

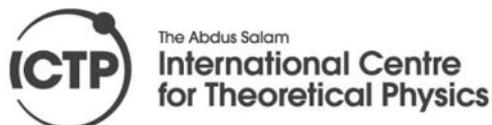
UNIVERSITE DE DOUALA
THE UNIVERSITY OF DOUALA

FACULTE DES SCIENCES
FACULTY OF SCIENCES



REPUBLIQUE DU CAMEROUN
REPUBLIC OF CAMEROON

PAIX-TRAVAIL-PATRIE
PEACE-WORK-FATHERLAND



CENTRE DE PHYSIQUE ATOMIQUE
MOLECULAIRE ET OPTIQUE
QUANTIQUE (CEPAMOQ)



Groupe de Simulations Numériques en
Magnétisme et Catalyse (GSMC)
Université Marien Ngouabi

Unité de Recherche Appliquée sur les
Matériaux et Energies Renouvelables
Délégation Générale de la Recherche
Scientifique et Technologique (DGRST)

Année académique 2012-2013

Etude Théorique des Propriétés Optiques des Nanofils de l'Anatase Photosensibilisés par le Catéchol et l'Alizarine

Thèse
Présentée et soutenue

Par

Dick Hartmann DOUMA

Matricule (UD): 06A1724

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR/PhD de l'Université de Douala
Spécialité : **Atomes et Molécules**

Jury :

Président:	Pr. Moise Godfroy KWATO NJOCK	Université de Douala, Cameroun
Rapporteurs:	Pr. Bernard M'PASSI-MABIALA Pr. Alberto DEBERNARDI Pr. Jean Pierre NGUENANG	Université Marien Ngouabi, Congo The Abdus Salam ICTP, Italie Université de Douala, Cameroun
Examineurs:	Pr. Ralph GEBAUER Pr. Cornelius FAI Pr. Ebénézer NJEUGNA	The Abdus Salam ICTP, Italie Université de Bamenda, Cameroun Université de Douala, Cameroun

*A mes chers parents,
mes frères et soeurs.*

Remerciements

Ce document consacre la fin d'un long périple commencé en 2007 au Centre de Physique Atomique Moléculaire et Optique Quantique (CEPAMOQ). C'est pourquoi, je remercie très sincèrement le Professeur Moïse KWATO NJOCK, Coordonnateur du CEPAMOQ, pour m'avoir accueilli au sein de son établissement.

Cinq années durant, grâce à la direction du Professeur Bernard M'PASSI MABIALA et l'assistance de tous les membres du Groupe de Simulations Numériques en Magnétisme et Catalyse (GSMC), j'ai pu surmonter toutes les difficultés auxquelles j'ai fait face. Je ne peux donc me lancer dans la présentation de ce travail sans remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu durant ces années de périple.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude au Professeur Bernard M'PASSI MABIALA, qui a dirigé cette thèse. Ses qualités humaines, son dévouement, ses critiques et ses conseils ont été d'un grand apport tout au long de ma thèse. Je le remercie du fond de mon coeur, d'avoir cru en moi, et de s'être battu afin que ce travail arrive à son épilogue.

Je tiens à remercier le Professeur Ralph GEBAUER, pour le dynamisme qu'il n'a cessé d'afficher durant mes séjours au Centre International de Physique Théorique (ICTP) ainsi que tout au long de cette thèse. Les débats fructueux qu'il a engagés durant ces trois années de collaboration m'ont complètement transfiguré, et m'ont surtout donné le goût de la physique.

Je remercie le Professeur Moïse Godfroy KWATO NJOCK d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Tous mes remerciements aux Professeurs Jean Pierre NGUENANG et Alberto DEBERNARDI d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Leur lecture attentive et leurs commentaires ont été d'un grand apport à l'aboutissement de ce manuscrit. Je remercie également le Professeur Cornelius FAI et le Professeur Ebénézer NJEUGNA pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Toute ma gratitude au Professeur Paul Sand MOUSSOUNDA et aux Docteurs Brice MALONDA BOUNGOU, Saturnin ENZONGA et Landry MOUKETO qui se sont investis corps et âmes pour la réussite de ce travail.

A mes camarades de la promotion au CEPAMOQ : Jean Pierre BELL, ABDOURAHIMI, Fidel TSIE-KONG, Yvon MBESSE pour leur soutien moral ainsi que le bon rapport que nous

avons entretenu jusqu'à ce jour. Je remercie tous les enseignants, les chercheurs associés et tout le personnel du CEPAMOQ.

Je tiens particulièrement à remercier le "Sandwich Training Educational Programme" (STEP) de l'ICTP pour avoir financé mes séjours de recherche à l'ICTP.

Je remercie le Bureau des relations extérieures de l'ICTP pour le financement partiel de ce travail à travers le projet OEA-AC-71.

Mes plus profonds remerciements vont à l'endroit de mes parents, pour leur soutien matériel et moral. Je n'oublie surtout pas mes très chers amis Pythers NGANGUIA NGOLO, Noel ZONTSIKA et Wilfrid NDEBEKA.

Titre : Etude Théorique des Propriétés Optiques des Nanofils de l'Anatase Photosensibilisés par le Catéchol et l'Alizarine

Résumé

Ce travail porte sur l'étude théorique des propriétés optiques des nanofils de l'anatase (TiO_2) photosensibilisés par les molécules du catéchol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) et de l'alizarine ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$) ainsi que l'influence d'un solvant polaire tel que l'eau (H_2O) sur la photoabsorption de l'alizarine. Les spectres optiques d'absorption sont calculés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT), dans le régime linéaire. Ces deux molécules, quoi qu'ayant des propriétés optiques très différentes en phase gazeuse, conduisent à une amélioration de l'activité optique du nanofil dans la gamme du visible. Afin de mieux cerner l'influence que peut avoir un solvant polaire sur la photoabsorption des molécules organiques, des investigations sont faites sur l'alizarine immergée dans l'eau. L'influence de l'eau est introduite sous deux modèles théoriques : le modèle implicite, qui reproduit l'effet de l'eau par un diélectrique introduit autour de la molécule de l'alizarine, et le modèle explicite qui introduit les molécules d'eau au même titre que celle de l'alizarine. Ce dernier modèle est associé à la dynamique moléculaire de Car-Parrinello. Une forte corrélation entre les propriétés optiques et certaines configurations géométriques de la molécule de l'alizarine est observée.

Mots-clés

TDDFT, régime linéaire, photoabsorption, corrélation.

Title : **Optical Properties of Anatase Nanowires
Photosensitized by Catechol and Alizarin :
Computational Study**

Abstract

This work is based on the theoretical study of optical properties of anatase nanowires (TiO_2) photosensitized by catechol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) and alizarin ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$) molecules, and the influence of a polar solvent such as water (H_2O) on the alizarin photoabsorption. The optical spectra are computed by using the time dependent density functional theory (TDