les molécules IDTBR, ils n’ont pas caractérisé le temps de vie radiatif ni le coefficient de diffusion de l’exciton dans le matériau. Classen et al. [122] ont mesuré le temps de vie de l’O-IDTBR, ou plus exactement ils ont extrait plusieurs temps de vie de la décroissance de photoluminescence avec le temps. Mais il n’y a pas eu de caractérisation structurale de leur matériau faite en même temps, et le coefficient de diffusion de l’exciton n’a pas été déterminé.

Dans cette partie nous allons déterminer pour le cristal d’O-IDTBR à la fois son

temps de vie radiatif et le coefficient de diffusion de l’exciton, qui seront combinés pour extraire la longueur de diffusion dans le but d’établir une corrélation claire entre l’arrangement moléculaire et la longueur de diffusion de l’exciton.

3.5.2 Localisation de l’exciton dans une molécule O-IDTBR

Avant de m’intéresser à la diffusion de l’exciton dans le cristal, j’ai d’abord étudié la localisation de l’électron et du trou sur une molécule unique d’O-IDTBR. En particulier, il a été mentionné en préambule de cette section qu’il est connu dans la littérature que l’O-IDTBR possède une structure A-D-A. En d’autres termes, la LUMO (l’orbitale en mesure de recevoir un électron) de la molécule devrait être principalement délocalisée sur les parties accepteuses de part et d’autre du noyau central donneur, tandis que l’HOMO, i.e. l’orbitale apte à céder un électron, devrait se localiser sur ce noyau. Pour le vérifier, nous avons fait le calcul sur une molécule d’O-IDTBR, qui contient 176 atomes, dans une cellule de simulation dont les dimensions sont telles que la molécule est isolée de ses images périodiques. Ensuite, sa géométrie est dans un premier temps optimisée dans l’état fondamental S_0 . Dans cette géométrie, j’ai tout d’abord calculé la densité des orbitales HOMO et LUMO de la molécule dans son état fondamental. Ces densités sont montrées sur la figure 3.27a. Nous y observons une orbitale HOMO essentiellement localisée sur le noyau IDT, traduisant le caractère donneur attendu, tandis que la LUMO est délocalisée sur les deux extrémités BR, signe du caractère accepteur de ces dernières. La struc-

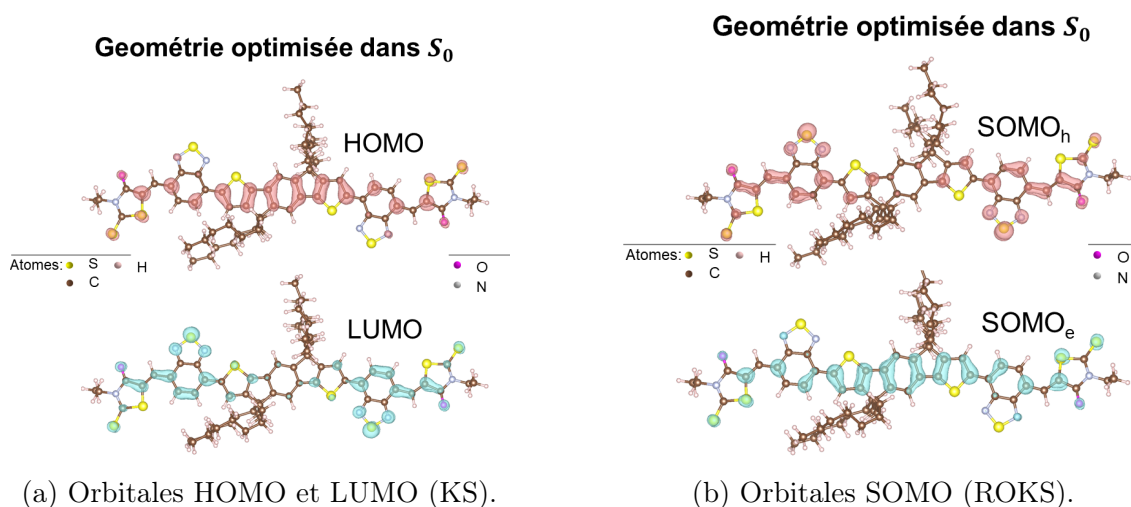


FIGURE 3.27 – Distribution de densités des orbitales dans l’O-IDTBR (isosurface 0.002). Géométrie optimisée dans l’état S_0 (les positions atomiques sont strictement identiques, les différences apparaissant sont uniquement liées à l’angle de visualisation).

ture A-D-A est donc confirmée dans l’état fondamental S_0 . Toutefois, l’excitation de la molécule vers l’état singulet S_1 entraîne une réorganisation des densités électroniques pour passer des orbitales HOMO et LUMO aux SOMO typiques de la ROKS. Cette réorganisation est telle que la distribution spatiale des deux orbitales est intervertie (Fig. 3.27b). Cette distribution, bien que surprenante au premier abord, est parfaitement compatible avec le caractère donneur de trou de la molécule O-IDTBR. En effet, l’orbitale SOMO_h est localisée aux extrémités de la structure moléculaire

et, dans ces conditions, il devient plus facile pour l’O-IDTBR de transmettre son trou au semiconducteur donneur, par exemple le P3HT. L’énergie nécessaire à cette réorganisation des orbitales, i.e. l’énergie d’excitation verticale, est de 1,23 eV.

Cependant, il est important de noter que cette configuration est transitoire. En effet, lorsque l’on relaxe la géométrie de la molécule dans la PES S_1 , les orbitales SOMO se redistribuent de sorte que l’orbitale de l’électron se situe d’un côté de la molécule, et celle du trou de l’autre (Fig. 3.28). Nous avons calculé l’énergie nécessaire d’une part à la réorganisation structurale, et d’autre part à la redistribution des orbitales électroniques HOMO et LUMO de la molécule dans l’état excité S_1 . Cette énergie vaut 246 meV. Ainsi, dans l’état excité, la structure A-D-A est perdue et l’électron,

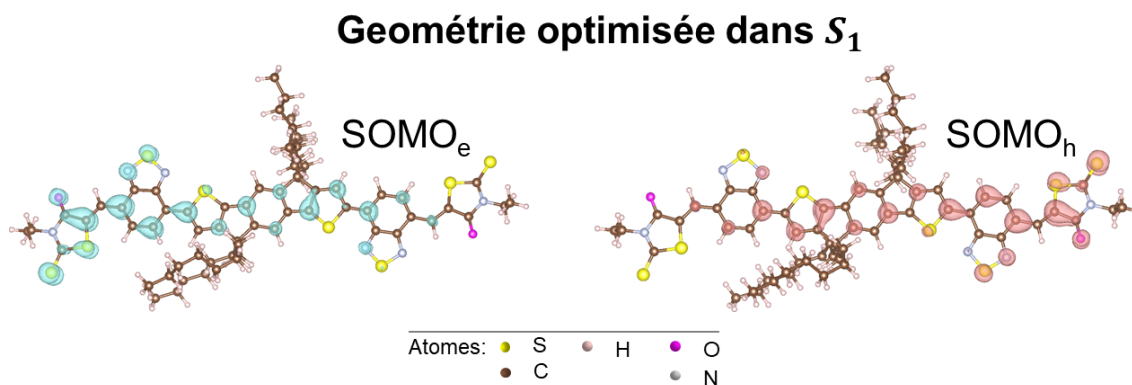


FIGURE 3.28 – Distribution de densités des SOMO de l’O-IDTBR (isosurface 0.002). Géométrie optimisée dans l’état S_1 .

tout comme le trou, n’ont aucune préférence particulière ni pour l’IDT, ni pour le BR. En outre, on peut remarquer que la nouvelle distribution des orbitales SOMO est plus favorable au transfert de charge ou d’exciton entre molécules d’O-IDTBR dans la structure cristalline représentée sur la figure 3.26 : l’électron dans l’état excité, délocalisé sur une extrémité d’une molécule, peut significativement interagir avec l’orbitale LUMO d’une molécule voisine dans son état fondamental S_0 .

Enfin, nous avons calculé la distribution de la densité de l’orbitale LUMO de la molécule, lorsque celle-ci est dans la géométrie d’énergie minimale de S_1 . Cette orbitale, représentée sur la figure 3.29, est essentiellement délocalisée sur les parties BR aux extrémités. On retrouve alors le caractère accepteur de ces unités BR.

On remarque que dans tous les calculs qui viennent d’être présentés, quelle que soit la géométrie (relaxée dans S_0 ou dans S_1) ou l’état électronique (S_0 ou S_1), les chaînes octyles ne contribuent pas aux orbitales. Cela rejoint la constatation déjà faite dans ce sens dans le cas du P3HT.

Pour compléter la caractérisation de l’électron et du trou de l’exciton dans la molécule dans l’état S_1 , j’ai calculé les fonctions de Wannier (MLWFs) et les centres de Wannier correspondants (Fig. 3.30). On y observe que le WFC_e est localisé d’un côté de la molécule en accord avec la distribution de l’orbitale $SOMO_e$ (Fig. 3.28), tandis que le WFC_h est situé de l’autre côté, concordant ainsi avec la distribution de l’orbitale $SOMO_h$. De surcroît, la distribution de la densité des MLWFs représentée sur la figure 3.31, indique clairement que la densité de la $MLWF_e$ ($MLWF_h$) de l’électron (du trou) est la même que la $SOMO_e$ ($SOMO_h$). Cela légitime ainsi le recours à WFC_e et WFC_h pour localiser l’électron et le trou dans la molécule.

Dans l’étape suivante, ces centres de Wannier sont utilisés pour déterminer le

Geométrie optimisée dans S_1

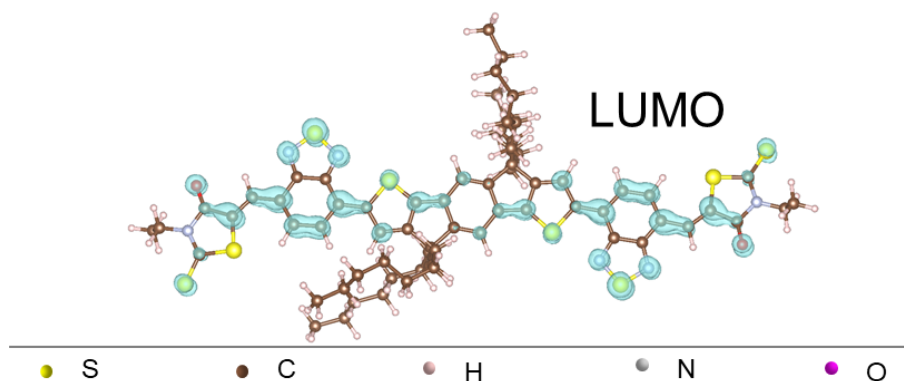


FIGURE 3.29 – Distribution de densité de la LUMO dans l’O-IDTBR (isosurface 0.002). Géométrie optimisée dans l’état S_1 .

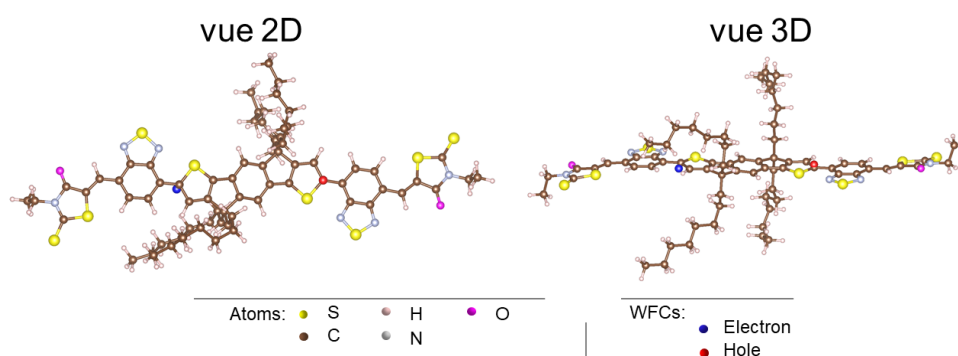


FIGURE 3.30 – Centres de Wannier de l’électron et du trou dans une molécule d’O-IDTBR isolée. Géométrie optimisée dans l’état S_1 .

coefficient de diffusion de l’exciton dans le cristal de O-IDTBR présenté dans la partie 3.5.1.

3.5.3 Diffusion de l’exciton dans l’O-IDTBR cristallin

Pour déterminer le coefficient de diffusion de l’exciton, j’ai construit un cristal d’O-IDTBR en partant de la structure expérimentale, caractérisée par Bristow et al. [120] et présentée sur la figure 3.26 de la sous-section 3.5.1. Les données concernant cette structure ont été publiées par les auteurs et sont disponibles à l’adresse URL indiquée dans la légende de la figure 3.26. La maille élémentaire contient quatre molécules, soit 704 atomes au total. Pour corriger un problème de compatibilité des paramètres de maille expérimentaux avec la symétrie monoclinique telle que définie dans la version 4.3 du code CPMD, j’ai permuté les axes b et c de la figure 3.26. Les nouveaux axes sont illustrés sur la figure 3.32 et les paramètres associés sont reportés dans le tableau 3.6. Les angles α , β et γ sont définis suivant la convention internationale de la cristallographie.

J’ai ensuite relaxé les positions atomiques de la structure déterminée expérimentalement pour obtenir la géométrie du minimum de l’état fondamental S_0 . Pour

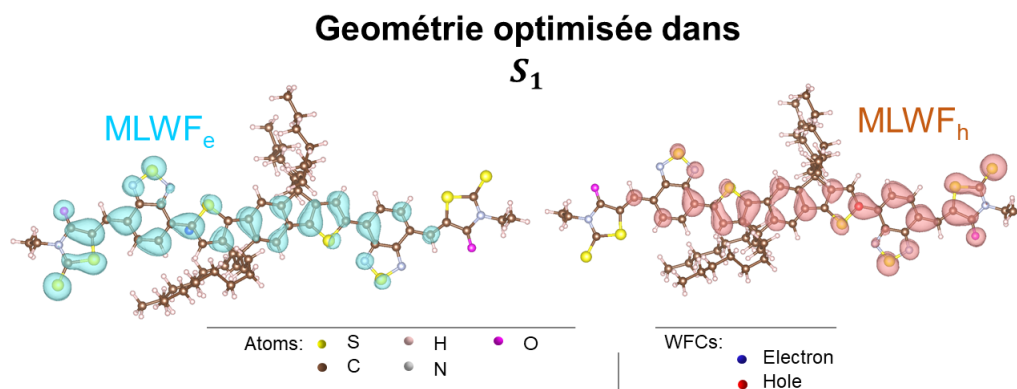


FIGURE 3.31 – Distribution des densité des MLWFs de l'électron (en vert clair) et du trou (en rouge clair) dans la géométrie optimisée dans S_1 de l'O-IDTBR (isosurface 0.0003).

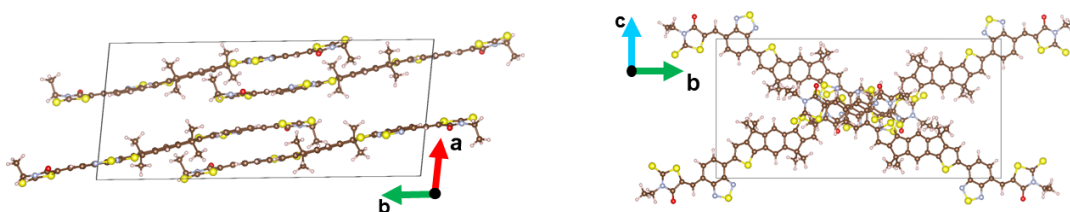


FIGURE 3.32 – Illustration de la maille utilisée dans le cadre la présente étude. Les atomes respectent le même code couleurs que celui utilisé dans les précédentes figures, à l'exception de l'oxygène qui, dans le cas présent est représenté en rouge.

réduire le nombre d'atomes à prendre en compte, et alléger ainsi le coût du calcul, j'ai remplacé dans la structure ainsi optimisée les chaînes octyles par de simples groupes méthyles. Ainsi, le nombre d'atomes dans la maille élémentaire passe de 704 à 368 atomes. La structure résultante est représentée sur la figure 3.32.

Dans cette géométrie, j'ai calculé la densité d'état électronique (eDOS) du système neutre (à N_e électrons), puis du système chargé (à $N_e + 1$ électron) (Fig. 3.33). En suivant le même procédé que celui décrit en 3.4.5.3 pour calculer l'énergie

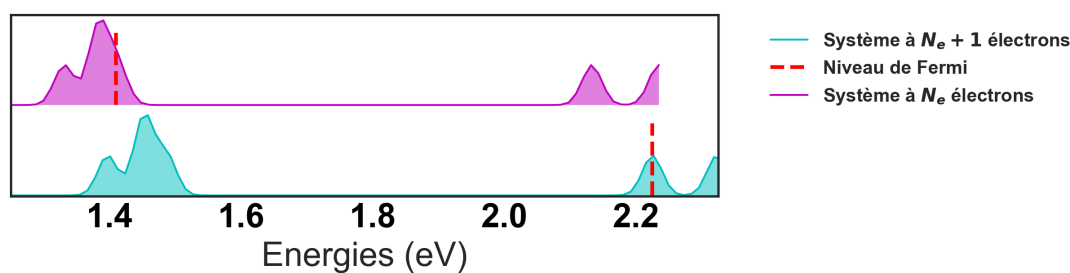


FIGURE 3.33 – Densité d'états (DOS) électronique dans le cristal d'O-IDTBR (avec les chaînes octyles). En magenta, système électriquement neutre. En cyan, système avec un électron supplémentaire. Les niveaux de Fermi sont indiqués par les tirets rouges.

de liaison de l'exciton dans le P3HT, j'ai déterminé un gap optique 0,81 eV pour le O-IDTBR. D'autre part, j'ai également calculé un gap optique $E_g^{\text{opt}} = 0,74$ eV. Au final, on obtient une énergie de liaison de l'exciton de 72 meV. L'exciton est donc

TABLE 3.6 – Paramètres de la cellule de simulation utilisée pour l’O-IDTBR en cristal.

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
13.77	32.71	15.81	96.29	90	90

plus faiblement lié dans le cristal d’O-IDTBR que dans celui P3HT (292 meV).

Pour l’étude de la diffusion et du temps de vie de l’exciton dans le cristal d’O-IDTBR, j’ai placé le système dans l’état S_1 . Pour commencer, et comme dans le cas de l’état S_0 , j’ai utilisé la structure expérimentale mentionnée plus tôt dans cette section que j’ai relaxée dans le minimum de la PES de S_1 . Puis sur cette géométrie, j’ai remplacé les chaînes octyles par des groupes méthyles. Les chaînes octyles jouant un rôle dans la structure du matériau, via leur encombrement stérique, pour éviter que cela modifie l’arrangement pendant la dynamique à température finie j’ai stabilisé la structure en imposant des contraintes (position fixée) sur le mouvement de certains atomes de carbones indiqués en vert-fluo sur la figure 3.34.

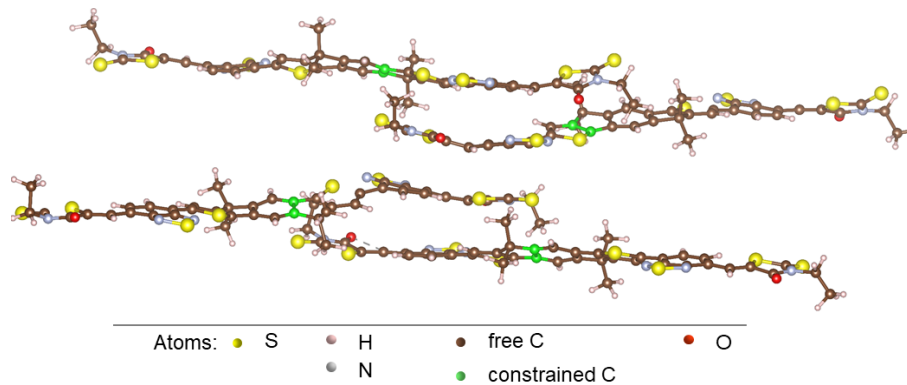


FIGURE 3.34 – Structure relaxée du cristal d’O-IDTBR, dans laquelle les chaînes octyles ont été remplacées par des méthyles. Les atomes de carbone contraints sont représentés en vert fluo.

De là, nous suivons le protocole de simulation décrit dans 3.4.2 pour porter le système à la température $T = 300$ K. Dans ce cas, la durée totale de la dynamique à température ambiante est égale à 32 ps. Pendant cette étape, les WFC sont calculés à intervalles réguliers. La figure 3.35 donne un exemple de centres de Wannier (WFC_e et WFC_h) et de MLWFs de l’électron et du trou pris à un instant de la trajectoire à $T = 300$ K. Cette figure montre que quand une charge (électron ou trou) est présente sur une molécule, non seulement sa densité est délocalisée sur celle-ci, mais elle possède une densité non-nulle sur les molécules à proximité. Lors du transfert du centre de Wannier entre deux molécules, celui-ci se produit essentiellement au niveau d’une terminaison BR de la molécule donneuse d’exciton et d’une terminaison BR de la molécule accepteuse d’exciton. Cette observation est indépendante de la nature (électron ou trou) de la particule, et elle s’applique donc également au transfert de l’exciton. Au-delà de la configuration particulière présentée sur la figure 3.35, ce transfert systématique par les terminaisons BR a pu être vérifié en suivant la trajectoire des WFC de l’électron et du trou superposée à celle des atomes.

L’objectif restant de quantifier le coefficient de diffusion de l’exciton dans le cristal d’O-IDTBR, le MSD du centre des WFC de l’électron et du trou a été calculé

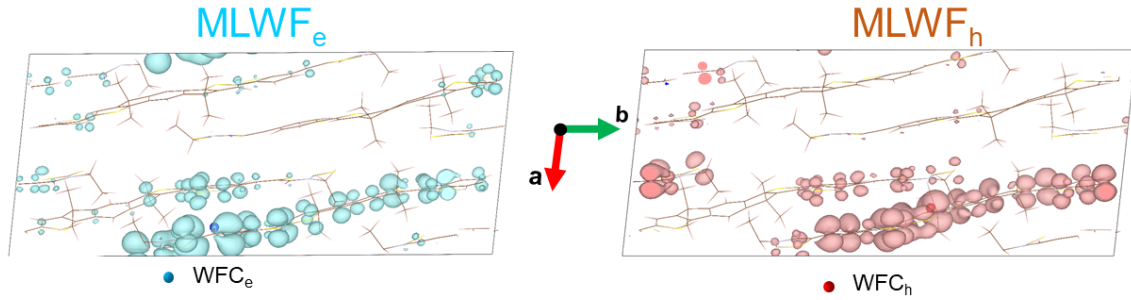


FIGURE 3.35 – Distribution de la densité de la MLWF_e (en rouge clair) et de la MLWF_h (en vert clair) dans une géométrie prise à un instant donné de la trajectoire à 300 K. Les centres de Wannier WFC_e et WFC_h correspondants sont également dessinés respectivement par des sphères rouge/bleue. La structure des molécules est représentée par des bâtonnets représente la structure des molécules dans le cristal.

en fonction du temps comme précédemment dans le cas du P3HT. Cependant, à la différence du P3HT où nous nous intéressons uniquement à la diffusion le long de la direction de l’empilement, dans le cas présent on s’intéresse à la diffusion 3D, ainsi qu’aux diffusions le long de chacun des axes. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 3.7. La courbe du MSD isotrope en fonction du temps est représentée

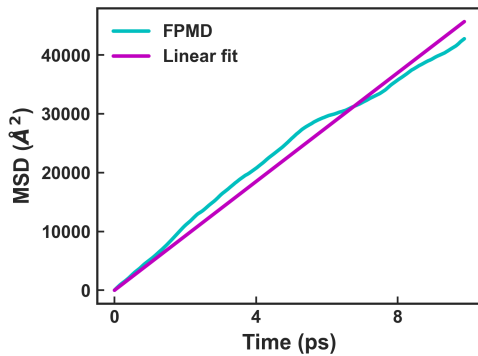


FIGURE 3.36 – MSD(t) à partir duquel le coefficient de diffusion 3D a été calculé.

TABLE 3.7 – Coefficients de diffusion \mathcal{D} isotrope et selon chaque axe du cristal.

Direction	$\mathcal{D} (\times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$
3D	77.0
a	32.5
b	139.0
c	59.4

sur la figure 3.36 à titre d’exemple. Dans le cas actuel du cristal de O-IDTBR et du fait que les dimensions de la cellule de simulation sont plus grandes que dans le cas du P3HT, nous négligeons les incertitudes liées au dépliage de la trajectoire, i.e. seul le cas $\epsilon = 0$ est considéré. Il ressort du tableau 3.7 que la diffusion de l’exciton est anisotrope, contrairement à l’affirmation généralement admise dans la littérature et rappelée dans la sous-section 3.5.1. Plus précisément, nous obtenons un coefficient de diffusion 3D de $77,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, une contribution prépondérante venant de la diffusion le long de l’axe **b**. Cette dernière est environ deux fois plus importante que la diffusion le long de l’axe **c** et quatre fois plus grande que celle le long de l’axe **a**.

Bien qu’il n’existe pas dans la littérature de mesure expérimentale directe du coefficient de diffusion de l’exciton dans le semiconducteur O-IDTBR, la valeur calculée dans cette étude est de l’ordre de grandeur des coefficients de diffusion expérimentaux.

taux reportés dans la littérature pour les NFA. Par exemple Firdaus et al. [41] ont mesuré le coefficient de diffusion de l’exciton dans divers accepteurs NFA, parmi lesquels le Y6, l’ITIC et l’IT-4F. Le coefficient de diffusion y est respectivement de $54,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $25,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et $47,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Par rapport au P3HT, on trouve ici un coefficient de diffusion dans la direction de l’empilement $\pi - \pi$ (plus ou moins dans la direction \mathbf{a}) 3 à 4 fois plus élevé. Cet écart n’est pas dû à l’espacement entre les molécules d’O-IDTBR, qui est du même ordre de grandeur que la distance entre les polymères de P3HT. On peut penser que ce coefficient de diffusion plus élevé viendrait de la quasi-localisation à la zone de transfert (l’extrémité BR des molécules) à mettre en comparaison avec la délocalisation tout le long du polymère dans le cas du P3HT.

Pour évaluer la longueur de diffusion dans le cristal d’O-IDTBR, nous allons dans ce qui suit évaluer le temps de vie de l’exciton.

3.5.4 Temps de vie radiatif de l’O-IDTBR cristallin

Pour évaluer le temps de vie de l’exciton dans l’O-IDTBR, nous avons d’abord construit deux ensembles de configurations à partir de la trajectoire utilisée pour calculer le coefficient de diffusion de l’exciton. Le premier ensemble se compose de $N=40$ configurations sélectionnées à intervalles réguliers de 0,8 ps, tandis que le second contient $N=160$ configurations espacées de 0,2 ps. Pour chacun de ces ensembles, le temps de vie et le spectre de photoluminescence ont été calculés selon la méthode décrite dans la section 3.3.

Au préalable, afin de déterminer la correction à apporter aux énergies de transition calculées, la bande interdite de Kohn-Sham, $\Delta\epsilon$, a été déterminée (0,72 eV). À titre de comparaison, la bande interdite optique expérimentale de l’O-IDTBR est de 1,63 eV [119]. Les énergies de transition ont donc été ajustées en alignant le gap de Kohn-Sham avec le gap expérimental. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 3.37, et comparés au spectre expérimental fourni en supplément d’information par Classen et al. [122]. En comparant les deux spectres aux résultats expérimentaux, une différence remarquable apparaît entre les largeurs spectrales. La largeur du spectre expérimental, d’environ 0,7 eV, est presque deux fois plus grande que celle des spectres avec $N=40$ (environ 0,26 eV) et $N=160$ (environ 0,35 eV). Bien que l’augmentation du nombre de configurations de 40 à 160, n’augmente que légèrement la largeur du spectre, on observe que la position du pic d’intensité maximale est mieux alignée avec celle de l’expérience lorsqu’on a plus de configurations.

Par ailleurs, pour vérifier que les contraintes imposées au mouvement de certains atomes du système ne sont pas à l’origine de la faible largeur du spectre calculé, j’ai reconsidéré à ce stade le cas de la molécule O-IDTBR complète, avec ses chaînes octyles comme ramifications. Pour ce faire, le système laissé à la phase d’optimisation de la géométrie dans la PES S_1 , a été repris et amené à une température de 300 K pour produire une trajectoire 41 ps, sans aucune contrainte. Pour calculer le spectre d’émission et le temps de vie, un ensemble de $N=66$ configurations régulièrement espacées de 0,62 ps a été construit. Le spectre obtenu est également représenté (en vert) sur la figure 3.37. Nous observons que cela n’affecte pas la largeur du spectre et produit seulement un faible décalage de la position du maximum d’énergie.

L’écart observé entre le spectre calculé et le spectre expérimental apparaît au niveau d’énergies plus petites que la bande interdite. Cette différence pourrait être

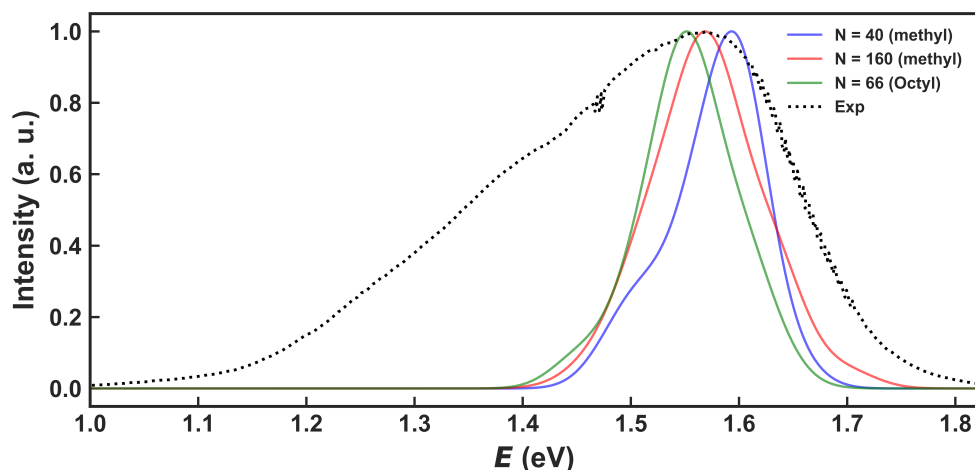


FIGURE 3.37 – Spectre d’émission du NFA O-IDTBR. Le spectre expérimental, représenté en trait pointillé noir, est issu de la référence [122]. La courbe en bleu correspond au spectre calculé pour un échantillonnage de $N=40$ configurations, celle en rouge pour $N=160$ configurations dans le système avec des méthyles comme ramification. La courbe en vert est le spectre calculé en incluant les chaînes d’octyles, ce qui évite de contraindre des atomes.

liée à des différences structurales entre notre modèle et le système sur lequel les expériences ont été réalisées, qui peut présenter des défauts par exemple si la solution d’O-IDTBR utilisée n’a pas été suffisamment purifiée, ou s’il y a des zones qui ne sont pas parfaitement cristallines, voire amorphes, ou des différents cristaux formant un matériau polycristallin. Or il n’y a pas de caractérisation structurale du matériau O-IDTBR caractérisé par photoluminescence par Classen et al. [122], de même qu’il n’y avait pas de spectre de photoluminescence publié dans le travail de Bristow et al. [120].

TABLE 3.8 – Temps de vie radiatif dans l’O-IDTBR calculés pour différents échantillonnages, et avec ou non remplacement des chaînes octyles par des méthyles.

	Méthyle		Octyle
N	40	160	66
τ (ps)	740	859	674

Les temps de vie correspondant aux trois spectres que nous avons calculés sont présentés dans le tableau 3.8. Sur structure identique, i. e. avec des méthyles, le temps de vie a augmenté un peu lorsque plus de configurations ont été considérées, alors que l’effet inverse avait été obtenu pour le P3HT. Il n’y a donc probablement pas de corrélation entre l’augmentation de l’échantillonnage est l’augmentation ou la réduction du temps de vie calculé. Le temps de vie du système complet, avec les octyles, est un peu plus faible, et plus proche du résultat pour le méthyle avec 40 configurations. En ce qui concerne la comparaison avec les mesures, dans le même article de Classen et al. [122] dont nous avons extrait le spectre de photoluminescence

est reportée une valeur 561,5 ps. En examinant de plus près la courbe de photoluminescence résolue en temps (TRPL) qu’ils présentent, on observe qu’elle n’est pas du tout mono-exponentielle. Dans le supplément d’information, les auteurs reportent en effet trois temps de vie qu’ils ont extraits d’un ajustement tri-exponentiel : $\tau_1 = 316,4$ ps (avec un poids de $A_1=0,547$), $\tau_2 = 882$ ps (avec un poids de $A_2=0,419$) et $\tau_3 = 4328$ ps (avec un poids de $A_3=0,035$). La valeur de 561,5 ps annoncée dans l’article résulte de la moyenne pondérée de τ_1 et τ_2 (i. e. $(A_1 \times \tau_1 + A_2 \times \tau_2)/(A_1 + A_2)$). Il est à noter tout d’abord que si le troisième temps est intégré dans la moyenne, on obtient plutôt 693 ps. À la moyenne des différents temps observés, nous préférons considérer les différentes valeurs prises isolément. Le troisième temps (τ_3) avec une très petite amplitude (dix fois plus faible que pour τ_2) est peut-être dans la limite de l’ajustement. Pour les deux autres, on constate que nos valeurs ne sont pas très éloignées du $\tau_2 = 882$ ps. Il se pourrait donc que nos calculs donnent la partie du spectre de photoluminescence et un temps de vie parmi ceux mesurés, et que le reste du spectre de photoluminescence et l’autre temps de vie soit dû à des imperfections comme des défauts, grains ou parties amorphes. Pour lever ce doute, il faudrait une caractérisation combinée de la structure et du temps de vie radiatif comme cela a été fait précédemment dans l’équipe sur d’autres matériaux pour l’OPV [123].

TABLE 3.9 – Longueurs de diffusion de l’exciton calculées pour le cristal d’O-IDTBR.

Direction	3D	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
L (nm)	72,0	46,8	96,7	63,3

Les longueurs de diffusion 3D et dans les principales directions du cristal d’O-IDTBR calculées avec le temps de vie radiatif obtenu en incluant les octyles ($\tau = 674$ ps) sont reportées dans le tableau 3.9. On constate que l’exciton diffuse sur une distance caractéristique plus longue dans la direction *b*, celle qui correspond plus ou moins à l’axe principal des molécules. Expérimentalement, il est d’usage de considérer plutôt la longueur de diffusion 3D, qui est de 72,0 nm selon notre calcul. Pour comparaison, les NFA ayant les plus grandes longueurs de diffusion tels que l’IT-4F et le Y6, ont respectivement des longueurs de diffusion de 47,4 et 37,0 nm [41]. La valeur que nous obtenons est plus élevée. Il se pourrait que cela soit dû au fait que notre système d’étude est un cas idéal parfaitement cristallin et sans défauts. Les voies de désexcitation non-radiatives n’ont pas aussi été prises en compte. Cela n’est pas forcément le cas expérimentalement. Une autre possibilité est de vérifier si, pour l’un des deux autres NFA dont la longueur de diffusion est connue, le calcul dans le cas de la maille cristalline sans défaut conduit à une longueur de diffusion plus élevée. C’est ce qu’a commencé à faire notre collègue en stage de master 2 Emeline SOLA, en ciblant le cas du Y6. Dans la durée de ce stage de master, seul le temps de vie radiatif de la molécule isolée a été obtenu en appliquant la méthode présentée dans la section 3.3. Néanmoins, ces calculs seront poursuivis dans le cadre de la prochaine thèse de Julien Taillieu qui débutera le 1^{er} octobre prochain. A ce stade on note que la valeur du temps de vie radiatif obtenue pour la molécule de Y6 isolée ($\tau \approx 1,5$ ns) s’approche encore une fois de l’un des trois τ (1,3 ns, avec un poids de 0,58) extrait par Classen et al. [122].

3.5.5 Conclusion

Dans cette section, nous avons caractérisé la diffusion de l’exciton dans l’accepteur non-fullerène O-IDTBR. Nous avons vérifié que la molécule d’O-IDTBR possède une structure A-D-A, comme couramment rapporté dans la littérature [120]. En d’autres termes, nous avons montré, à l’instar de Gertsen et al. [124], que les orbitales HOMO sont principalement distribuées sur l’unité IDT, tandis que les orbitales LUMO sont localisées sur les terminaisons BR, de part et d’autre du noyau IDT.

Cependant, nous avons observé qu’une fois la molécule dans l’état excité S_1 , ce caractère est perdu. En particulier, pour la géométrie d’énergie minimale dans S_0 , l’orbitale de l’électron occupe le noyau central IDT, tandis que l’orbitale du trou est dispersée sur les terminaisons BR. Pour la géométrie d’énergie minimale dans S_1 , ni l’électron ni le trou ne montrent de préférence pour le IDT ou le BR.

En comparant les fonctions de Wannier avec les orbitales SOMO calculées dans l’état excité S_1 , nous avons démontré que les deux possèdent la même distribution spatiale, justifiant l’utilisation des WFC pour représenter les porteurs de charge. Nous avons ensuite déterminé le coefficient de diffusion de l’exciton dans le cristal d’O-IDTBR, accédant ainsi à la prédiction d’une grandeur qui n’a pas été déterminée expérimentalement dans la littérature à ce jour. Les valeurs obtenues se situent dans la gamme des coefficients de diffusion mesurés pour les NFA, et nous avons également montré que la diffusion de l’exciton est anisotrope.

En plus du coefficient de diffusion, le temps de vie radiatif de l’exciton a été calculé. La comparaison avec les mesures publiées à ce jour n’est pas triviale, la réponse de photoluminescence résolue en temps présentant différentes constantes de temps. L’une des constantes correspond à la valeur prédite dans le système cristallin parfait considéré dans nos calculs. Enfin, nous avons déterminé la longueur de diffusion de l’exciton. La valeur calculée ici est élevée, et supérieure à celle mesurée expérimentalement pour les NFA ayant les plus longues distances de diffusion.

3.6 Conclusion générale

Ce chapitre a mis en évidence l’efficacité et la robustesse des méthodes proposées pour caractériser la diffusion des excitons et le temps de vie radiatif dans les semi-conducteurs organiques à température finie, et pour estimer la longueur de diffusion des excitons en combinant ces deux paramètres. Dans un premier temps (Sec. 3.4), les méthodologies développées ont été validées avec succès sur le polymère donneur P3HT, dont les propriétés excitoniques sont bien documentées dans la littérature. Dans un second temps (Sec. 3.5), la méthode a été appliquée à la molécule O-IDTBR, utilisée comme NFA, pour laquelle les caractéristiques de diffusion de l’exciton sont nettement moins bien connues expérimentalement.

Dans ce chapitre, nous avons focalisé notre attention exclusivement sur les caractéristiques de la diffusion des excitons au sein d’un matériau spécifique. Une étude comparative, englobant plusieurs matériaux, aurait permis de mieux établir les corrélations entre la structure et la diffusion des excitons. De plus, l’exploration des effets non-adiabatiques, qui consisterait à analyser la dynamique du système lors du passage d’une surface d’énergie potentielle (PES) à une autre, représenterait une avancée significative dans ce domaine.

Chapitre 4

Transfert de chaleur dans les semiconducteurs organiques

Sommaire

4.1	Contexte	77
4.2	Dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre (AEMD)	79
4.2.1	De l'équation de la chaleur à la conductivité thermique : principe de l'AEMD	80
4.2.2	Mise en application en dynamique moléculaire	82
4.3	Transport de chaleur dans le P3HT cristallin	83
4.3.1	Description des systèmes étudiés	83
4.3.2	Conditions de simulations	85
4.3.3	Transport intra-polymères	86
4.3.4	Transport inter-polymères	92
4.4	Conclusion	96

Ce dernier chapitre concerne l'autre volet de ma thèse portant sur les phénomènes de transfert de chaleur dans les semiconducteurs organiques, et plus précisément dans le P3HT. Dans la section 4.1, le contexte ainsi que les objectifs de cette partie de ma thèse sont présentés. Puis dans la section 4.2 la méthode utilisée pour étudier les transferts de chaleur dans le P3HT, est décrite. Enfin, la section 4.3 est consacrée aux résultats obtenus.

4.1 Contexte

L'objectif de cette partie de ma thèse est double. D'une part, il s'agit d'étudier la conductivité thermique d'un matériau organique, en l'occurrence le P3HT, afin d'identifier de possibles pistes pour le rendre plus performant dans des dispositifs thermoélectriques. D'autre part, le second objectif est d'étudier si le transfert thermique est possible quand il y a des interactions faibles, comme les liaisons $\pi - \pi$ entre les chaînes de P3HT empilées.

Ce deuxième aspect se positionne dans le cadre assez général de la compréhension du transfert thermique au niveau atomique. En effet, il y a des configurations où le transfert devrait se faire entre atomes non-liés de manière covalent. C'est le cas par exemple dans l'expérience SThM (*Scanning Thermal Microscopy*) où une sonde locale peut être utilisée pour caractériser thermiquement une couche de molécules [125] (Fig. 4.1). Les molécules sont liées de manière covalente à la surface d'or, mais

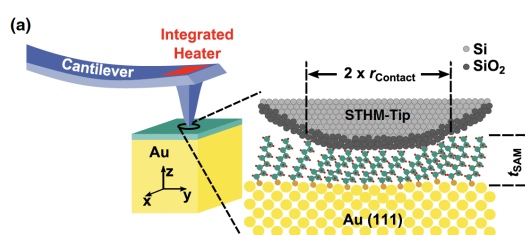


FIGURE 4.1 – Schéma de principe d'une expérience SThM [125].

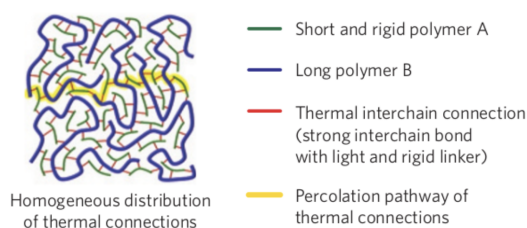


FIGURE 4.2 – Schéma d'un mélange de polymères avec chemins thermiques intra et interchaines [126].

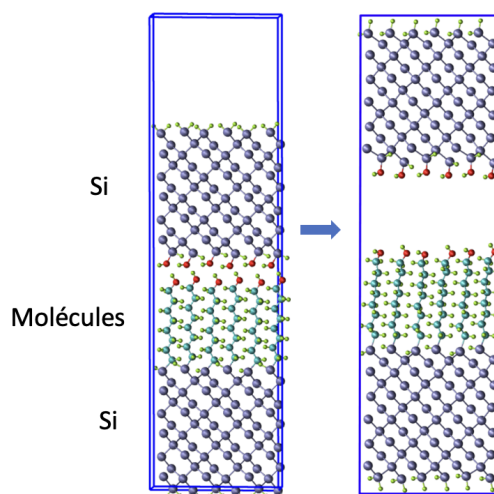


FIGURE 4.3 – Modèle atomique de l'expérience SThM. À gauche la structure initiale. À droite la structure après thermalisation à 300 K [127].

a priori pas à la sonde locale. Dans le but de détecter si un flux de chaleur peut passer entre deux blocs liés faiblement, lors de sa thèse soutenue en 2022 [127], Thuy-Quynh Duong, sous la supervision de ma directrice de thèse, avait construit un modèle présenté sur la figure 4.3. Dans ce modèle, une couche de molécule est en interaction covalente avec un bloc de silicium d'un côté, alors que de l'autre côté des terminaisons OH permettent de faire des liaisons hydrogène. L'idée était de chauffer le bloc de silicium du bas et de déterminer si l'échauffement se transfère au bloc du haut via ces liaisons faibles. Toutefois la démonstration n'a pas pu être faite car la cohésion entre les deux parties du modèle était trop faible, ce qui avait conduit le bloc du haut à se détacher du reste de la structure (Fig. 4.3).

L'étude de Kim et al. [126], dont le principe est donné sur la figure 4.2, nous a suite à cela inspiré pour tenter une nouvelle démonstration. En effet, Kim et al. ont construit des mélanges d'un polymère long et d'un court et l'on optimisé de manière à ce que la conductivité thermique de l'ensemble soit maximal. Leur interprétation est

que ce maximum se produit lorsqu'un chemin de percolation thermique est créé dans le milieu, combinant des transferts de chaleur le long des chaînes et des transferts entre chaînes au niveau de liaisons hydrogène. Il nous a donc semblé qu'un système homogène combinant liaisons covalentes et liaisons plus faibles pourrait davantage convenir. Or le P3HT, avec son empilement de chaînes en interaction $\pi - \pi$ constitue un tel système. Nous verrons donc dans ce chapitre comment le cristal de P3HT nous a permis d'aller plus loin dans l'étude des transferts thermiques entre systèmes non-liés de manière covalente.

L'autre motivation de cette étude est la génération d'énergie par thermoélectricité. La thermoélectricité (au sens de l'effet Seebeck) est la capacité qu'ont certains matériaux de transformer un gradient de chaleur en électricité [128]. Un matériau thermoélectrique est d'abord caractérisé par un coefficient de Seebeck S élevé. Ce coefficient traduit la réponse électrique du matériau à l'application d'un gradient de température. En effet, il peut être exprimé comme le coefficient de proportionnalité entre la différence de potentiel généré et le gradient de température appliqué. S est exprimé en $V K^{-1}$.

La performance d'un matériau thermoélectrique est donnée par sa figure de mérite ZT qui doit être maximale. ZT est défini par :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (4.1)$$

où $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ est la conductivité thermique totale du matériau, comprenant la contribution électronique κ_e et celle des vibrations du réseau κ_L . Ainsi, dans la pratique, on recherche des matériaux qui possèdent une conductivité électrique σ élevée et une conductivité thermique κ faible. Cependant, dans les bons conducteurs tels que les métaux, la contribution des électrons à la conductivité thermique est prépondérante. En conséquence, la conductivité thermique y est intimement liée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz [129]. Il faut donc chercher plutôt aborder le problème via la conductivité thermique, et chercher les matériaux faiblement conducteurs de chaleur.

Bien que des semiconducteurs inorganiques tels que le tellure de bismuth (Bi_2Te_3), le tellure de Germanium ($GeTe$, avec un $ZT=2,7$ [130]) ou le $SnSe$ (avec un $ZT = 2,8$ [131]) offrent de meilleures performances que les matériaux organiques, ces derniers suscitent de plus en plus d'intérêt pour les applications en thermoélectricité [132, 133, 134, 135]. Cela est dû d'une part au fait que contrairement à leurs homologues inorganiques, ils ne contiennent pas de terres rares ou d'autres éléments toxiques [136]. D'autre part, la flexibilité et la facilité de production des semiconducteurs organiques explique également cet intérêt. Mais avant tout, les matériaux organiques ont l'avantage d'avoir généralement des conductivités thermiques faibles (inférieures au $W m^{-1} K^{-1}$) [137, 138, 139, 140], tout en gardant des coefficients de Seebeck souvent comparables à ceux des matériaux inorganiques [141, 142, 143]. Pour améliorer le facteur ZT des semiconducteurs organiques, une stratégie souvent adoptée consiste à doper le semiconducteur organique pour augmenter sa conductivité électrique [140, 144]. Une autre option est suivie par le groupe de Laure Biniek, chargée de recherche CNRS à l'ICS et membre du consortium en électronique organique STELORG¹. Cette option à réduire la conductivité thermique en fabriquant

1. Site internet du consortium : <https://stelorg.unistra.fr/>

des matériaux nanoporeux, la conductivité thermique étant alors abaissée par la présence des trous (voir par exemple la thèse de Quentin WEINBACH [145] soutenue en 2022).

Dans la pratique, les dispositifs thermoélectriques emploient un semiconducteur de type p (conducteur de trous) et un autre de type n (conducteur d'électron) comme illustré sur le schéma 4.4 pour récupérer le courant produit. Ainsi, l'application d'un gradient de température à travers les contacts chaud (*applied heat* sur la figure 4.4) et froid (*heat sink*) génère du courant qui est collecté aux électrodes (en jaune sur la figure 4.4). Le P3HT, dont nous avons étudié les propriétés excitoniques, trouve

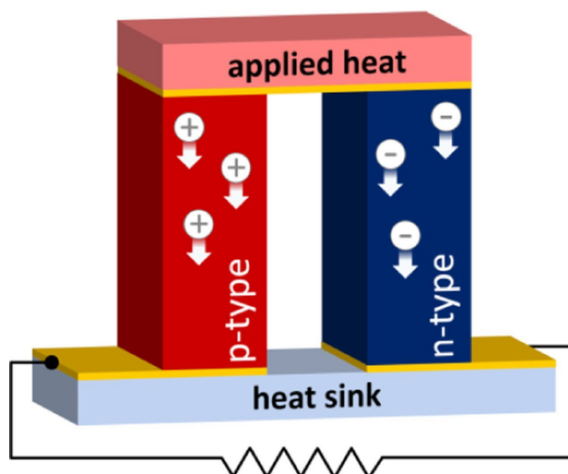


FIGURE 4.4 – Schéma illustrant le principe de fonctionnement des dispositifs thermoélectriques[134].

également sa place dans des dispositifs thermoélectriques organiques où il est utilisé comme semiconducteur de type p [146, 147]. Les conductivités thermiques usuellement mesurées dans le P3HT étant faibles, les stratégies généralement adoptées pour améliorer la figure de mérite de ce polymère, consiste à ne pas chercher à réduire davantage sa conductivité thermique mais à plutôt augmenter sa conductivité électrique en le dopant avec la molécule F_4TCNQ [140]. Une meilleure compréhension du transport de chaleur dans le P3HT, ciblée dans ce chapitre, pourrait permettre d'élaborer d'autres stratégie pour améliorer la figure de mérite thermoélectrique en jouant sur la conductivité thermique.

4.2 Dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre (AEMD)

Pour quantifier les transports de chaleur, nous utilisons la dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre (AEMD) [148, 149]. Cette méthode a été développée par ma directrice de thèse, Evelyne Martin, et ses collaborateurs avant sa mobilité de l'IEMN à ICube. L'AEMD est une technique permettant de déterminer la conductivité thermique et les conductances thermiques aux interfaces à partir de la trajectoire d'un système en approche à l'équilibre (i. e. en régime transitoire). Dans cette section, nous expliquerons le principe de la méthode pour déterminer la conductivité thermique d'un matériau homogène. Dans la section 4.3.4, la dérivation

de la conductance thermique entre polymères est également présentée. La généralisation de la méthode AEMD aux interfaces, détaillée dans la référence [149], n'est pas appliquée dans ce travail et n'est donc pas présentée.

4.2.1 De l'équation de la chaleur à la conductivité thermique : principe de l'AEMD

Par simplicité et pour expliquer le principe de l'AEMD, considérons le cas généralement étudié d'un système homogène et périodisé par l'utilisation de conditions aux limites périodiques dans la direction du flux de chaleur. L'équation de la chaleur, qui constitue le fondement de l'AEMD, s'exprime comme suit :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T \quad (4.2)$$

où T est la température locale et D la diffusivité thermique donnée par :

$$D = \frac{\kappa}{\rho C_V} \quad (4.3)$$

où ρ est la masse volumique, C_V la capacité calorifique à volume constant et κ la conductivité thermique. Pour rappel, l'équation de la chaleur découle de la conservation de l'énergie totale et de la loi de Fourier. Elle est locale et donne en chaque point de l'espace l'évolution de la température dans le système. Dans le cas où le transport de chaleur s'effectue dans une seule direction, comme ce sera le cas dans le système que nous étudierons dans la suite de ce chapitre, la seule variable pertinente dans l'équation (4.2) est celle le long du flux de chaleur. Nous la notons x . Ainsi, l'équation (4.2) se réécrit comme suit dans le cas d'un transport 1D :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho C_V} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (4.4)$$

On étudie le transitoire thermique décrit par l'équation 4.4 en plaçant un système dans une configuration initiale à $t=0$ hors-équilibre, en l'occurrence en le divisant en deux blocs chauffés à deux températures différentes, chaude (T_C) et froide (T_F), avec $T_C > T_F$ (Fig. 4.5).

La solution $T(t, x)$ de l'équation 4.4 peut être obtenue analytiquement en séparant les variations dans le temps et dans l'espace ($T(t, x) = \theta(t)\zeta(x)$). C'est une série de Fourier qui s'exprime, avec les conditions initiales ci-dessus, comme :

$$T(t, x) = \frac{1}{2}(T_C + T_F) + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2(T_C - T_F)}{(2m + 1)\pi} \sin\left(2\pi \frac{(2m + 1)x}{L_x}\right) \exp^{-(2m+1)^2 t/\tau} \quad (4.5)$$

où m est lié à l'ordre dans le développement de Fourier (4.5), et τ est le temps de relaxation de l'ordre 0. Cette équation exprime que le profil de température en chaque instant est une superposition de sinusoïdes de périodes L_x , $L_x/3$, ..., $L_x/(2m + 1)$, l'amplitude de chaque sinusoïde décroissant exponentiellement avec m , et donc à mesure que la période du sinus diminue. La contribution dominante est apportée par le terme $m = 0$ (les termes d'ordre supérieur étant quadratiquement amortis). Par exemple, le temps de relaxation est environ un ordre de grandeur plus

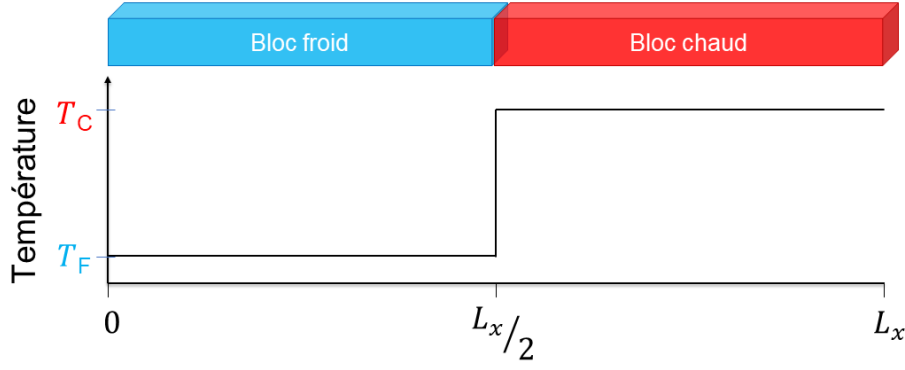


FIGURE 4.5 – Illustration des conditions initiales avant le transitoire de l'AEMD. Les blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) sont représentés ainsi que le profil de la température dans l'ensemble du matériau à cet instant.

grand pour le terme à $m = 1$ que pour le terme à $m = 0$. Ainsi lors du transitoire de retour à l'équilibre, la seule contribution apparente sera celle à $m = 0$. Dès lors, l'expression de la température en chaque instant t et tout point x dans la direction du transport de chaleur devient :

$$T(t, x) = \frac{1}{2}(T_C + T_F) + \frac{2}{\pi}(T_C - T_F) \sin\left(2\pi \frac{x}{L_x}\right) \exp(-t/\tau) \quad (4.6)$$

Le profil de température prend la forme d'une sinusoïde de période L_x . Par ailleurs, l'évolution de la différence entre les températures moyennes des blocs chaud et froid, obtenues en intégrant le profil de température dans chacun de ces blocs, suit une variation exponentielle donnée par :

$$\Delta T(t) = \frac{8}{\pi}(T_C - T_F) \exp(-t/\tau). \quad (4.7)$$

En injectant l'expression (4.6) dans l'équation de la chaleur 1D (4.4), on obtient la conductivité thermique à partir de τ :

$$\kappa = \frac{L_x^2 \rho C_V}{4\pi^2 \tau}. \quad (4.8)$$

Le principe de l'AEMD consiste à simuler la relaxation thermique transitoire par dynamique moléculaire et d'exploiter le temps de décroissance obtenu pour déterminer la conductivité thermique. Comme il s'agit d'un régime transitoire, la trajectoire de dynamique moléculaire est plus courte que si un régime stationnaire doit être atteint, comme c'est le cas avec la NEMD (*Non-equilibrium molecular dynamics*) [150]. Le coût calculatoire pour obtenir la conductivité thermique est donc réduit, ce qui a permis par le passé d'étudier des systèmes contenant plusieurs millions d'atomes en dynamique moléculaire classique (matériaux massifs : [151], nanofils : [152], membranes : [153]), ou de pouvoir utiliser la dynamique moléculaire ab initio, plus coûteuse mais plus prédictive, notamment pour étudier la conductivité thermique de matériaux désordonnés [154, 155].

4.2.2 Mise en application en dynamique moléculaire

Après avoir thermalisé un système à une température cible, celle à laquelle on souhaite évaluer la conductivité thermique, la mise en œuvre de l’AEMD dans le cadre de la dynamique moléculaire se divise en deux phases notées 1 et 2.

— Phase 1

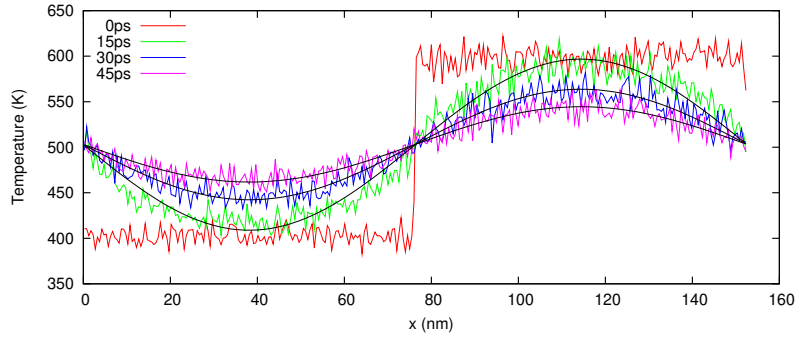
Dans la première phase de l’AEMD, le système est placé hors-équilibre en créant les deux blocs chaud et froid mentionnés en 4.2.1 et schématisés sur la figure 4.5. Des thermostats locaux de Nosé-Hoover (voir la sous-section 2.3.3) sont appliqués aux températures cibles T_C pour l’ensemble des atomes constituant le bloc chaud, et T_F pour les atomes définissant le bloc froid. Dans l’exemple de la figure 4.6a, deux blocs de silicium cristallin ont été portés à T_C et T_F avant d’être mis en contact, et le profil initial est donc carré. Lorsque des thermostats locaux sont appliqués simultanément, ce qui permet de généraliser la formation de blocs chaud et froid à des systèmes plus complexes comme des amorphes, le profil n’est pas si idéal comme nous le verrons par la suite. Cela n’affecte pas le principe de la méthode qui repose sur l’analyse du retour à l’équilibre du système durant phase 2. Les températures des blocs chaud et froid sont fixées avec un écart $\Delta T_0 = T_C - T_F = 200$ K, soit $T_C = 400$ K et $T_F = 200$ K pour calculer une conductivité thermique à température ambiante. Des études antérieures ont montré que la valeur de l’écart ΔT_0 n’influence pas significativement le calcul de la conductivité thermique. Toutefois, pour des écarts plus faibles (100 ou 50 K), l’erreur sur les résultats augmente [154]. Cela s’explique par le fait que la plage de variation de ΔT_0 à 0 K dans la phase 2 est réduite, et le fit de $\Delta T(t)$ est moins précis. La durée de la phase 1 n’a pas d’impact sur le résultat de la conductivité thermique, et concrètement une différence de température entre les deux blocs peut apparaître très rapidement (de l’ordre de la ps).

— Phase 2

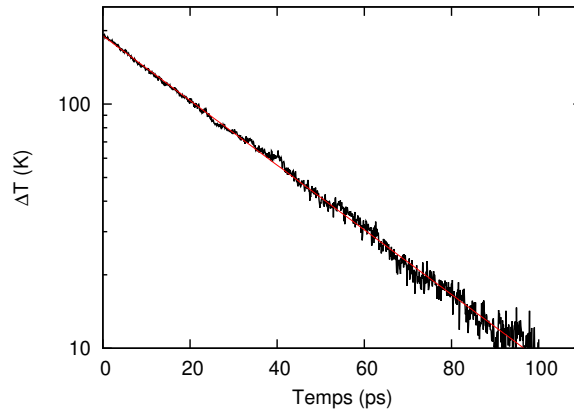
La phase 2 est centrale dans l’AEMD, car c’est durant cette phase que le système atteint progressivement l’équilibre thermique. Les thermostats sont arrêtés et le système évolue spontanément vers l’équilibre, autrement dit vers une température homogène. C’est durant cette phase que la différence de température entre les blocs chaud et froid est calculée au cours du temps. Finalement, la constante de temps τ , nécessaire au calcul de la conductivité thermique, est déterminée en ajustant par une exponentielle décroissante l’évolution au cours du temps de la différence de température entre les deux blocs $\Delta T(t)$. Afin que l’expression (4.8) permettant d’obtenir la conductivité thermique κ à partir de τ puisse être appliquée, deux conditions doivent être simultanément vérifiées :

- le profil de température $T(x)$ doit être sinusoïdal à tout instant ($t > 0$) (ou alternativement, le profil intégré sur toute la phase 2) ;
- la décroissance de la différence de température entre les deux blocs $\Delta T(t)$ doit être monoexponentielle.

La durée de la phase 2 n’est pas connue à l’avance, car le temps de décroissance τ dépend de la conductivité thermique, qui n’est pas connue. Il faut donc extraire la différence de température entre les deux blocs au cours de la trajectoire, pour s’arrêter lorsqu’elle devient nulle (au bruit près).



(a) Profils de température à la fin de la phase 1 (en rouge) puis à différents instants de la phase 2. Les lignes noires sont des sinusoïdes de période L_x .



(b) Représentation semi-log de l'évolution de la différence de température entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2. La variation est clairement linéaire, et une valeur de $\tau = 32$ ps est extraite d'un fit suivant $\exp(-t/\tau)$.

FIGURE 4.6 – Illustration des profils de température et évolution en fonction du temps en AEMD. Cas d'un cristal de silicium, avec $L_x = 152$ nm. Issu de la thèse d'H. Zaoui [156].

4.3 Transport de chaleur dans le P3HT cristallin

4.3.1 Description des systèmes étudiés

Afin d'étudier le transport de chaleur le long des chaînes de polymères et entre celles-ci, ainsi que l'impact de différentes longueurs, différents systèmes de P3HT (chaînes hexyles complètes, empilement en "Form I") et de P3MT (méthyles et empilements planaires) ont été considérés. Comme pour l'étude de la diffusion de l'exciton (chapitre 3), les modèles construits représentent des systèmes cristallins, et ceci est obtenu par un choix judicieux des positions atomiques au sein de la cellule de simulation et des conditions aux limites périodiques. Les systèmes ainsi construits et étudiés sont représentés sur la figure 4.7. Les cellules de simulation ont une symétrie orthorhombique.

- *Le système A.* Dans ce système, la cellule de simulation, contient un empilement de deux oligomères à huit unités de thiophène. Les dimensions optimales de la cellule pour former un réseau cristallin sont telles que $L_x = 31,0$ Å le long de l'axe du polymère, $L_y = 15,75$ Å le long des chaînes latérales et $L_z = 7,6$ Å le long de l'empilement. Le système contient 400 atomes. Ce système

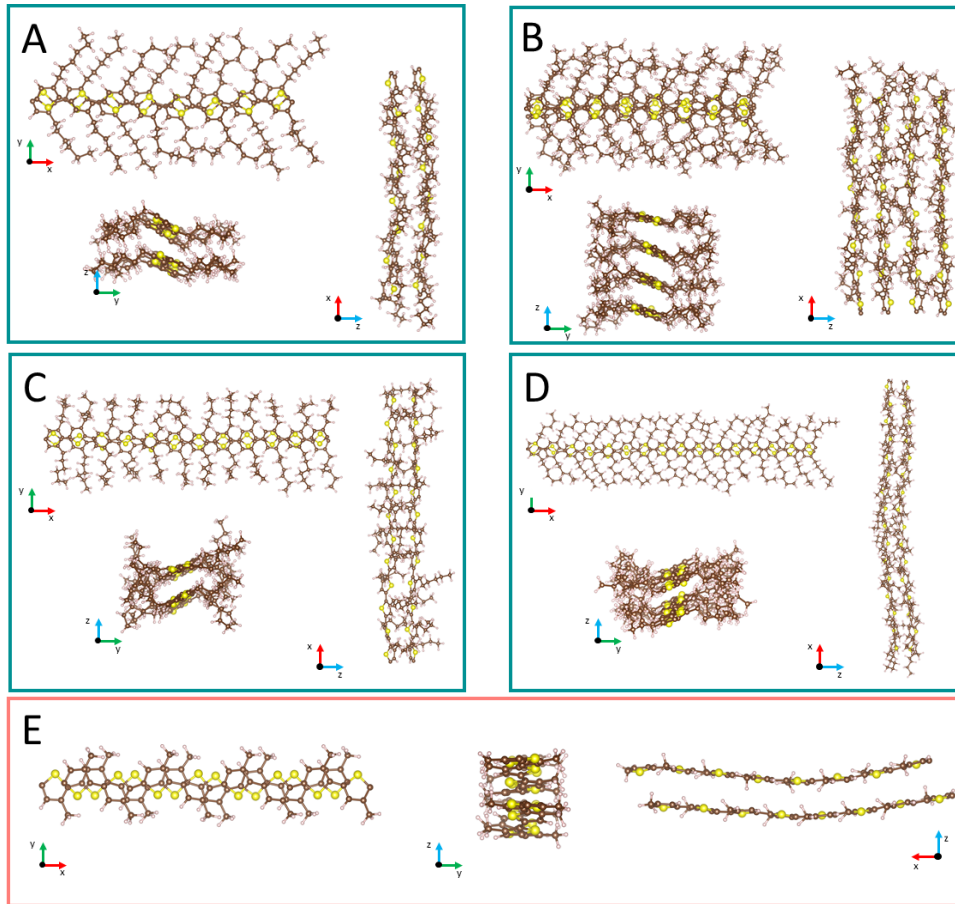


FIGURE 4.7 – A : P3HT de référence, contenant 2 brins de 8 thiophènes chacun ; B : modèle A dupliqué suivant la direction de l'empilement (z), C : P3HT contenant 2 brins de 12 thiophènes chacun ; D : P3HT contenant 2 brins de 16 thiophènes chacun, autrement dit modèle A dupliqué suivant l'axe des brins (x) ; E : P3MT contenant 2 brins de 8 thiophènes chacun.

est pris comme référence.

- *Le système B.* Ce système est construit en dupliquant le système de référence, i.e. le système A, dans la direction de l'empilement. Ainsi, les dimensions L_x et L_y sont conservées, tandis que la dimension L_z est doublée (i.e. $L_z = 15,2 \text{ \AA}$). Le système contient 800 atomes.
- *Le système C* Deux chaînes de polymère P3HT de 12 anneaux de thiophène chacune sont empilées dans la cellule de simulation. Les dimensions de la cellule sont de $L_x = 46,62 \text{ \AA}$ $L_y = 16,75 \text{ \AA}$, et $L_z = 7,6 \text{ \AA}$.
- *Le système D* Il s'agit d'un système obtenu par duplication du système de référence le long de l'axe du polymère. Ainsi la dimension L_x y est doublée (i.e. $L_x = 62,0 \text{ \AA}$) par rapport à la référence tandis que les autres dimensions sont inchangées. Le système contient 800 atomes.
- *Le système E* Ce système est un empilement de polymères P3MT. De même que pour le système de référence, la cellule de simulation contient un empilement de deux oligomères à 8 unités de thiophène. La dimension L_x de la cellule est la même que dans le système de référence, i.e. $L_x = 31,0 \text{ \AA}$. Cependant la dimension L_y suivant y est plus petite et égale à $7,26 \text{ \AA}$. La dimension L_z est de $7,14 \text{ \AA}$. Le système contient 160 atomes.

Les modèles A, B et C ont été créés en partant d’empilements planaires qui ont pris la “Form I” inclinée lorsque la température a été augmentée, comme cela avait été le cas dans les modèles produits pour l’étude de la diffusion de l’exciton (Sec. 3.4.5.2). Le modèle D a par contre été obtenu par simple réplcation du modèle A.

4.3.2 Conditions de simulations

Les études dont les résultats seront présentés dans les sections suivantes ont été effectuées en dynamique moléculaire Car-Parrinello dans l’état fondamental S_0 . Le sous-système électronique est traité dans le cadre de la DFT en utilisant les mêmes paramètres, indiqués dans la section 3.4.2.1. En particulier, nous avons utilisé la fonctionnelle PBE, un *cutoff* de 70 Ry et un échantillonnage de la zone de Brillouin restreint au point Γ . Une masse fictive de $\mu = 400$ a.u. a été utilisée et associée à un pas de temps $\delta t = 0,1$ fs. Les forces de dispersion sont incluses en recourant à l’approche DFT-D3. Avant d’initier les phases 1 et 2 de l’AEMD, les systèmes étudiés sont préalablement préparés. Cette préparation consiste à optimiser les fonctions d’onde avec un critère de 10^{-6} sur la convergence de l’énergie totale. Ensuite, la géométrie de chaque système est relaxée dans le minimum de PES de S_0 . De là, il est porté progressivement à la température de 300 K, en commençant par quelques ps à 10 K en *velocity scaling*, puis à 100 K pendant 6 ps en utilisant des thermostats de Nosé-Hoover de fréquence 1100 cm^{-1} , et finalement le système est équilibré à 300 K pendant 12 ps avec un thermostat de Nosé-Hoover de même fréquence. Dans les étapes à 100 K et 300 K, des thermostats de Blöchl-Parrinello avec une fréquence de 4000 cm^{-1} sont également utilisés pour maintenir le degré de liberté fictif des orbitales électroniques suffisamment découplé du mouvement des ions. En particulier, la valeur de l’énergie cinétique fictive² T_e^0 est fixée à 10 meV dans le cas de la dynamique à 100 K, 29 meV dans le cas de la dynamique à 300 K.

L’AEMD commence alors pour chaque système ainsi préparé. Pour réaliser les blocs chaud et froid dans la phase 1, les atomes constituants chacun des blocs sont portés à la température adéquate ($T_C = 400$ K et $T_F = 200$ K pour les blocs chaud et froid respectivement) à l’aide de thermostats de Nosé-Hoover locaux. Dans un premier temps, nous avons introduit un seul thermostat pour chaque bloc. Cependant, il est apparu que cela peut conduire à une inhomogénéité de distribution de la température. En effet, comme illustré par les trajectoires des températures représentées sur la figure 4.8, bien que chaque bloc dans sa globalité soit à la température cible, nous nous sommes rendus compte en calculant la température des chaînes hexyles d’une part et des anneaux thiophène de l’autre, que l’ensemble des thiophènes du bloc froid ne se met pas à la température de 200 K indiquée. L’hypothèse est faite que ce comportement est dû à un couplage avec le thermostat se faisant différemment pour le squelette du polymère et pour les chaînes alkyles plus flexibles. Pour y remédier, nous appliquons alors pour chaque bloc deux thermostats distincts : un thermostat à la même fréquence de 1100 cm^{-1} sur les anneaux de thiophène et un deuxième thermostat à la fréquence plus élevée de 2500 cm^{-1} sur les chaînes hexyles. Cela résulte dans une meilleure homogénéisation de la température dans chaque bloc, comme présenté sur la figure 4.9.

2. Voir la sous-section 2.3.3 pour la définition de cette énergie.

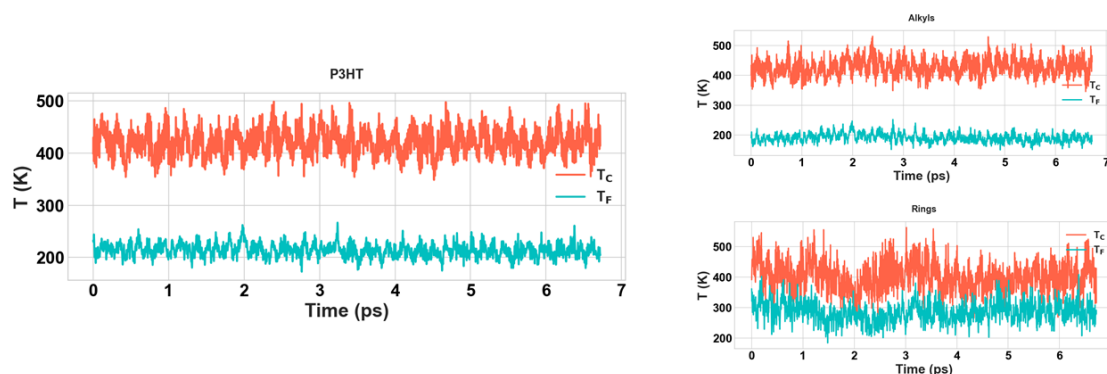


FIGURE 4.8 – À gauche, température des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) au cours du temps. À droite, répartition de la température entre les chaînes alkyles (en haut) et le squelette formé par les anneaux de thiophène (en bas). Système A avant correction.

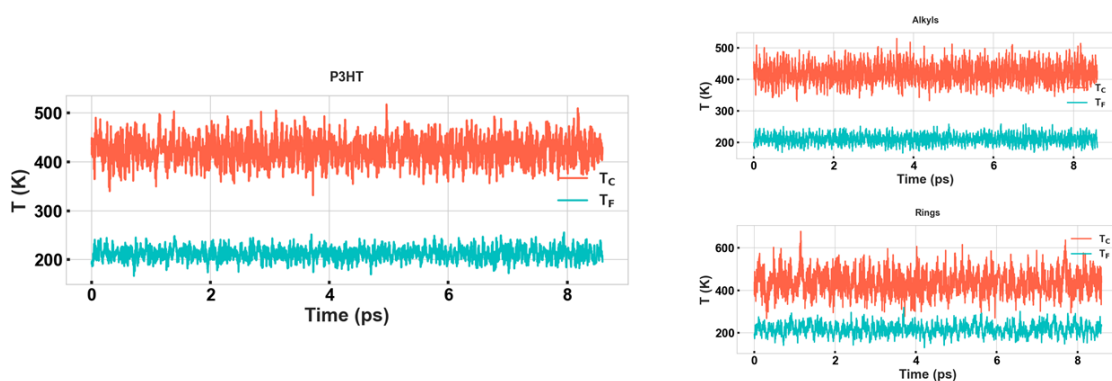


FIGURE 4.9 – À gauche, température des blocs chaud (en rouge) et froid (en bleu) au cours du temps. À droite, répartition de la température entre les chaînes alkyles (en haut) et le squelette formé par les anneaux de thiophène (en bas). Système A après correction.

4.3.3 Transport intra-polymères

Dans cette section, je présente les résultats caractérisant essentiellement le transport de chaleur le long de chaînes de polymères, à l'exception d'un calcul présenté en fin de section, impliquant un transfert entre chaînes dans le cas de la conductivité thermique perpendiculaire (Fig. 4.14). Pour cela, la conductivité thermique κ des cinq systèmes décrits en 4.3.1 a été déterminée.

4.3.3.1 Phases 1 et 2 de l'AEMD

Après la stabilisation à 300 K de chacun des systèmes considérés, la phase 1 est effectuée pendant une durée d'environ 6 ps. Ensuite, le système évolue en NVE pendant la phase 2, et la température des blocs chaud et froid est suivie pour détecter le temps nécessaire au retour à l'équilibre. Un exemple de l'évolution de la température des deux blocs pendant les phases 1 et 2 est donné sur la figure 4.10 pour le système B (quatre chaînes de polymères empilées dans la cellule de simulation). On note que pendant la phase 1, les deux blocs évoluent bien à des températures distinctes d'environ 225 K pour la partie froide et 425 K pour la partie chaude. Dans la phase

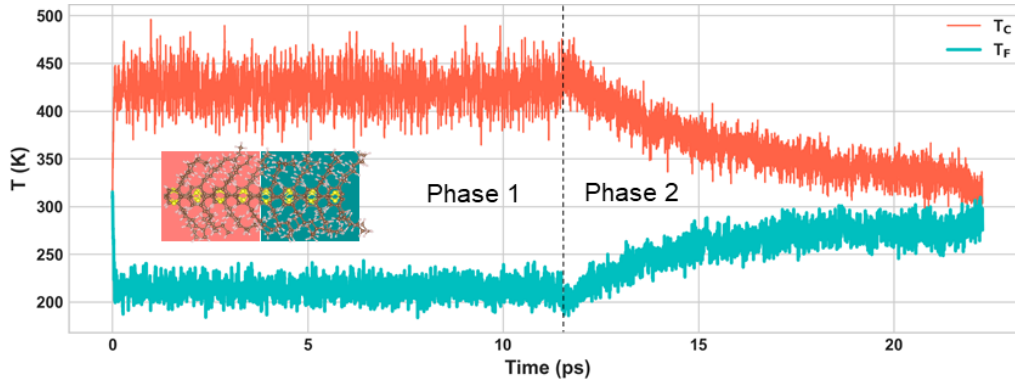


FIGURE 4.10 – Températures des blocs chaud et froid pendant les phases 1 et 2 de l'AEMD. P3HT, 4 polymères (système B).

2, les températures dans les deux blocs évoluent vers une température d'équilibre de 300 K. Les profils de température dans ce même système (B) pendant les phases 1 et 2 sont également représentés dans la figure 4.11. Ils sont obtenus en classant les atomes par tranches suivant leur position dans la direction du transport de chaleur, coïncidant ici avec l'axe des polymères x , et en calculant la température moyenne des atomes dans chaque tranche. Le profil moyenné sur toute la phase 1 n'est pas carré comme schématisé sur la figure 4.5, ce qui est dû au fait que les thermostats sont appliqués pendant un temps relativement court, et que des échanges ont lieu entre les deux parties thermostatées. Dans la plupart des systèmes qui ont été étudiées avec la méthode AEMD, c'est ce qui s'est passé. Les seules exceptions sont celles où les blocs ont été thermalisés séparément avant d'être mis en contact [148, 149], ce qui semble difficile ici, ou dans les très grandes boîtes de $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin (70 nm de long) faiblement conducteur ($\kappa = 0.4 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$) [157]. L'impact de cette déviation par rapport au profil idéal est négligeable puisque c'est la phase 2 qui est exploitée pour extraire la conductivité thermique, et pas la phase 1. Elle pourrait se traduire par une contribution des termes d'ordre $m > 0$ dans l'équation 4.5, et donc dans une variation non-exponentielle de la différence en température entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2. Nous verrons plus loin que ce n'est pas le cas.

Dans la phase 2, le profil calculé est bien une sinusoïde. Ainsi, la première condition pour que la relation (4.8) reliant le temps de retour à l'équilibre τ et la conductivité thermique κ soit applicable (énoncée en 4.2.1), est donc bien vérifiée. Nous avons ensuite calculé l'évolution de la différence de température entre les blocs chaud et froid tout au long de la phase 2. Le résultat est présenté sur la figure 4.12 pour le système B. La décroissance de la différence de température est bien monoexponentielle comme en atteste la variation linéaire sur ce graphe en échelle semi-logarithmique. Ce comportement exponentiel a été par ailleurs observé pour tous les autres systèmes (A, B, ...) étudiés. L'évolution de la différence de température $\Delta T(t)$ est ensuite ajusté par une exponentielle décroissante ($\Delta T_0 e^{-t/\tau}$) pour déterminer la constante de temps τ , ici égale à 5,17 ps. Cela correspond à une conductivité thermique κ égale à $0,21 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ obtenue à l'aide de l'équation (4.8)³.

Afin d'estimer l'incertitude sur cette valeur de la conductivité thermique, on doit prendre en compte le fait que le calcul repose sur un régime transitoire. Ainsi, on ne peut pas avoir recours à une durée plus grande de la trajectoire pour voir l'impact

3. C_V a été pris égal à $3Nk_B$ pour tous les systèmes étudiés.

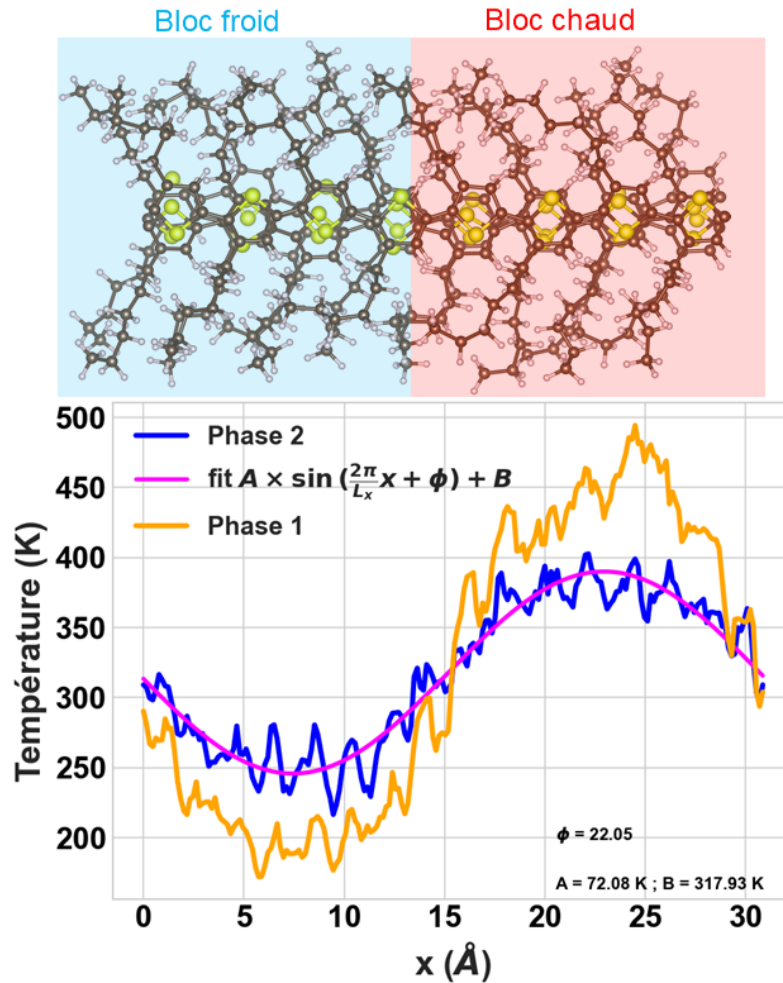


FIGURE 4.11 – Profils de température le long de l’axe du polymère durant les phases 1 et 2 de l’AEMD, et fit sinusoïdal du profil de la phase 2. P3HT, 4 polymères (système B)

sur la variation de la conductivité. C’est pourquoi celle-ci a été obtenue en réitérant la simulation de la trajectoire d’approche à l’équilibre (phase 2) à partir d’autres points de départ. Concrètement, la phase 1 est prolongée de 6 ps supplémentaires, avant une deuxième phase 2 et donc une deuxième valeur de τ puis de κ , puis de 6 autres ps, avant une troisième phase 2 et donc une troisième valeur de τ puis de κ .

4.3.3.2 Conductivité thermique en fonction de la longueur

La figure 4.13 résume les conductivité thermiques ainsi calculées dans les systèmes présentés en 4.3.1. Les résultats sont donnés en fonction de la longueur des chaînes de polymères, qui est aussi la taille de la cellule de simulation suivant x et la période du profil de température. Sur la figure, les petits points sont les résultats des AEMD successives, les gros points et barres d’erreur sont la moyenne et l’écart type de ces calculs.

En comparant la conductivité thermique du P3MT (système E) et celle dans le P3HT (système A) à longueur identique, on constate tout d’abord que les valeurs moyennes s’accordent parfaitement, la barre d’erreur étant supérieure dans le cas du P3MT. Cela est raisonnable dans la mesure où ce dernier contient significative-

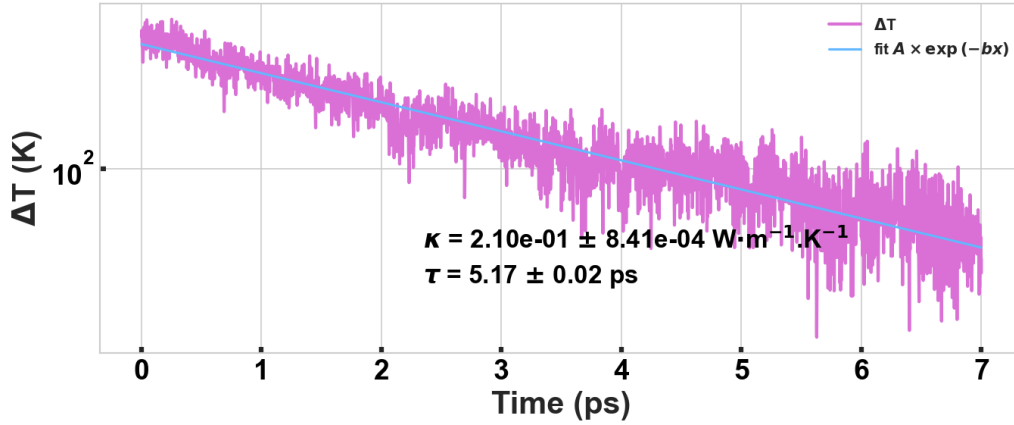


FIGURE 4.12 – Evolution de la différence de température entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2 (magenta), et fit exponentiel (bleu) servant à extraire le temps de retour à l'équilibre τ . Echelle semilogarithmique. P3HT, 4 polymères (système B).

ment moins d'atomes (160 contre 400 atomes pour le P3HT). On peut conclure que les chaînes hexyles jouent un rôle mineur dans le transport de chaleur le long des polymères, ce dernier étant principalement régi par les interactions covalentes entre les atomes situés dans le squelette des polymères.

D'autre part, pour les différents systèmes de P3HT de longueur comprise entre 3 et 6 nm, nous observons une variation importante de la conductivité thermique qui augmente avec la longueur de la cellule de simulation. Cette dépendance de la conductivité thermique avec la taille a été observée dans tous les autres systèmes étudiés par AEMD. Pour comprendre cet effet, il faut revenir à l'origine du transport thermique, les porteurs de chaleur ou phonons dans le cas de cristaux. En effet, selon la théorie cinétique, l'établissement de l'équilibre thermique s'opère par le biais de collisions. En l'occurrence, ces collisions impliquent des diffusions phonon-phonon, et éventuellement des diffusions de phonons par les défauts dans le matériau ou des surfaces et interfaces le cas échéant. Ainsi, le transport de la chaleur dans un matériau résulte d'une part de la contribution du mode de transport balistique des phonons (entre deux collisions) et d'autre part du transport diffusif des phonons (où les collisions dominent). Dans le transport balistique, les phonons évoluent sans dispersion et cette évolution n'est limitée que par la taille du cristal. En conséquence, la conductivité thermique balistique augmente avec cette taille dans la direction de propagation de la chaleur [158].

Dans le mode diffusif, en revanche, le transport de chaleur est principalement limité par les collisions. En conséquence, la conductivité thermique diffusif est fonction de la gamme des valeurs de libres parcours moyen des phonons existant dans le système. Dans un matériau donné, ces libres parcours peuvent couvrir une grande plage de valeurs (de 10 nm à 10 μm dans le silicium [159] par exemple). Ainsi dans le cadre de l'AEMD, pour une cellule de simulation de dimension L_x dans la direction du flux de chaleur, les phonons devant transporter la chaleur du bloc chaud vers le bloc froid peuvent se distinguer en deux catégories. Dans la première catégorie, nous avons les phonons dont les libres parcours moyens sont plus petits que L_x . Ces phonons vont subir des collisions comme s'ils étaient dans un cristal infini. En revanche, les phonons dont les libres parcours moyens sont plus grands

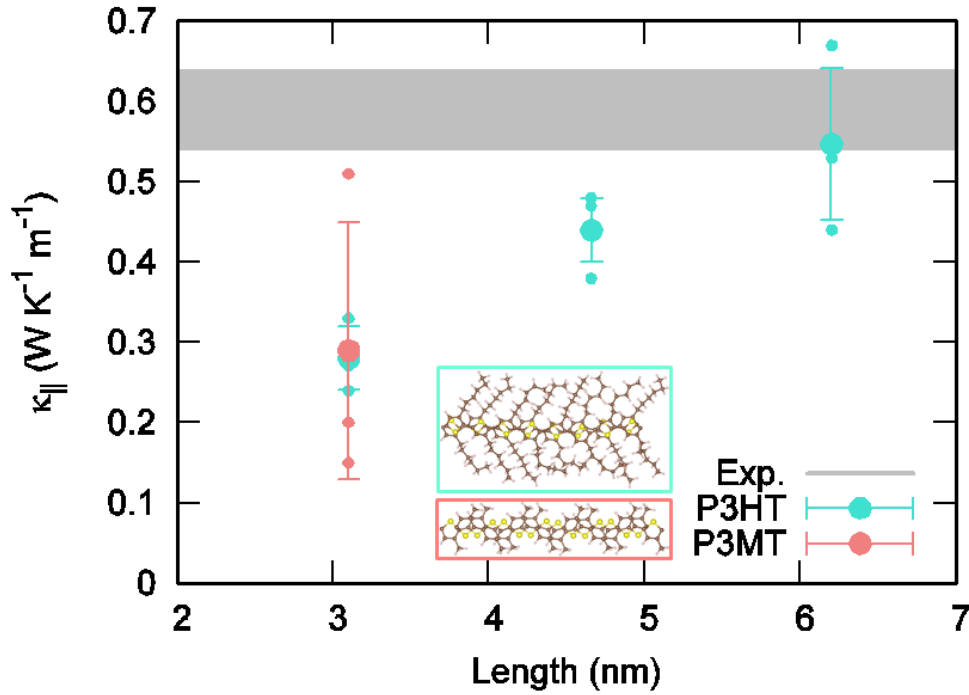


FIGURE 4.13 – Conductivité thermique du P3HT (en vert) le long des chaînes ($\kappa_{||}$) en fonction de leur longueur, et impact de l'absence de chaînes hexyles dans le P3MT (en rose).

que L_x ne vont pas expérimenter de collisions dans la cellule, et leur trajectoire sera balistique. Lorsque la taille de la cellule de simulation augmente, de plus en plus de phonons deviennent diffusif, et ce jusqu'à ce que la taille soit plus grande que le plus grand libre parcours moyenne phonique du matériau. A ce point, la conductivité thermique ne dépendra plus de la longueur de la cellule de simulation, comme cela a été observé par exemple dans le $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ cristallin [157]. Dans ce dernier cas de figure, la conductivité thermique du matériau sera alors égale à la valeur à l'échelle macroscopique.

Dans le cas du P3HT, la conductivité thermique le long des chaînes de polymère a été déterminée expérimentalement et reportée dans différents travaux de la littérature. Par exemple sur la figure 4.13, la bande grise horizontale correspond à la valeur de κ mesurée par Degousée et al.[140] dans un film de P3HT aligné par frottement mécanique. La valeur expérimentale est atteinte par nos calculs pour le système D de longueur égale à 6 nm. Par ailleurs, dans les P3HT alignés par cette méthode et pour des masses moléculaires M_w supérieures à 18.8 kg mol^{-1} , la taille du domaine cristallin est de 8-9 nm [104]. Pour des raisons liées au coût calculatoire, nous n'avons pas pu étudier des systèmes de longueur supérieure à 6 nm pour atteindre la saturation à une valeur constante de conductivité thermique. L'évolution obtenue sur la plage 3-6 nm semble toutefois indiquer que la saturation aura lieu à une valeur de conductivité thermique supérieure à la valeur expérimentale. Ceci peut s'expliquer par la présence des domaines amorphes déjà mentionnés en 3.4.1, la conductivité thermique y étant plus faible que dans les cristaux. Or la valeur macroscopique est moyennée sur l'ensemble du matériau d'où des valeurs expérimentales plus petites que celle de notre système cristallin pur. Cette hypothèse est étayée par les résultats de mesures dans des systèmes de P3HT élaborés différemment. Par

exemple dans un film amorphe de nanofibres de chaînes de P3HT bien orientées la conductivité thermique est d'environ $4.4 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ à 200 K [160], tandis qu'une autre mesure dans des films polycristallins de nanofibres de P3HT produit la valeur de $2.2 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ à 280 K [161]. Par ailleurs, la conductivité thermique du polyéthylène sous forme de nanofibres est de $104 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ [162], indiquant que celle du P3HT peut encore être considérablement augmentée en élargissant d'une part la taille du domaine cristallin et de l'autre en diminuant le ratio amorphe-cristal.

4.3.3.3 Autres dépendances

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'impact de la dimension perpendiculaire au transport de chaleur. Pour ce faire, la conductivité thermique κ dans le système B (empilement de quatre polymères) a été calculée. La figure 4.14 donne la valeur obtenue ainsi que les conductivités thermiques calculées pour le système de référence et celui qui a été dupliqué suivant l'axe du polymère (système C).

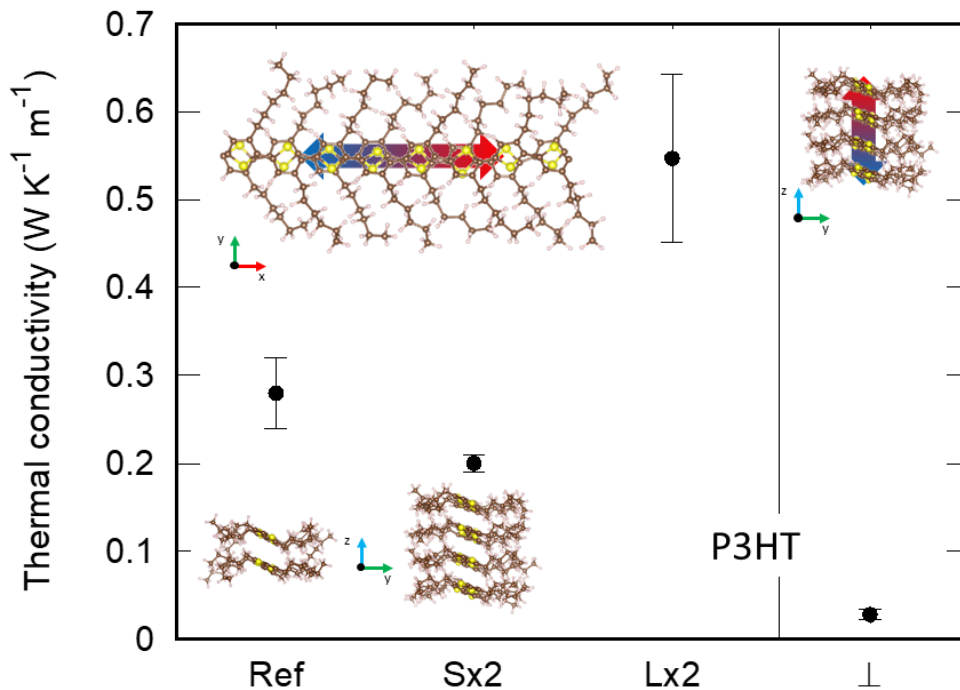


FIGURE 4.14 – Conductivité thermique du P3HT le long de l'axe des polymères : référence, section S doublée, longueur L doublée. Conductivité thermique dans la direction z perpendiculaire à l'axe des polymères.

Il ressort de cette figure que l'impact de la section est beaucoup plus faible que celui de la longueur : une section doublée ne fait quasi pas varier la conductivité thermique alors qu'elle a quasi doublé lorsque la longueur a été multipliée par 2. L'augmentation de la section a toutefois l'avantage de réduire considérablement la barre d'erreur résultant de plusieurs calculs AEMD. L'effet vient notamment du nombre plus élevé d'atomes dans chacun des blocs chaud et froid, qui réduit les fluctuations de température et notamment celles de $\Delta T(t)$ pendant la phase 2.

La figure 4.14 présente aussi la conductivité thermique dans la direction z perpendiculaire à l'axe des polymères. Les processus en jeu sont dans ce cas différents, puisque le transfert de chaleur doit se faire entre chaînes de polymères, et donc

entre blocs qui ne sont pas liés de manière covalente. Le calcul donne une valeur de conductivité thermique beaucoup plus petite que la référence (système A). Si ce résultat est cohérent avec l'implication de liaisons non-covalentes dans le transfert de chaleur, il nécessiterait toutefois des calculs complémentaires en fonction de la longueur dans la direction z pour détecter une éventuelle dépendance voire obtenir une conductivité thermique à la saturation. Ces calculs n'ont pas pu être menés durant ma thèse, en raison du coût calculatoire (le système B ayant permis le calcul de la conductivité thermique perpendiculaire contient déjà un nombre élevé d'atomes, i. e. 800).

4.3.4 Transport inter-polymères

Cette section porte sur l'éventuelle identification et le cas échéant la quantification du transfert thermique entre deux entités non reliées par des liaisons covalentes. Nous avons vu à la fin de la section précédente qu'une conductivité thermique pouvait être obtenue lorsque les conditions initiales de l'AEMD conduisaient à un transport de chaleur perpendiculaire à la direction des polymères. Ici nous revenons sur ce point en utilisant les systèmes A, D et E (Fig. 4.7).

4.3.4.1 Principe du calcul de la conductance thermique

Afin de caractériser l'éventuel échange thermique entre polymères, l'idée est de s'inspirer du principe de l'AEMD décrit en 4.2.1 pour le calcul de la conductivité thermique, en thermalisant un polymère à une température chaude et l'autre à une température froide dans une phase 1, puis dans une phase 2 en relevant l'évolution de la température vers l'équilibre. Le principe est illustré sur la figure 4.15. Dans une cellule de simulation contenant deux polymères, le polymère du haut est porté à une température plus élevée que le polymère du bas. La figure reporte aussi les répliques par conditions aux limites périodiques qui vont être amenés à interagir avec les polymères contenus dans la cellule de simulation.

Si un échange thermique est possible entre les polymères dans la direction de l'empilement $\pi - \pi$, on peut supposer qu'il sera moins efficace que celui qui a lieu le long de l'axe des polymères. Dans ce cas, qui sera à vérifier dans les simulations, la phase transitoire va être régi par l'équilibre entre la variation d'énergie interne de chaque polymère (terme de gauche) et les échanges avec les polymères au-dessus et en-dessous (terme de droite), soit pour le polymère chaud :

$$C_V \frac{\partial T_C}{\partial t} = 2G(T_F - T_C) \quad (4.9)$$

et pour le polymère froid :

$$C_V \frac{\partial T_F}{\partial t} = 2G(T_C - T_F) \quad (4.10)$$

où G est la conductance thermique (en $W K^{-1}$) et C_V est la chaleur spécifique du matériau ($C_V = 3Nk_B$). Ces équations sont des équations bilans. Le facteur 2 dans le terme à droite de l'égalité vient du fait que le bloc chaud (froid) échange avec deux blocs froids (chauds).



FIGURE 4.15 – Schéma illustrant l’approche utilisée pour caractériser les échanges de chaleur entre polymères dans la direction de l’empilement. Les deux polymères sont représentés par des blocs rouge et bleu séparés d’une distance d qui correspond à la distance de l’empilement $\pi - \pi$. Le parallélépipède rectangle en noir représente la cellule de simulation. Les blocs à l’extérieur correspondent aux images hors de la cellule de simulation susceptibles d’interagir avec les polymères contenus dans la cellule.

En soustrayant (4.10) de (4.9), il vient une équation régissant l’évolution de la différence de température $\Delta T(t) = T_C(t) - T_F(t)$ entre les blocs chaud et froid :

$$C_V \frac{\partial \Delta T}{\partial t} = -4G(\Delta T) \quad (4.11)$$

La différence de température décroît donc exponentiellement avec le temps selon :

$$\Delta T(t) = \Delta T_0 \exp(-t/\tau) \quad (4.12)$$

De plus, la constante de temps caractérisant cette décroissance est reliée à la conductance G par

$$G = \frac{3Nk_B}{4\tau} \quad (4.13)$$

Ainsi, à l’inverse du cas présenté dans en 4.2.1, la contrainte imposant que le profil de température dans les deux blocs soit sinusoïdal est levée. La condition nécessaire et suffisante afin que la relation 4.13 soit valide est que la température dans chaque bloc soit uniforme (i. e. à chaque instant, la chaleur échangée entre les deux blocs est immédiatement diffusée à l’intérieur de celui-ci qui a alors une température uniforme) et que la décroissance de la différence de température soit monoexponentielle.

Les équations (4.9) et (4.10) se basent sur l’hypothèse que le transfert se passe uniquement entre les chaînes. Autrement dit, la température reste uniforme dans les blocs chaud et froid tout le long de l’évolution du système vers l’équilibre dans la phase 2. Cette approximation est communément appelée *approximation de la capacité concentrée ou lumped capacitance approximation* [163]. Elle a par exemple déjà été utilisée pour étudier en dynamique moléculaire ab initio le transfert thermique entre deux blocs de silicium reliés par une couche moléculaire [164]. La différence ici est qu’il y a deux canaux d’échange entre les blocs chaud et froid, i. e. par le polymère du dessus et celui du dessous dans la direction de l’empilement $\pi - \pi$.

4.3.4.2 Application en dynamique moléculaire et résultat

Pour chacun des systèmes A, D et E décrits en 4.3.1, constitués de deux chaînes de polymères empilées dans la cellule de simulation, nous appliquons la procédure en deux temps exposée dans la section 4.2.1. Dans la phase 1 une chaîne de polymère est thermostatée à 400 K pendant que l'autre est portée à 200 K. Dans la phase 2, les thermostats sont enlevés et la température tend à s'homogénéiser dans le système. L'évolution de la température pendant ces deux phases est présentée sur la figure 4.16 pour le cas du système D sur la figure 4.16. Dans la phase 1 les deux chaînes de

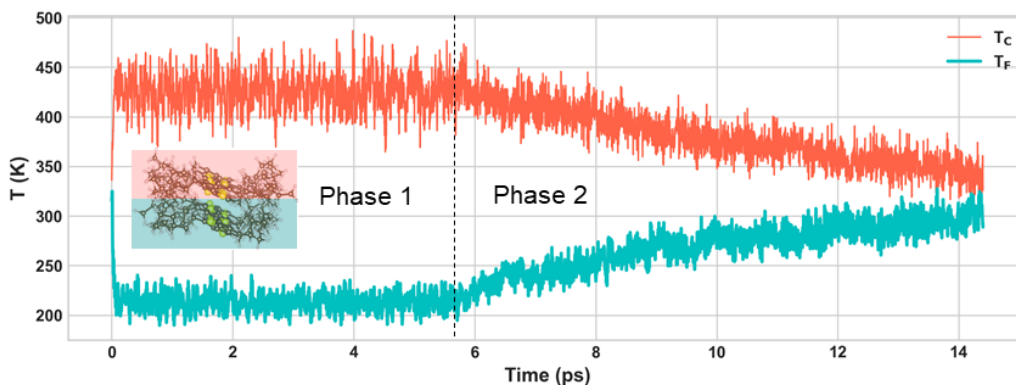


FIGURE 4.16 – Température moyenne des blocs chaud et froid pendant les phases 1 et 2. P3HT, 2 polymères (système D).

polymères restent bien aux températures cibles. Dans la phase 2, la convergence des températures chaude et froide vers une température d'équilibre indique clairement que les deux blocs communiquent thermiquement.

Le profil de température dans ce même système est représenté sur la figure 4.17. Comme dans la section précédente (conductivité thermique par AEMD), chaque

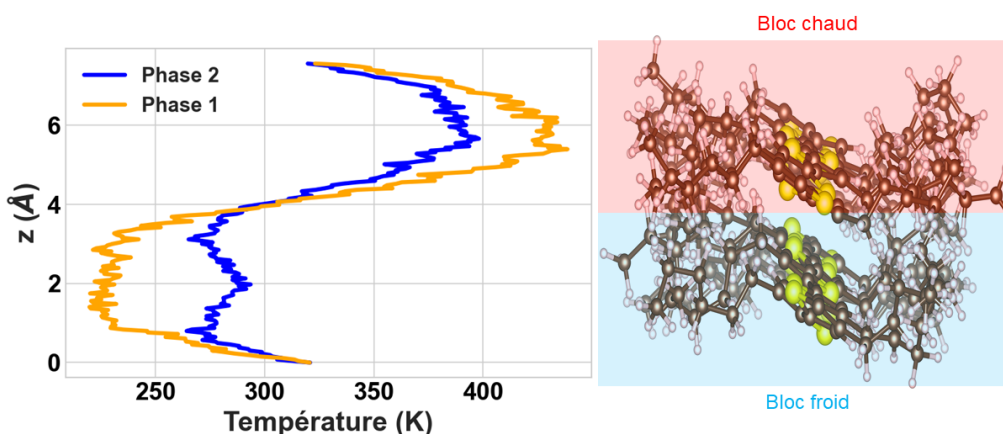


FIGURE 4.17 – Profil de la température dans le système D pendant les phases 1 et 2.

profil est moyenné sur l'ensemble de la trajectoire de la phase pour réduire les fluctuations de température importantes sur ces systèmes composés de peu d'atomes. Pour le profil de la phase 1, la moyenne a peu d'impact puisque c'est un régime stationnaire. Pour celui de la phase 2, le profil est donc l'intégrale sur toute la phase, l'amplitude est inférieure à celle de la phase 1, signe que la température tend

bien s'uniformiser dans l'ensemble de la cellule. La forme du profil s'approche d'un carré, de manière compatible avec l'hypothèse que chacun des deux polymères est à chaque instant à une température homogène.

La différence de température entre les blocs chaud et froid est représentée sur la figure 4.18, en échelle semi-logarithmique. L'évolution linéaire est le signe que la

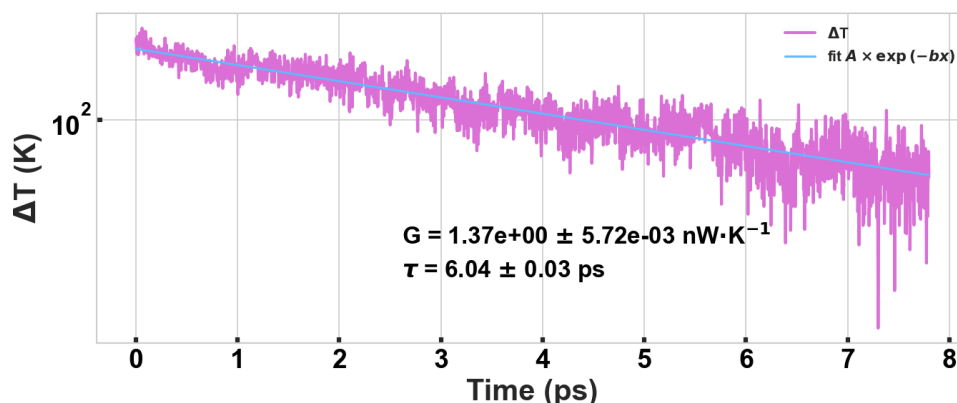


FIGURE 4.18 – Différence de température entre les blocs chaud et froid pendant la phase 2, et fit par une exponentielle décroissante. P3HT, 2 polymères (système D).

décroissance est exponentielle. L'ajustement de $\Delta T(t)$ par $\Delta T_0 \exp(-t/\tau)$ permet d'extraire une constante de temps τ égale à 6,0 ps dans le cas de la figure 4.18. La conductance thermique correspondante est égale à $G = 1,4 \text{ nW K}^{-1}$ (selon l'Eq. 4.13).

La procédure est répétée pour estimer l'erreur statistique sur la valeur de G , et elle est appliquée également appliquée aux systèmes A et E. Les conductances thermiques ainsi obtenues sont représentées sur la figure 4.19. Les petits points

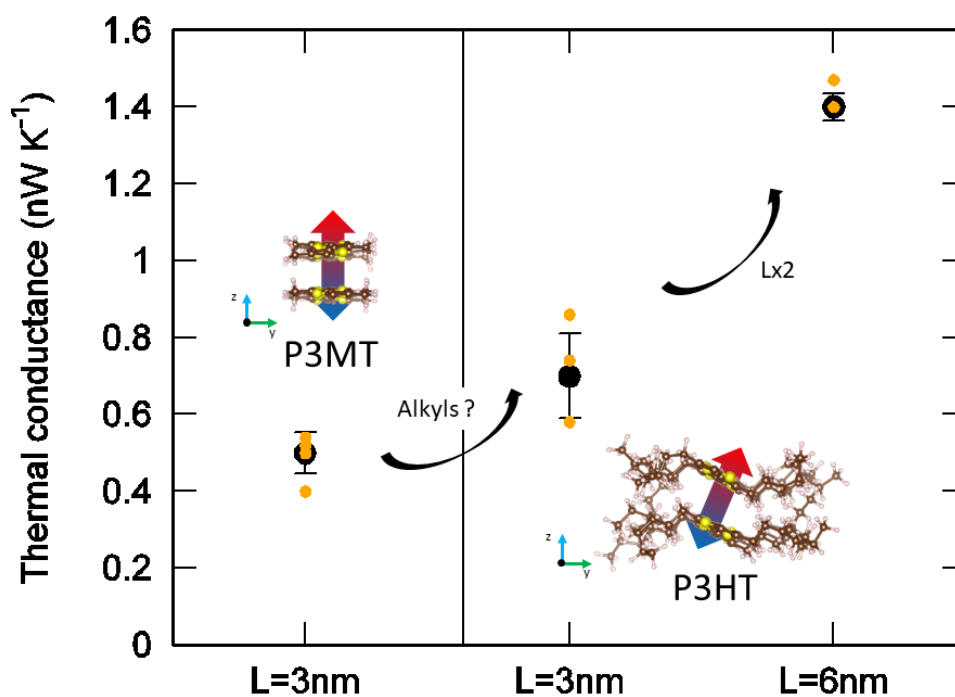


FIGURE 4.19 – Conductance thermique entre les chaîne de polymère de P3MT et celle P3HT le long de la direction de l'empilement, i.e. z .

ocres sont les résultats des AEMD successives, les gros points noirs et les barres d'erreur sont la moyenne et l'écart type de ces calculs. La conductance thermique G interchaîne est plus faible dans le P3MT (système E) que dans le P3HT (système de référence ou système A). Pourtant, la distance $d_{\pi-\pi}$ typique des interactions $\pi - \pi$ est la même dans les deux systèmes, comme montré dans le chapitre 3. Cela suggère que les chaînes hexyles améliorent le transfert de chaleur entre les polymères, probablement en introduisant des interactions stériques qui renforcent le couplage entre les chaînes.

En outre, dans le cas où la longueur des polymères est doublée (système D), la conductance thermique double par rapport au système de référence. Cette augmentation est simplement un effet d'échelle : en doublant la longueur L_x , on double la section efficace des interactions interchaînes, ce qui augmente la conductance thermique. D'ailleurs, en normalisant la conductance par la section, ce qui est généralement fait expérimentalement, on obtient une valeur de $(138 \pm 20) \text{ MW K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ pour une longueur L_x de 3 nm et de $135 \pm 3 \text{ MW K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ pour $L_x = 6 \text{ nm}$. L'autre effet de l'augmentation de la longueur est que l'incertitude sur la valeur de la conductance est réduite, ce qui peut être attribué à la diminution des fluctuations de la température dans des systèmes contenant plus d'atomes.

D'après nos calculs, il apparaît donc que le transfert de chaleur peut être fait même en l'absence de liaisons covalentes qui sont la base des modèles de transport thermique par phonon. Ici on peut supposer que ce sont les interactions $\pi - \pi$ qui permettent le transfert, avec éventuellement un effet complémentaire apporté par les chaînes alkyles. On s'attend à ce que les conductances thermiques extraites soient inférieures aux valeurs mesurées dans la littérature, et qui concernent des interfaces entre matériaux liés de manière covalente. Par exemple, une conductance thermique de $700 \text{ MW K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ a été mesurée à l'interface TiN/ Al_2O_3 et TiN/MgO par mesure TDTR (*Time-domain thermoreflectance*) [165]. À l'interface Al/Si, celle-ci varie entre 125 et $200 \text{ MW K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ en fonction de la rugosité de l'interface et des conditions de préparation [166]. On mesure $300 \text{ MW K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ à l'interface PMMA/Si [167]. À l'interface CuPc/ C_{60} , la conductance thermique est de $(450 \pm 130) \text{ MW K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ [168]. Losego et al. [169] ont montré que la conductance thermique augmente à mesure que la liaison chimique est plus forte, comme dans le cas de l'interface Au/quartz. Ces valeurs restent plus faibles que la conductance thermique à l'interface métal-métal, qui est par exemple de $4 \text{ GW K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ à l'interface Al/Cu [170].

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le transfert thermique le long de chaînes de polymères de P3HT et entre celles-ci. Le calcul a été fait à l'aide de transitoires thermiques, suivant la méthode AEMD. En ce qui concerne la conductivité thermique suivant l'axe des chaînes, nous avons mis en évidence un effet de taille, la conductivité augmentant avec la longueur des chaînes. La valeur obtenue pour le système le plus long (6 nm) est en bon accord avec la mesure de Degousée et al. [140] dans un film de P3HT aligné mécaniquement. De cette comparaison, il a été postulé que la conductivité thermique généralement mesurée dans les P3HT standards (par opposition aux nanofibres ou nanofils) est plus limitée par la taille des régions cristallines que par la présence de régions amorphes. Les effets de la dimension

perpendiculaire au transport thermique, étudiés en empilant 4 polymères, sont par ailleurs négligeables. Nous avons également montré que la conductivité thermique n'est pas modifiée lorsque les chaînes hexyles sont remplacées par des méthyles.

Pour les applications à la thermoélectricité, tout d'abord la conductivité thermique calculée pour la plus petite taille que nous avons considérée (3 nm) suggère qu'en réduisant la taille des domaines cristallins, la conductivité thermique pourrait être diminuée de moitié, et le facteur de mérite ainsi augmenté. Il serait aussi intéressant d'examiner comment ces effets de taille impactent la conductivité électrique, et plus particulièrement la densité d'états électroniques. Cela permettrait de compléter la compréhension des effets de taille sur la thermoélectricité du P3HT.

Nous avons également démontré que même en l'absence de liaison covalente, le transfert de chaleur a bien lieu. Ceci a été observé en premier lieu lors du calcul de la conductivité thermique dans la direction de l'empilement $\pi - \pi$, même si les effets de taille n'ont pas pu être étudiés car les systèmes requis auraient contenu trop d'atomes. Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons aussi étudié le transfert de chaleur entre deux chaînes de polymères thermalisées à des températures différentes. Nous avons montré que la température de la chaîne chaude diminue et celle de la chaîne froide augmente, ce qui est le signe que des échanges thermiques ont eu lieu. Nous avons caractérisé ces échanges en calculant la conductance thermique, qui a une valeur faible par rapport aux mesures de la littérature, comme attendu d'un échange n'impliquant pas de liaisons fortes. Nous avons aussi montré que les chaînes hexyles entraînent une augmentation significative de la conductance dans le P3HT par rapport au P3MT. Il n'y a pas d'effet de taille autre que l'augmentation de la surface d'échange quand la longueur des chaînes de polymère est augmentée.

Conclusion et perspectives

L'exciton est la pierre angulaire du fonctionnement des cellules solaires organiques (OSCs). En introduction de ce manuscrit, nous avons souligné combien il est important de comprendre sa dynamique dans les semiconducteurs organiques qui composent la couche active du dispositif. En particulier, nous avons mis en avant la nécessité de rechercher des matériaux présentant une grande longueur de diffusion de l'exciton, ce qui permettrait de revenir aux hétérojonctions planaires. Cette alternative est de plus en plus envisagée pour remplacer les hétérojonctions en volume (BHJ) et ainsi obtenir des OSCs plus stables, tout en bénéficiant d'autres avantages.

Dans cette optique, les méthodes de simulation sont des outils essentiels, car elles permettent de dépasser les approches expérimentales par essais et erreurs. Dans le chapitre 3 nous avons développé une approche méthodologique robuste et polyvalente pour évaluer la longueur de diffusion de l'exciton dans les semiconducteurs organiques. Cette méthode, basée sur AIMD-ROKS, a été validée avec succès dans le cas d'un semiconducteur organique largement étudié : le polymère π -conjugué P3HT.

Une seconde méthode, consistant à évaluer le temps de vie radiatif de l'exciton, a également été validée avec succès pour le même matériau. En combinant le coefficient de diffusion calculé par la première méthode et le temps de vie radiatif estimé par la seconde, nous avons pu reproduire avec précision la longueur de diffusion mesurée expérimentalement dans le domaine cristallin du polymère.

Une fois ces deux méthodes validées, nous les avons utilisées pour estimer les caractéristiques de la diffusion de l'exciton dans le cas de l'accepteur NFA O-IDTBR. À ce jour, à notre connaissance, il n'existe aucune donnée expérimentale concernant le coefficient de diffusion et la longueur de diffusion pour ce matériau. Notre étude a révélé des longueurs de diffusion très élevées, bien que toujours inférieures aux longueurs de diffusion requises pour le bon fonctionnement des hétérojonctions en bicouche. Pour rappel, pour une absorption efficace, la taille du domaine donneur doit être d'au moins 100 à 200 nm [13].

Globalement, l'approche proposée dans cette thèse pour évaluer la longueur de diffusion de l'exciton a démontré une précision remarquable dans l'estimation de cette longueur. Cela en fait un outil fiable pour l'étude des excitons dans les semiconducteurs organiques. Cependant, cette approche reste limitée aux systèmes où les processus de recombinaison de l'exciton sont principalement dominés par la recombinaison radiative. En effet, la longueur de diffusion dépend étroitement du temps de vie de l'exciton. Ainsi, la méthode peut surestimer la longueur de diffusion dans les systèmes où les processus non-radiatifs prédominent. Une première étape pour affiner l'estimation du temps de vie consisterait à utiliser des méthodes de dynamique moléculaire non-adiabatique, adaptées à des systèmes de taille raisonnable au vu de son coût calculatoire.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur la diffusion de l'exciton dans des semiconducteurs homogènes, i. e. le P3HT cristallin ou l'O-IDTBR cristallin. Cependant, il serait très intéressant d'étendre l'étude à la dynamique de l'exciton à l'interface donneur-accepteur. Les phénomènes se produisant à cette interface sont tout aussi cruciaux pour la conversion de la lumière en électricité dans les cellules OSCs, mais ils restent encore largement incompris. En particulier, il a longtemps été pensé que la différence d'énergie entre les LUMO des deux matériaux était cruciale pour la séparation des charges. Pourtant, dans certains matériaux, il a été observé que la séparation se produit même sans cette différence d'énergie. La thèse de Julien Taillieu, qui débutera le 1er octobre prochain dans l'équipe, sous la direction de ma directrice de thèse et en collaboration avec Mauro Boero, portera justement sur ces phénomènes d'interface, explorant ces mécanismes encore mystérieux.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous nous sommes intéressés au phénomène de transfert de chaleur dans les semiconducteurs organiques. Plus précisément, nous avons étudié les transferts de chaleur au sein des chaînes de polymères de P3HT ainsi qu'entre ces chaînes. Ce matériau est également utilisé dans les dispositifs thermoélectriques, ce qui confère un intérêt applicatif à cette étude.

Le premier objectif était de comprendre les dépendances en taille de la conductivité thermique dans ce système, élément crucial pour la performance des dispositifs thermoélectriques. Le deuxième objectif visait à étudier le transfert de chaleur entre deux systèmes non liés chimiquement. À partir des études menées dans ce chapitre, nous avons montré un effet de la longueur des chaînes sur la conductivité thermique intrachaines du P3HT. Ces effets de taille nous ont permis de postuler que la faible conductivité thermique généralement mesurée dans les films de P3HT alignés par broissage mécanique serait limitée par la taille des chaînes alignées, en plus de la présence de régions amorphes.

Ainsi, la conductivité thermique mesurée dans le système de Degousée et al.[140] serait deux fois plus faible si la taille de la région cristalline (environ 8 nm dans un tel système[104]) était réduite de moitié. Toutefois, les mesures de conductivité thermique seules ne permettent pas de relier ces effets de taille à la figure de mérite des matériaux thermoélectriques. Pour établir cette relation, il serait nécessaire de compléter ces études par des mesures des propriétés électroniques, telles que la conductivité électrique et la densité d'états.

Nous avons aussi montré que le nombre de chaînes polymères empilées n'affecte que très peu la conductivité thermique intrachaines. Par la suite, nous avons démontré l'existence d'un transfert de chaleur entre chaînes de polymère empilées et interagissant via les forces de van der Waals (vdW). De plus, nous avons observé que la présence de chaînes hexyles augmente la conductance thermique entre les chaînes de P3HT.

Production scientifique

Articles dans des revues à comité de lecture

- Cheick O. Diarra, Mauro Boero, Emilie Steveler, Thomas Heiser and Evelyne Martin
"Exciton diffusion in poly(3-hexylthiophene) by first-principles molecular dynamics"
Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 15539-15546 (2023)
<http://dx.doi.org/10.1039/D3CP00533J>
- Carlo Massobrio, Irene Amiehe Essomba, Mauro Boero, Cheick Diarra, Mohammed Guerbouh, Kana Ishisone, Achille Lambrecht, Evelyne Martin, Icare Morrot-Woisard, Guido Ori, Christine Tugène, Steve Dave Wansi Wendji, Steve Dave
"On the Actual Difference between the Nosé and the Nosé–Hoover Thermostats : A Critical Review of Canonical Temperature Control by Molecular Dynamics"
Physica Status Solidi (b) 261, 2300209 (2023)
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.202300209>
- Cheick O. Diarra, Mauro Boero, Thomas Heiser and Evelyne Martin
"Exciton radiative lifetime and diffusion length from first-principles atomic trajectories : A method validated for P3HT"
En cours de révision pour J. Phys. Chem. Lett.

Mes travaux sur l'O-IDTBR, les propriétés thermiques du P3HT, ainsi qu'une étude sur le matériau Sb_2S_3 amorphe à laquelle j'ai contribué à égalité avec mon collègue doctorant Achille Lambrecht, donneront lieu à trois autres publications dans les mois qui viennent.

Contributions orales

- Cheick O. Diarra, Mauro Boero and Evelyne Martin
"A computational approach for the exciton diffusion in organic solar cells based on first-principles molecular dynamics"
Symposium P : Computations for materials – discovery, design and the role of data EMRS Spring 2023, 29 mai- 2 juin 2023, Strasbourg
- Cheick O. Diarra, Mauro Boero and Evelyne Martin

"First-principles Molecular Dynamics approach for exciton diffusion in organic solar cells"
ITI HiFunMat - Young researchers Day, 19 Septembre 2023, Strasbourg

Présentations par affiches

- Cheick O. Diarra, Mauro Boero and Evelyne Martin
"Modélisation par dynamique moléculaire ab initio du transport excitonique dans les semiconducteurs organiques"
SPIC 2022, 5-8 décembre 2022, Saint-Malo

- Cheick O. Diarra, Mauro Boero and Evelyne Martin
"First-principles molecular dynamics modeling of the exciton transfer in organic semiconductors for photovoltaic applications"
French Photonics Days, 5th Edition, 17 - 18 Octobre 2023, Strasbourg

- Cheick O. Diarra
"Firs-principles modeling of the exciton diffusion in organic semiconductor"
Summer School : *Materials for health from biophysics to biomedicine* par ITI HiFunMat & InnoVec, 4-7 Juillet 2023, Strasbourg

- Cheick O. Diarra
"Firs-principles modeling of the exciton diffusion in organic semiconductor"
Summer School : *Functional and Hierarchical materials for energy and sustainable development* par ITI HiFunMat, 11-13 Juillet 2022, Strasbourg

Annexe A

Les équations de ROKS

La minimisation de l'expression de l'énergie totale (équation (3.3)) par rapport à une orbitale ϕ_i ($i = 1, \dots, n_b + 1$) aboutit à l'équation suivante pour les orbitales doublement occupées :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}^\alpha[n_m^\alpha(\mathbf{r}), n_m^\beta(\mathbf{r})] + v_{\text{xc}}^\beta[n_m^\alpha(\mathbf{r}), n_m^\beta(\mathbf{r})] - \frac{1}{2}v_{\text{xc}}^\alpha[n_t^\alpha(\mathbf{r}), n_t^\beta(\mathbf{r})] - \frac{1}{2}v_{\text{xc}}^\beta[n_t^\alpha(\mathbf{r}), n_t^\beta(\mathbf{r})] \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{n_b+1} \epsilon_{ij} \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{A.1})$$

où $v_{\text{xc}}^\alpha[n_m^\alpha, n_m^\beta] = \delta E_{\text{xc}}[n_m^\alpha, n_m^\beta] / \delta n_m^\alpha$; les ϵ_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange assurant l'orthonormalité des orbitales ϕ_i .

L'orbitale à un électron ϕ_a de l'état a est à son tour déterminée par :

$$\left[\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right) + v_{\text{xc}}^\alpha[n_m^\alpha(\mathbf{r}), n_m^\beta(\mathbf{r})] - \frac{1}{2}v_{\text{xc}}^\alpha[n_t^\alpha(\mathbf{r}), n_t^\beta(\mathbf{r})] \right] \phi_a(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{n_b+1} \epsilon_{aj} \phi_j(\mathbf{r}). \quad (\text{A.2})$$

Enfin l'orbitale ϕ_b du dernier niveau occupé b est décrite par :

$$\left[\frac{1}{2} \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right) + v_{\text{xc}}^\beta[n_m^\alpha(\mathbf{r}), n_m^\beta(\mathbf{r})] - \frac{1}{2}v_{\text{xc}}^\alpha[n_t^\alpha(\mathbf{r}), n_t^\beta(\mathbf{r})] \right] \phi_b(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{n_b+1} \epsilon_{bj} \phi_j(\mathbf{r}). \quad (\text{A.3})$$

L'ensemble de ces équations se résument à l'aide du Hamiltonien de ROKS $H_{e,i}^{\text{ROKS}}$ du i^{me} état comme suit :

$$H_{e,i}^{\text{ROKS}} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{n_b+1} \epsilon_{ij} \phi_j. \quad (\text{A.4})$$

Annexe B

Les équations de la théorie de la fonctionnelle de la densité de spin local (LS-DFT)

Lorsque le système étudié est polarisé en spin, i.e. qu'il y existe des électrons non-appariés tels que le nombre des électrons avec un spin α (noté N^α) est différent de celui des électrons de spin β (noté N^β), l'équation de KS à résoudre devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})n^{\text{spin}}(\mathbf{r})] \right] \phi_{j,\chi} = \epsilon_{j,\chi} \phi_{j,\chi} \quad (\text{B.1})$$

dans laquelle χ représente le spin de l'orbitale ($\chi = \alpha$ ou $\chi = \beta$). La densité locale $n_\chi(\mathbf{r})$ d'électron avec un spin χ est déterminée par

$$n_\chi(\mathbf{r}) = \sum_j f_{j,\chi} |\phi_{j,\chi}|^2 \quad (\text{B.2})$$

avec $f_{j,\chi} = 0, 1$, le nombre d'occupation de l'orbitale $\phi_{j,\chi}$. La densité totale est alors donnée par :

$$n(\mathbf{r}) = n^\alpha(\mathbf{r}) + n^\beta(\mathbf{r}). \quad (\text{B.3})$$

La densité de spin est définie par :

$$n^{\text{spin}}(\mathbf{r}) = n^\alpha(\mathbf{r}) - n^\beta(\mathbf{r}). \quad (\text{B.4})$$

Dans la LS-DFT, l'effet de la densité de spin est exclusivement contenu dans le potentiel d'échange et corrélation.

Annexe C

Les WFCs et *spreads* associés

Les *spreads* (étalements) des orbitales de Wannier correspondants aux WFCs représentés sur la figure 3.2, sont présentés dans le tableau suivant.

WFC	<i>spread</i> (Å)
X1	1.86
X2	1.58
X3	2.26
X4	1.56
X5	1.52
X6	1.88
X7	1.55
X8	1.53
X9	2.49
X10	1.80
X11	1.85
X12	1.69
X13	1.65
X14	1.59
X15	2.64
X16	1.66
X17	1.54
X18	1.52
X19	1.52
X20	1.65
X21	1.66
X22	2.51
X23	1.65
X24	1.67
X25	1.63
X26	1.71
X27	2.57
X28	3.47
X29	1.72
X30	1.63
X31	1.92
X32	1.85

X33	1.58
X34	2.59
X35	1.61
X36	1.58
X37	1.59
X38	3.11
X39	1.53
X40	1.59
X41	2.47
X42	1.50
X43	2.19
X44	1.61
X45	2.49
X46	1.65
X47	1.51
X48	1.73
X49	1.52
X50	1.71
X51	2.55
X52	1.66
X53	1.73
X54	1.73
X55	1.61
X56	2.40
X57	1.57
X58	2.70
X59	2.61
X60	1.92
X61	1.54
X62	1.65
X63	2.66
X64	1.58
X65	1.75
X66	1.74
X67	1.99
X68	1.61
X69	1.56
X70	1.59
X71	1.57
X72	1.59
X73	2.10
X74	1.51
X75	2.21
X76	6.81
X77	6.83

Bibliographie

- [1] D. GIELEN et al. « The role of renewable energy in the global energy transformation ». In : *Energy Strategy Reviews* 24 (2019), p. 38-50. ISSN : 2211-467X. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006> (cf. p. 1).
- [2] A. F. GHONIEM. « Needs, resources and climate change : Clean and efficient conversion technologies ». In : *Progress in Energy and Combustion Science* 37.1 (2011), p. 15-51. ISSN : 0360-1285. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.02.006> (cf. p. 1).
- [3] J. L. HOLECHEK et al. « A Global Assessment : Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050 ? ». In : *Sustainability* 14.8 (2022). ISSN : 2071-1050. DOI : [10.3390/su14084792](https://doi.org/10.3390/su14084792) (cf. p. 1).
- [4] R. HERNANDEZ et al. « Environmental impacts of utility-scale solar energy ». In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 (2014), p. 766-779. ISSN : 1364-0321. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.041> (cf. p. 1).
- [5] Y. LI et al. « Flexible and Semitransparent Organic Solar Cells ». In : *Advanced Energy Materials* 8.7 (2018), p. 1701791. DOI : <https://doi.org/10.1002/aenm.201701791> (cf. p. 1).
- [6] E. K. SOLAK et al. « Advances in organic photovoltaic cells : a comprehensive review of materials, technologies, and performance ». In : *RSC Advances* 13.18 (2023), p. 12244-12269. ISSN : 2046-2069. DOI : [10.1039/D3RA01454A](https://doi.org/10.1039/D3RA01454A) (cf. p. 1, 5, 6).
- [7] S. B. DARLING et al. « The case for organic photovoltaics ». en. In : *RSC Advances* 3.39 (2013), p. 17633. ISSN : 2046-2069. DOI : [10.1039/c3ra42989j](https://doi.org/10.1039/c3ra42989j) (cf. p. 1).
- [8] M. MOSER et al. « Challenges to the Success of Commercial Organic Photovoltaic Products ». en. In : *Advanced Energy Materials* 11.18 (mai 2021), p. 2100056. ISSN : 1614-6832, 1614-6840. DOI : [10.1002/aenm.202100056](https://doi.org/10.1002/aenm.202100056) (cf. p. 1, 17).
- [9] H. CHEN et al. « A 19% efficient and stable organic photovoltaic device enabled by a guest nonfullerene acceptor with fibril-like morphology ». en. In : *Energy & Environmental Science* 16.3 (2023), p. 1062-1070. ISSN : 1754-5692, 1754-5706. DOI : [10.1039/D2EE03483B](https://doi.org/10.1039/D2EE03483B) (cf. p. 1, 6, 17).
- [10] L. ZHU et al. « Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology ». en. In : *Nature Materials* 21.6 (juin 2022), p. 656-663. ISSN : 1476-1122, 1476-4660. DOI : [10.1038/s41563-022-01244-y](https://doi.org/10.1038/s41563-022-01244-y) (cf. p. 1, 6).

-
- [11] K. CHONG et al. « Realizing 19.05% Efficiency Polymer Solar Cells by Progressively Improving Charge Extraction and Suppressing Charge Recombination ». en. In : *Advanced Materials* 34.13 (avr. 2022), p. 2109516. ISSN : 0935-9648, 1521-4095. DOI : [10.1002/adma.202109516](https://doi.org/10.1002/adma.202109516) (cf. p. 1, 6).
- [12] W. LOWRIE et al. « Organic photovoltaics : The current challenges ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 158.11 (mars 2023), p. 110901. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/5.0139457](https://doi.org/10.1063/5.0139457) (cf. p. 1, 17).
- [13] Y. TAMAI et al. « Exciton Diffusion in Conjugated Polymers : From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6.17 (sept. 2015), p. 3417-3428. ISSN : 1948-7185, 1948-7185. DOI : [10.1021/acs.jpcllett.5b01147](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01147) (cf. p. 1, 12, 17, 98).
- [14] G. J. SNYDER et al. « Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties ». In : *Energy & Environmental Science* 10.11 (2017), p. 2280-2283 (cf. p. 2).
- [15] S. REBER et al. « Zone melting recrystallization of silicon films for crystalline silicon thin-film solar cells ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 65.1 (2001). PVSEC 11 Part I, p. 409-416. ISSN : 0927-0248. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00120-3) (cf. p. 5).
- [16] J. PASTUSZAK et al. « Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development ». In : *Materials* 15.16 (2022). ISSN : 1996-1944. DOI : [10.3390/ma15165542](https://doi.org/10.3390/ma15165542) (cf. p. 5).
- [17] J. ZHAO. « Recent advances of high-efficiency single crystalline silicon solar cells in processing technologies and substrate materials ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 82.1 (2004). CANCUN 2003, p. 53-64. ISSN : 0927-0248. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.005> (cf. p. 5).
- [18] S. DOWLAND et al. « Direct Growth of Metal Sulfide Nanoparticle Networks in Solid-State Polymer Films for Hybrid Inorganic–Organic Solar Cells ». In : *Advanced Materials* 23.24 (2011), p. 2739-2744. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.201100625> (cf. p. 5).
- [19] Y. GUO et al. « A Vinylene-Bridged Perylenediimide-Based Polymeric Acceptor Enabling Efficient All-Polymer Solar Cells Processed under Ambient Conditions ». In : *Advanced Materials* 28.38 (2016), p. 8483-8489. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.201602387> (cf. p. 5).
- [20] H. SPANGGAARD et al. « A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics ». In : *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83.2 (2004). The development of organic and polymer photovoltaics, p. 125-146. ISSN : 0927-0248. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.02.021> (cf. p. 5).
- [21] P. M. BORSENBERGER et al. « Organic photoreceptors for imaging systems ». In : *(No Title)* (1993) (cf. p. 5).
- [22] R. H. BUBE. « Photoconductivity of solids ». In : *(No Title)* (1960) (cf. p. 5).
- [23] C. W. TANG. « Two-layer organic photovoltaic cell ». In : *Applied physics letters* 48.2 (1986), p. 183-185 (cf. p. 5, 12).
-

-
- [24] C. J. BRABEC et al. « Plastic Solar Cells ». In : *Advanced Functional Materials* 11.1 (2001), p. 15-26. DOI : [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200102\)11:1<15::AID-ADFM15>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1616-3028(200102)11:1<15::AID-ADFM15>3.0.CO;2-A) (cf. p. 5).
- [25] R. MATHUR et al. « Design and implementation of a high power rf oscillator on a printed circuit board for multipole ion guides ». In : *Review of Scientific Instruments* 77.11 (nov. 2006), p. 114101. ISSN : 0034-6748. DOI : [10.1063/1.2387881](https://doi.org/10.1063/1.2387881) (cf. p. 5).
- [26] G. YU et al. « Polymer Photovoltaic Cells : Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions ». In : *Science* 270.5243 (1995), p. 1789-1791. DOI : [10.1126/science.270.5243.1789](https://doi.org/10.1126/science.270.5243.1789) (cf. p. 5, 12).
- [27] R. H. FRIEND et al. « Electroluminescence in conjugated polymers ». In : *Nature* 397.6715 (1999), p. 121-128 (cf. p. 5).
- [28] H. SIRRINGHAUS et al. « Integrated Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers ». In : *Science* 280.5370 (1998), p. 1741-1744. DOI : [10.1126/science.280.5370.1741](https://doi.org/10.1126/science.280.5370.1741) (cf. p. 5).
- [29] K. INOUE et al. « High Efficiency P3HT/PCBM Solar Cell ». In : *MRS Proceedings* 836 (2004), p. L3.2. DOI : [10.1557/PROC-836-L3.2](https://doi.org/10.1557/PROC-836-L3.2) (cf. p. 6).
- [30] Q. LIU et al. « Polymer Photovoltaic Cells Based on Solution-Processable Graphene and P3HT ». In : *Advanced Functional Materials* 19.6 (2009), p. 894-904. DOI : <https://doi.org/10.1002/adfm.200800954> (cf. p. 6).
- [31] S. H. PARK et al. « Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100% ». In : *Nature photonics* 3.5 (2009), p. 297-302 (cf. p. 6).
- [32] M. RIEDE et al. « Organic Solar Cells—The Path to Commercial Success ». In : *Advanced Energy Materials* 11.1 (2021), p. 2002653. DOI : <https://doi.org/10.1002/aenm.202002653> (cf. p. 6).
- [33] *Multiple Bonds | Chemistry : Atoms First*. URL : <https://courses.lumenlearning.com/suny-chem-atoms-first/chapter/multiple-bonds-2/> (cf. p. 7).
- [34] *File :Beta-carotene-conjugation.png - Wikipedia*. URL : <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Beta-carotene-conjugation.png> (cf. p. 8).
- [35] E. HAVINGA et al. « A new class of small band gap organic polymer conductors ». In : *Polymer Bulletin* 29 (1992), p. 119-126 (cf. p. 8, 9).
- [36] S. ESCOBEDO et al. « Photocatalysis for Air Treatment Processes : Current Technologies and Future Applications for the Removal of Organic Pollutants and Viruses ». In : *Catalysts* 10.9 (2020). ISSN : 2073-4344. DOI : [10.3390/catal10090966](https://doi.org/10.3390/catal10090966) (cf. p. 9).
- [37] S. E. SALAS. *Photocatalytic Water Splitting using a Modified Pt-TiO₂. Kinetic Modeling and Hydrogen Production Efficiency*. The University of Western Ontario (Canada), 2013 (cf. p. 9).
- [38] Z.-G. ZHANG et al. « Structures and properties of conjugated Donor-Acceptor copolymers for solar cell applications ». In : *J. Mater. Chem.* 22 (10 2012), p. 4178-4187. DOI : [10.1039/C2JM14951F](https://doi.org/10.1039/C2JM14951F) (cf. p. 9).
-

-
- [39] J. YUAN et al. « The history and development of Y6 ». In : *Organic Electronics* 102 (2022), p. 106436. ISSN : 1566-1199. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106436> (cf. p. 11).
- [40] P. W. M. BLOM et al. « Device Physics of Polymer :Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells ». In : *Advanced Materials* 19.12 (2007), p. 1551-1566. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.200601093> (cf. p. 12).
- [41] Y. FIRDAUS et al. « Long-range exciton diffusion in molecular non-fullerene acceptors ». en. In : *Nature Communications* 11.1 (oct. 2020), p. 5220. ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/s41467-020-19029-9](https://doi.org/10.1038/s41467-020-19029-9) (cf. p. 12, 17, 72, 74).
- [42] O. V. MIKHENKO et al. « Exciton diffusion in organic semiconductors ». In : *Energy Environ. Sci.* 8 (7 2015), p. 1867-1888. DOI : [10.1039/C5EE00925A](https://doi.org/10.1039/C5EE00925A) (cf. p. 12-15).
- [43] G. DENNLER et al. « Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells ». In : *Advanced Materials* 21.13 (2009), p. 1323-1338. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.200801283> (cf. p. 12).
- [44] N. J. TURRO et al. *Modern molecular photochemistry of organic molecules*. T. 188. University Science Books Sausalito, CA, 2010 (cf. p. 12, 14, 16).
- [45] M. KASHA. « Characterization of electronic transitions in complex molecules ». In : *Discuss. Faraday Soc.* 9 (0 1950), p. 14-19. DOI : [10.1039/DF9500900014](https://doi.org/10.1039/DF9500900014) (cf. p. 13).
- [46] T. FÖRSTER. « Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz ». In : *Annalen der physik* 437.1-2 (1948), p. 55-75 (cf. p. 14, 15).
- [47] D. L. DEXTER. « A Theory of Sensitized Luminescence in Solids ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 21.5 (mai 1953), p. 836-850. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.1699044](https://doi.org/10.1063/1.1699044) (cf. p. 14).
- [48] V. MAY et al. *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*. John Wiley & Sons, 2023 (cf. p. 14-16).
- [49] R. R. LUNT et al. « Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching ». In : *Journal of Applied Physics* 105.5 (mars 2009), p. 053711. ISSN : 0021-8979. DOI : [10.1063/1.3079797](https://doi.org/10.1063/1.3079797) (cf. p. 15).
- [50] J. D. A. LIN et al. « Systematic study of exciton diffusion length in organic semiconductors by six experimental methods ». In : *Mater. Horiz.* 1 (2 2014), p. 280-285. DOI : [10.1039/C3MH00089C](https://doi.org/10.1039/C3MH00089C) (cf. p. 15).
- [51] G. D. SCHOLLES. « Long-Range Resonance Energy Transfer in Molecular Systems ». In : *Annual Review of Physical Chemistry* 54. Volume 54, 2003 (2003), p. 57-87. ISSN : 1545-1593. DOI : <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.54.011002.103746> (cf. p. 15).
- [52] S. JANG et al. « Multichromophoric Förster Resonance Energy Transfer ». In : *Phys. Rev. Lett.* 92 (21 mai 2004), p. 218301. DOI : [10.1103/PhysRevLett.92.218301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.218301) (cf. p. 15).
- [53] W. BARFORD. *Electronic and optical properties of conjugated polymers*. T. 159. OUP Oxford, 2013 (cf. p. 15).
-

-
- [54] G. D. SCHOLES et al. « Electronic Interactions and Interchromophore Excitation Transfer ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry* 98.17 (avr. 1994), p. 4580-4590. ISSN : 0022-3654, 1541-5740. DOI : [10.1021/j100068a017](https://doi.org/10.1021/j100068a017) (cf. p. 15, 16).
- [55] A. J. SNEYD et al. « Efficient energy transport in an organic semiconductor mediated by transient exciton delocalization ». en. In : *Science Advances* 7.32 (août 2021), eabh4232. ISSN : 2375-2548. DOI : [10.1126/sciadv.abh4232](https://doi.org/10.1126/sciadv.abh4232) (cf. p. 15, 16).
- [56] B. WITTMANN et al. « Enhancing Long-Range Energy Transport in Supramolecular Architectures by Tailoring Coherence Properties ». In : *Journal of the American Chemical Society* 142.18 (2020). PMID : 32279503, p. 8323-8330. DOI : [10.1021/jacs.0c01392](https://doi.org/10.1021/jacs.0c01392) (cf. p. 16).
- [57] H. OHKITA et al. « Transient Absorption Spectroscopy for Polymer Solar Cells ». In : *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 22 (2016), p. 100-111 (cf. p. 18, 48, 57, 61, 63).
- [58] D. BALZER et al. « Mechanism of Delocalization-Enhanced Exciton Transport in Disordered Organic Semiconductors ». In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 14.8 (2023). PMID : 36802583, p. 2155-2162. DOI : [10.1021/acs.jpcllett.2c03886](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c03886) (cf. p. 18).
- [59] H. WANG et al. « Multilayer formulation of the multiconfiguration time-dependent Hartree theory ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 119.3 (juin 2003), p. 1289-1299. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.1580111](https://doi.org/10.1063/1.1580111) (cf. p. 18).
- [60] O. VENDRELL et al. « Multilayer multi-configuration time-dependent Hartree method : implementation and applications to a Henon-Heiles Hamiltonian and to pyrazine ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 134.4 (jan. 2011). arXiv :1012.4625 [physics], p. 044135. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.3535541](https://doi.org/10.1063/1.3535541) (cf. p. 18).
- [61] D. BREY et al. « Coherent Transient Localization Mechanism of Interchain Exciton Transport in Regioregular P3HT : A Quantum-Dynamical Study ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 15.7 (fév. 2024), p. 1836-1845. ISSN : 1948-7185, 1948-7185. DOI : [10.1021/acs.jpcllett.3c03290](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c03290) (cf. p. 18).
- [62] W. POPP et al. « Coherent Charge Transfer Exciton Formation in Regioregular P3HT : A Quantum Dynamical Study ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 10.12 (juin 2019), p. 3326-3332. ISSN : 1948-7185, 1948-7185. DOI : [10.1021/acs.jpcllett.9b01105](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b01105) (cf. p. 18).
- [63] M. MONDELO-MARTELL et al. « Quantum dynamical study of inter-chain exciton transport in a regioregular P3HT model system at finite temperature : HJ vs H-aggregate models ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 157.9 (sept. 2022), p. 094108. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/5.0104729](https://doi.org/10.1063/5.0104729) (cf. p. 18).
-

-
- [64] C. SCHWERMANN et al. « Exciton transfer free energy from Car–Parrinello molecular dynamics ». en. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 22.19 (2020), p. 10526-10535. ISSN : 1463-9076, 1463-9084. DOI : [10.1039/C9CP06419B](https://doi.org/10.1039/C9CP06419B) (cf. p. 18, 44, 48, 50, 51).
- [65] K. CAPELLE. *A bird's-eye view of density-functional theory*. en. arXiv :cond-mat/0211443. Nov. 2006. URL : <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0211443> (cf. p. 19).
- [66] B. BRANSDEN et al. *Quantum Mechanics*. Prentice Hall, 2000. ISBN : 978-0-582-35691-7. URL : <https://books.google.fr/books?id=e57kxQEACAAJ> (cf. p. 20, 21).
- [67] J. J. SAKURAI et al. *Modern quantum mechanics*. en. 2nd ed. Boston : Addison-Wesley, 2011. ISBN : 978-0-8053-8291-4. URL : <https://books.google.fr/books?id=N4I-AQAACAAJ> (cf. p. 20, 21).
- [68] M. BORN et al. « ON THE QUANTUM THEORY OF MOLECULES ». In : *Quantum Chemistry*, p. 1-24. DOI : [10.1142/9789812795762_0001](https://doi.org/10.1142/9789812795762_0001) (cf. p. 21).
- [69] P. HOHENBERG et al. « Inhomogeneous Electron Gas ». In : *Phys. Rev.* 136 (3B nov. 1964), B864-B871. DOI : [10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864) (cf. p. 23).
- [70] W. KOHN et al. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». In : *Phys. Rev.* 140 (4A nov. 1965), A1133-A1138. DOI : [10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133) (cf. p. 24).
- [71] J. P. PERDEW. « K Burke and M Ernzerhof Phys ». In : *Rev. Lett.* 77 (1996), p. 3865 (cf. p. 26).
- [72] A. D. BECKE. « A new inhomogeneity parameter in density-functional theory ». In : *The Journal of chemical physics* 109.6 (1998), p. 2092-2098 (cf. p. 26).
- [73] C. LEE et al. « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density ». In : *Physical review B* 37.2 (1988), p. 785 (cf. p. 26).
- [74] F. BLOCH. « Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern ». In : *Zeitschrift für physik* 52.7 (1929), p. 555-600 (cf. p. 27).
- [75] N. ASHCROFT et al. *Solid State Physics*. HRW international editions. Holt, Rinehart et Winston, 1976. ISBN : 978-0-03-083993-1. URL : <https://books.google.fr/books?id=oXIfAQAAMAAJ> (cf. p. 27).
- [76] R. CAR et al. « Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory ». en. In : *Physical Review Letters* 55.22 (nov. 1985), p. 2471-2474. ISSN : 0031-9007. DOI : [10.1103/PhysRevLett.55.2471](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.2471) (cf. p. 29).
- [77] G. PASTORE et al. « Theory of *ab initio* molecular-dynamics calculations ». en. In : *Physical Review A* 44.10 (nov. 1991), p. 6334-6347. ISSN : 1050-2947, 1094-1622. DOI : [10.1103/PhysRevA.44.6334](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.44.6334) (cf. p. 30).
- [78] S. NOSÉ. « A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 81.1 (juill. 1984), p. 511-519. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.447334](https://doi.org/10.1063/1.447334) (cf. p. 31).
-

-
- [79] W. G. HOOVER. « Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions ». en. In : *Physical Review A* 31.3 (mars 1985), p. 1695-1697. ISSN : 0556-2791. DOI : [10.1103/PhysRevA.31.1695](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695) (cf. p. 31, 32).
- [80] C. MASSOBRIO et al. « On the Actual Difference between the Nosé and the Nosé–Hoover Thermostats : A Critical Review of Canonical Temperature Control by Molecular Dynamics ». In : *physica status solidi (b)* 261.1 (2024), p. 2300209. DOI : <https://doi.org/10.1002/pssb.202300209> (cf. p. 32).
- [81] J. L. LEBOWITZ et al. « Modern ergodic theory ». In : *Physics Today* 26.2 (fév. 1973), p. 23-29. ISSN : 0031-9228. DOI : [10.1063/1.3127948](https://doi.org/10.1063/1.3127948) (cf. p. 32).
- [82] G. J. MARTYNA et al. « Nosé–Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 97.4 (août 1992), p. 2635-2643. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.463940](https://doi.org/10.1063/1.463940) (cf. p. 32).
- [83] P. E. BLÖCHL et al. « Adiabaticity in first-principles molecular dynamics ». en. In : *Physical Review B* 45.16 (avr. 1992), p. 9413-9416. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : [10.1103/PhysRevB.45.9413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.9413) (cf. p. 33).
- [84] K. BERLAND et al. « van der Waals forces in density functional theory : a review of the vdW-DF method ». en. In : *Reports on Progress in Physics* 78.6 (juin 2015), p. 066501. ISSN : 0034-4885, 1361-6633. DOI : [10.1088/0034-4885/78/6/066501](https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/6/066501) (cf. p. 35).
- [85] S. GRIMME et al. « A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 132.15 (avr. 2010), p. 154104. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.3382344](https://doi.org/10.1063/1.3382344) (cf. p. 35, 36).
- [86] E. RUNGE et al. « Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems ». In : *Phys. Rev. Lett.* 52 (12 mars 1984), p. 997-1000. DOI : [10.1103/PhysRevLett.52.997](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.997) (cf. p. 35, 39).
- [87] O. ANATOLE VON LILIENFELD et al. « Two- and three-body interatomic dispersion energy contributions to binding in molecules and solids ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 132.23 (juin 2010), p. 234109. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.3432765](https://doi.org/10.1063/1.3432765) (cf. p. 36).
- [88] I. FRANK et al. « Molecular dynamics in low-spin excited states ». In : *The Journal of Chemical Physics* 108.10 (mars 1998), p. 4060-4069. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.475804](https://doi.org/10.1063/1.475804) (cf. p. 39, 40).
- [89] S. GRIMM et al. « Restricted open-shell Kohn–Sham theory for π – π^* transitions. I. Polyenes, cyanines, and protonated imines ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 119.22 (déc. 2003), p. 11574-11584. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.1623742](https://doi.org/10.1063/1.1623742) (cf. p. 41).
- [90] T. KOWALCZYK et al. « Excitation energies and Stokes shifts from a restricted open-shell Kohn–Sham approach ». In : *The Journal of Chemical Physics* 138.16 (avr. 2013), p. 164101. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.4801790](https://doi.org/10.1063/1.4801790) (cf. p. 41).
- [91] N. ASHCROFT et al. *Solid State Physics*. HRW international editions. Holt, Rinehart et Winston, 1976, p. 221-223. ISBN : 978-0-03-083993-1. URL : <https://books.google.fr/books?id=oXIfAQAAMAAJ> (cf. p. 42).
-

-
- [92] N. MARZARI et al. « Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands ». In : *Phys. Rev. B* 56 (20 nov. 1997), p. 12847-12865. DOI : [10.1103/PhysRevB.56.12847](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.12847) (cf. p. 42).
- [93] N. MARZARI et al. « Maximally localized Wannier functions : Theory and applications ». In : *Rev. Mod. Phys.* 84 (4 oct. 2012), p. 1419-1475. DOI : [10.1103/RevModPhys.84.1419](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.84.1419) (cf. p. 42).
- [94] P. L. SILVESTRELLI. « Maximally localized Wannier functions for simulations with supercells of general symmetry ». In : *Phys. Rev. B* 59 (15 avr. 1999), p. 9703-9706. DOI : [10.1103/PhysRevB.59.9703](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.9703) (cf. p. 42).
- [95] K. S. THYGESEN et al. « Partly occupied Wannier functions : Construction and applications ». en. In : *Physical Review B* 72.12 (sept. 2005), p. 125119. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.72.125119](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.125119) (cf. p. 42).
- [96] I. SOUZA et al. « Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands ». en. In : *Physical Review B* 65.3 (déc. 2001), p. 035109. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : [10.1103/PhysRevB.65.035109](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.035109) (cf. p. 42).
- [97] CPMD. In : *Copyright IBM Corp. 1990–2022, copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997–2001*. Available on GitHub under MIT License. (). URL : <https://github.com/OpenCPMD> (cf. p. 42, 48).
- [98] I. D. FEDOROV et al. « Exciton Nature of Plasma Phase Transition in Warm Dense Fluid Hydrogen : ROKS Simulation** ». en. In : *ChemPhysChem* 24.6 (mars 2023), e202200730. ISSN : 1439-4235, 1439-7641. DOI : [10.1002/cphc.202200730](https://doi.org/10.1002/cphc.202200730) (cf. p. 44).
- [99] J. C. TULLY. « Molecular dynamics with electronic transitions ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 93.2 (juill. 1990), p. 1061-1071. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.459170](https://doi.org/10.1063/1.459170) (cf. p. 45).
- [100] D. S. SHOLL et al. « A generalized surface hopping method ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 109.18 (nov. 1998), p. 7702-7710. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/1.477416](https://doi.org/10.1063/1.477416) (cf. p. 45).
- [101] N. L. DOLTSINIS et al. « Nonadiabatic Car-Parrinello Molecular Dynamics ». en. In : *Physical Review Letters* 88.16 (avr. 2002), p. 166402. ISSN : 0031-9007, 1079-7114. DOI : [10.1103/PhysRevLett.88.166402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.166402) (cf. p. 45).
- [102] T. R. NELSON et al. « Non-adiabatic Excited-State Molecular Dynamics : Theory and Applications for Modeling Photophysics in Extended Molecular Materials ». en. In : *Chemical Reviews* 120.4 (fév. 2020), p. 2215-2287. ISSN : 0009-2665, 1520-6890. DOI : [10.1021/acs.chemrev.9b00447](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00447) (cf. p. 45).
- [103] « Structural Model of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Obtained by Electron Diffraction Analysis ». en. In : *Macromolecules* 43.11 (juin 2010), p. 4961-4967. ISSN : 0024-9297, 1520-5835. DOI : [10.1021/ma100551m](https://doi.org/10.1021/ma100551m) (cf. p. 47, 59).
- [104] M. BRINKMANN. « Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene) ». en. In : *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* 49.17 (sept. 2011), p. 1218-1233. ISSN : 08876266. DOI : [10.1002/polb.22310](https://doi.org/10.1002/polb.22310) (cf. p. 47, 59, 90, 99).
-

-
- [105] R. P. KURTA et al. « Local structure of semicrystalline P3HT films probed by nanofocused coherent X-rays ». en. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.11 (2015), p. 7404-7410. ISSN : 1463-9076, 1463-9084. DOI : [10.1039/C5CP00426H](https://doi.org/10.1039/C5CP00426H) (cf. p. 47).
- [106] J. CLARK et al. « Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors : Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene ». In : *Phys. Rev. Lett.* 98 (20 mai 2007), p. 206406. DOI : [10.1103/PhysRevLett.98.206406](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.206406) (cf. p. 49, 51, 62).
- [107] C. ADAMO et al. « Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model ». In : *The Journal of Chemical Physics* 110.13 (juill. 1999), p. 6158-6170. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/1.478522](https://doi.org/10.1063/1.478522) (cf. p. 51).
- [108] D. V. LAP et al. « Femtosecond Time-Resolved Spectroscopic Studies on Thiophene Oligomers ». en. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 101.2 (jan. 1997), p. 107-112. ISSN : 1089-5639, 1520-5215. DOI : [10.1021/jp961670n](https://doi.org/10.1021/jp961670n) (cf. p. 51).
- [109] P. ACEVEDO-PEÑA et al. « Measurements of HOMO-LUMO levels of poly (3-hexylthiophene) thin films by a simple electrochemical method ». In : *Journal of Solid State Electrochemistry* 21 (2017), p. 2407-2414 (cf. p. 51, 62).
- [110] C. DEIBEL et al. « Energetics of excited states in the conjugated polymer poly(3-hexylthiophene) ». en. In : *Physical Review B* 81.8 (fév. 2010), p. 085202. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.81.085202](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.085202) (cf. p. 51, 60).
- [111] K. SAKURAI et al. « Experimental determination of excitonic structure in polythiophene ». en. In : *Physical Review B* 56.15 (oct. 1997), p. 9552-9556. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : [10.1103/PhysRevB.56.9552](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.9552) (cf. p. 51).
- [112] V. UNTILOVA et al. « Intercalation and Ordering of F₆ TCNNQ and F₄ TCNQ Dopants in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Crystals : Impact on Anisotropic Thermoelectric Properties of Oriented Thin Films ». en. In : *Macromolecules* 54.13 (juill. 2021), p. 6073-6084. ISSN : 0024-9297, 1520-5835. DOI : [10.1021/acs.macromol.1c00554](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00554) (cf. p. 54).
- [113] C. R. MARTINEZ et al. « Rethinking the term “pi-stacking” ». en. In : *Chemical Science* 3.7 (2012), p. 2191. ISSN : 2041-6520, 2041-6539. DOI : [10.1039/c2sc20045g](https://doi.org/10.1039/c2sc20045g) (cf. p. 54).
- [114] F. PAQUIN et al. « Two-dimensional spatial coherence of excitons in semicrystalline polymeric semiconductors : Effect of molecular weight ». In : *Phys. Rev. B* 88 (15 oct. 2013), p. 155202. DOI : [10.1103/PhysRevB.88.155202](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.155202) (cf. p. 62).
- [115] J. P. PERDEW. « Density functional theory and the band gap problem ». In : *Int. J. Quantum Chem.* 28 (1985), p. 497-523. DOI : [10.1002/qua.560280846](https://doi.org/10.1002/qua.560280846) (cf. p. 62).
- [116] F. PAQUIN et al. « Two-dimensional spatial coherence of excitons in semicrystalline polymeric semiconductors : Effect of molecular weight ». en. In : *Physical Review B* 88.15 (oct. 2013), p. 155202. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.88.155202](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.155202) (cf. p. 62).
-

-
- [117] F. C. SPANO et al. « H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors ». en. In : *Annual Review of Physical Chemistry* 65.1 (avr. 2014), p. 477-500. ISSN : 0066-426X, 1545-1593. DOI : [10.1146/annurev-physchem-040513-103639](https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103639) (cf. p. 62).
- [118] D. RAITHEL et al. « Direct observation of backbone planarization via side-chain alignment in single bulky-substituted polythiophenes ». en. In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115.11 (mars 2018), p. 2699-2704. ISSN : 0027-8424, 1091-6490. DOI : [10.1073/pnas.1719303115](https://doi.org/10.1073/pnas.1719303115) (cf. p. 62).
- [119] S. HOLLIDAY et al. « High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor ». en. In : *Nature Communications* 7.1 (juin 2016), p. 11585. ISSN : 2041-1723. DOI : [10.1038/ncomms11585](https://doi.org/10.1038/ncomms11585) (cf. p. 64, 65, 72).
- [120] H. BRISTOW et al. « Impact of Nonfullerene Acceptor Side Chain Variation on Transistor Mobility ». en. In : *Advanced Electronic Materials* 5.10 (oct. 2019), p. 1900344. ISSN : 2199-160X, 2199-160X. DOI : [10.1002/aelm.201900344](https://doi.org/10.1002/aelm.201900344) (cf. p. 65, 68, 73, 75).
- [121] A. WADSWORTH et al. « Critical review of the molecular design progress in non-fullerene electron acceptors towards commercially viable organic solar cells ». In : *Chem. Soc. Rev.* 48 (6 2019), p. 1596-1625. DOI : [10.1039/C7CS00892A](https://doi.org/10.1039/C7CS00892A) (cf. p. 65).
- [122] A. CLASSEN et al. « The role of exciton lifetime for charge generation in organic solar cells at negligible energy-level offsets ». en. In : *Nature Energy* 5.9 (août 2020), p. 711-719. ISSN : 2058-7546. DOI : [10.1038/s41560-020-00684-7](https://doi.org/10.1038/s41560-020-00684-7) (cf. p. 65, 72-74).
- [123] J. JING. « Exciton dynamics and charge transport in ordered thin films based on triazatruxene derivatives ». 2022STRAD037. Thèse de doct. 2022. URL : <http://www.theses.fr/2022STRAD037/document> (cf. p. 74).
- [124] A. S. GERTSEN et al. « Nanostructure of organic semiconductor thin films : Molecular dynamics modeling with solvent evaporation ». en. In : *Physical Review Materials* 4.7 (juill. 2020), p. 075405. ISSN : 2475-9953. DOI : [10.1103/PhysRevMaterials.4.075405](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.075405) (cf. p. 75).
- [125] T. MEIER et al. « Length-Dependent Thermal Transport along Molecular Chains ». In : *Phys. Rev. Lett.* 113 (6 août 2014), p. 060801. DOI : [10.1103/PhysRevLett.113.060801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.060801) (cf. p. 77).
- [126] G.-H. KIM et al. « High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions ». en. In : *Nature Materials* 14.3 (mars 2015), p. 295-300. ISSN : 1476-1122, 1476-4660. DOI : [10.1038/nmat4141](https://doi.org/10.1038/nmat4141) (cf. p. 77).
- [127] T.-Q. DUONG. « Calcul des résistances thermiques d'interface par dynamique moléculaire ab initio ». 2022ULILN010. Thèse de doct. 2022. URL : <http://www.theses.fr/2022ULILN010/document> (cf. p. 77).
- [128] D. K. C. MACDONALD. *Thermoelectricity : an introduction to the principles*. Courier Corporation, 2006 (cf. p. 78).
- [129] R. FRANZ et al. « Ueber die wärme-leitungsfähigkeit der metalle ». In : *Annalen der Physik* 165.8 (1853), p. 497-531 (cf. p. 78).
-

-
- [130] B. JIANG et al. « High figure-of-merit and power generation in high-entropy GeTe-based thermoelectrics ». In : *Science* 377.6602 (2022), p. 208-213. DOI : [10.1126/science.abq5815](https://doi.org/10.1126/science.abq5815) (cf. p. 78).
- [131] C. CHANG et al. « 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals ». In : *Science* 360.6390 (2018), p. 778-783. DOI : [10.1126/science.aaq1479](https://doi.org/10.1126/science.aaq1479) (cf. p. 78).
- [132] B. RUSS et al. « Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control ». In : *Nature Reviews Materials* 1.10 (2016), p. 1-14 (cf. p. 78).
- [133] M. MASSETTI et al. « Unconventional Thermoelectric Materials for Energy Harvesting and Sensing Applications ». In : *Chemical Reviews* 121.20 (2021). PMID : 34702037, p. 12465-12547. DOI : [10.1021/acs.chemrev.1c00218](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00218) (cf. p. 78).
- [134] L. M. COWEN et al. « Review - Organic Materials for Thermoelectric Energy Generation ». en. In : *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 6.3 (2017), N3080-N3088. ISSN : 2162-8769, 2162-8777. DOI : [10.1149/2.0121703jss](https://doi.org/10.1149/2.0121703jss) (cf. p. 78, 79).
- [135] N. LU et al. « A review of carrier thermoelectric-transport theory in organic semiconductors ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (29 2016), p. 19503-19525. DOI : [10.1039/C6CP02830F](https://doi.org/10.1039/C6CP02830F) (cf. p. 78).
- [136] F.-H. SUN et al. « Review of current ZT > 1 thermoelectric sulfides ». In : *Journal of Materiomics* 10.1 (2024), p. 218-233. ISSN : 2352-8478. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2023.05.011> (cf. p. 78).
- [137] D. MOSES et al. « Experimental determination of the thermal conductivity of a conducting polymer : Pure and heavily doped polyacetylene ». In : *Phys. Rev. B* 30 (4 août 1984), p. 2090-2097. DOI : [10.1103/PhysRevB.30.2090](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.2090) (cf. p. 78).
- [138] G.-H. KIM et al. « Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency ». en. In : *Nature Materials* 12.8 (août 2013), p. 719-723. ISSN : 1476-1122, 1476-4660. DOI : [10.1038/nmat3635](https://doi.org/10.1038/nmat3635) (cf. p. 78).
- [139] Y. SUN et al. « Organic Thermoelectric Materials and Devices Based on *p* - and *n* -Type Poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s ». en. In : *Advanced Materials* 24.7 (fév. 2012), p. 932-937. ISSN : 0935-9648, 1521-4095. DOI : [10.1002/adma.201104305](https://doi.org/10.1002/adma.201104305) (cf. p. 78).
- [140] T. DEGOUSÉE et al. « High thermal conductivity states and enhanced figure of merit in aligned polymer thermoelectric materials ». en. In : *Journal of Materials Chemistry A* 9.29 (2021), p. 16065-16075. ISSN : 2050-7488, 2050-7496. DOI : [10.1039/D1TA03377H](https://doi.org/10.1039/D1TA03377H) (cf. p. 78, 79, 90, 96, 99).
- [141] K. KANG et al. « Investigation of the thermoelectric response in conducting polymers doped by solid-state diffusion ». In : *Materials Today Physics* 8 (2019), p. 112-122. ISSN : 2542-5293. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.02.004> (cf. p. 78).
-

-
- [142] K. ZHAO et al. « Ultrahigh thermoelectric performance in $\text{Cu}_{2-y}\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ liquid-like materials ». In : *Materials Today Physics* 1 (2017), p. 14-23. ISSN : 2542-5293. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.04.003> (cf. p. 78).
- [143] L.-D. ZHAO et al. « Raising the Thermoelectric Performance of p-Type PbS with Endotaxial Nanostructuring and Valence-Band Offset Engineering Using CdS and ZnS ». In : *Journal of the American Chemical Society* 134.39 (2012), p. 16327-16336. DOI : [10.1021/ja306527n](https://doi.org/10.1021/ja306527n) (cf. p. 78).
- [144] V. VIJAYAKUMAR et al. « Bringing Conducting Polymers to High Order : Toward Conductivities beyond 10^5 S cm^{-1} and Thermoelectric Power Factors of $2 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ». en. In : *Advanced Energy Materials* 9.24 (juin 2019), p. 1900266. ISSN : 1614-6832, 1614-6840. DOI : [10.1002/aenm.201900266](https://doi.org/10.1002/aenm.201900266) (cf. p. 78).
- [145] Q. WEINBACH. « "Elaboration and characterization of porous conducting polymers : application to thermoelectricity" ». 2022STRAE039. Thèse de doct. 2022. URL : <http://www.theses.fr/2022STRAE039/document> (cf. p. 79).
- [146] C. T. HONG et al. « Effect of film thickness and crystallinity on the thermoelectric properties of doped P3HT films ». In : *RSC Adv.* 5 (15 2015), p. 11385-11391. DOI : [10.1039/C4RA15681A](https://doi.org/10.1039/C4RA15681A) (cf. p. 79).
- [147] E. LIM et al. « Thermoelectric Properties of Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) Doped with 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4TCNQ) by Vapor-Phase Infiltration ». In : *Chemistry of Materials* 30.3 (fév. 2018). Publisher : American Chemical Society, p. 998-1010. ISSN : 0897-4756. DOI : [10.1021/acs.chemmater.7b04849](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04849) (cf. p. 79).
- [148] E. LAMPIN et al. « Thermal conductivity from approach-to-equilibrium molecular dynamics ». In : *Journal of Applied Physics* 114.3 (juill. 2013), p. 033525. ISSN : 0021-8979. DOI : [10.1063/1.4815945](https://doi.org/10.1063/1.4815945) (cf. p. 79, 87).
- [149] P. L. PALLA et al. « Interface thermal behavior in nanomaterials by thermal grating relaxation ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 131 (2019), p. 932-943. ISSN : 0017-9310. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.11.064> (cf. p. 79, 80, 87).
- [150] D. J. EVANS. « Homogeneous NEMD algorithm for thermal conductivity-Application of non-canonical linear response theory ». In : *Physics Letters A* 91.9 (1982), p. 457-460. ISSN : 0375-9601. DOI : [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(82\)90748-4](https://doi.org/10.1016/0375-9601(82)90748-4) (cf. p. 81).
- [151] H. ZAOUI et al. « Length dependence of thermal conductivity by approach-to-equilibrium molecular dynamics ». In : *Phys. Rev. B* 94 (5 août 2016), p. 054304. DOI : [10.1103/PhysRevB.94.054304](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.054304) (cf. p. 81).
- [152] H. ZAOUI et al. « Fourier-like conduction and finite one-dimensional thermal conductivity in long silicon nanowires by approach-to-equilibrium molecular dynamics ». In : *Phys. Rev. B* 95 (10 mars 2017), p. 104309. DOI : [10.1103/PhysRevB.95.104309](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.104309) (cf. p. 81).
-

-
- [153] H. ZAOUI et al. « Thermal conductivity of deca-nanometric patterned Si membranes by multiscale simulations ». In : *International Journal of Heat and Mass Transfer* 126 (2018), p. 830-835. ISSN : 0017-9310. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.06.004> (cf. p. 81).
- [154] A. BOUZID et al. « Thermal conductivity of glassy GeTe4 by first-principles molecular dynamics ». In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (15 2017), p. 9729-9732. DOI : [10.1039/C7CP01063J](https://doi.org/10.1039/C7CP01063J) (cf. p. 81, 82).
- [155] A. LAMBRECHT et al. « Assessing the thermal conductivity of amorphous SiN by approach-to-equilibrium molecular dynamics ». In : *The Journal of Chemical Physics* 160.9 (mars 2024), p. 094505. ISSN : 0021-9606. DOI : [10.1063/5.0193566](https://doi.org/10.1063/5.0193566) (cf. p. 81).
- [156] H. ZAOUI. « Conduction thermique à la nanoéchelle dans le silicium : simulations par dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre ». 2017LIL10081. Thèse de doct. 2017. URL : <http://www.theses.fr/2017LIL10081/document> (cf. p. 83).
- [157] I. BEL-HADJ et al. « Thermal conductivity of crystalline Ge2Sb2Te5 : lattice contribution and size effects in the cubic phase quantified by approach-to-equilibrium molecular dynamics ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 57.23 (mars 2024), p. 235303. DOI : [10.1088/1361-6463/ad316b](https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad316b) (cf. p. 87, 90).
- [158] R. SAITO et al. « Ballistic and Diffusive Thermal Conductivity of Graphene ». en. In : *Physical Review Applied* 9.2 (fév. 2018), p. 024017. ISSN : 2331-7019. DOI : [10.1103/PhysRevApplied.9.024017](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.9.024017) (cf. p. 89).
- [159] T. ACKBAROW et al. « Hierarchical coexistence of universality and diversity controls robustness and multi-functionality in protein materials ». In : *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 5.7 (2008), p. 1193-1204 (cf. p. 89).
- [160] V. SINGH et al. « High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene ». en. In : *Nature Nanotechnology* 9.5 (mai 2014), p. 384-390. ISSN : 1748-3387, 1748-3395. DOI : [10.1038/nnano.2014.44](https://doi.org/10.1038/nnano.2014.44) (cf. p. 91).
- [161] Y. XU et al. « Molecular engineered conjugated polymer with high thermal conductivity ». en. In : *Science Advances* 4.3 (mars 2018), eaar3031. ISSN : 2375-2548. DOI : [10.1126/sciadv.aar3031](https://doi.org/10.1126/sciadv.aar3031) (cf. p. 91).
- [162] S. SHEN et al. « Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities ». en. In : *Nature Nanotechnology* 5.4 (avr. 2010), p. 251-255. ISSN : 1748-3387, 1748-3395. DOI : [10.1038/nnano.2010.27](https://doi.org/10.1038/nnano.2010.27) (cf. p. 91).
- [163] T. L. BERGMAN. *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons, 2011 (cf. p. 93).
- [164] T.-Q. DUONG et al. « Thermal resistance of an interfacial molecular layer by first-principles molecular dynamics ». en. In : *The Journal of Chemical Physics* 153.7 (août 2020), p. 074704. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : [10.1063/5.0014232](https://doi.org/10.1063/5.0014232) (cf. p. 93).
- [165] R. M. COSTESCU et al. « Thermal conductance of epitaxial interfaces ». en. In : *Physical Review B* 67.5 (fév. 2003), p. 054302. ISSN : 0163-1829, 1095-3795. DOI : [10.1103/PhysRevB.67.054302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.054302) (cf. p. 96).
-

-
- [166] P. E. HOPKINS et al. « Effects of surface roughness and oxide layer on the thermal boundary conductance at aluminum/silicon interfaces ». en. In : *Physical Review B* 82.8 (août 2010), p. 085307. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.82.085307](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.085307) (cf. p. 96).
- [167] M. D. LOSEGO et al. « Interfacial thermal conductance in spun-cast polymer films and polymer brushes ». en. In : *Applied Physics Letters* 97.1 (juill. 2010), p. 011908. ISSN : 0003-6951, 1077-3118. DOI : [10.1063/1.3458802](https://doi.org/10.1063/1.3458802) (cf. p. 96).
- [168] Y. JIN et al. « Origins of thermal boundary conductance of interfaces involving organic semiconductors ». en. In : *Journal of Applied Physics* 112.9 (nov. 2012), p. 093503. ISSN : 0021-8979, 1089-7550. DOI : [10.1063/1.4759286](https://doi.org/10.1063/1.4759286) (cf. p. 96).
- [169] M. D. LOSEGO et al. « Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces ». en. In : *Nature Materials* 11.6 (juin 2012), p. 502-506. ISSN : 1476-1122, 1476-4660. DOI : [10.1038/nmat3303](https://doi.org/10.1038/nmat3303) (cf. p. 96).
- [170] B. C. GUNDRUM et al. « Thermal conductance of metal-metal interfaces ». en. In : *Physical Review B* 72.24 (déc. 2005), p. 245426. ISSN : 1098-0121, 1550-235X. DOI : [10.1103/PhysRevB.72.245426](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.245426) (cf. p. 96).

Modélisation par dynamique moléculaire *ab initio* du transport des excitons et du transport thermique dans les semiconducteurs organiques pour la collecte de l'énergie

Résumé

L'exciton joue un rôle clé dans le fonctionnement des cellules solaires organiques (OSCs). Comprendre sa dynamique dans les semiconducteurs organiques est essentiel, notamment pour améliorer la longueur de diffusion, une propriété déterminante pour la performance des hétérojonctions planaires, envisagées comme une alternative plus stable aux hétérojonctions en volume (BHJ). Dans la première partie de cette thèse, nous avons développé une approche méthodologique robuste et polyvalente pour évaluer la longueur de diffusion de l'exciton dans les semiconducteurs organiques. Cette approche, basée sur AIMD-ROKS, a été validée avec succès dans le cas du polymère P3HT. Elle a également été appliquée à l'accepteur NFA O-IDTBR, révélant des longueurs de diffusion prometteuses, mais encore insuffisantes pour les hétérojonctions planaires. Dans la deuxième partie de la thèse, le transfert de chaleur dans les semiconducteurs organiques a été exploré, élément crucial pour la performance des dispositifs thermoélectriques. Ces études se sont concentrées sur le P3HT, un matériau utilisé en thermoélectricité. Dans un premier temps, la conductivité thermique au sein des chaînes de P3HT a été étudiée, révélant l'influence de la longueur des chaînes de polymère. Ensuite, les transferts de chaleur entre ces chaînes ont également été examinés.

Mots-clés : Dynamique de l'exciton, Semiconducteur organique, état excité singulet, dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD), Restricted Open-Shell Kohn-Sham (ROKS), structure électronique, longueur de diffusion de l'exciton, temps de vie de l'exciton, coefficient de diffusion de l'exciton, polymère P3HT, Accepteur non-fullerène (NFA), O-IDTBR, Conductivité thermique, Conductance thermique d'interface, photovoltaïque organique (OPV), dynamique moléculaire d'approche à l'équilibre (AEMD).

Résumé en anglais

The exciton plays a central role in the functioning of organic solar cells (OSCs). Understanding its dynamics in organic semiconductors is essential, particularly to optimize the diffusion length, a key property for the performance of planar heterojunctions, which are considered as a potentially more stable alternative to bulk heterojunctions (BHJ) in certain contexts. In the first part of this thesis, we developed a robust and versatile methodological approach to evaluate the exciton diffusion length in organic semiconductors. This method, based on AIMD-ROKS, was successfully validated for the P3HT polymer. It was also applied to the NFA O-IDTBR acceptor, revealing promising diffusion lengths, though still insufficient for planar heterojunctions. The second part of the thesis explores heat transfer in organic semiconductors, a crucial element for the performance of thermoelectric devices. These studies focused on P3HT, a material used in thermoelectricity. First, the thermal conductivity within P3HT chains was studied, revealing the influence of polymer chain length. Then, heat transfers between these chains were also examined.

Keywords : Exciton dynamics, organic semiconductor, singlet excited state, *ab initio* molecular dynamics (AIMD), Restricted Open-Shell Kohn-Sham (ROKS), electronic structure, exciton diffusion length, exciton lifetime, exciton diffusion coefficient, P3HT polymer, non-fullerene acceptor (NFA), O-IDTBR, thermal conductivity, interfacial thermal conductance, organic photovoltaic (OPV), approach-to-equilibrium molecular dynamics (AEMD).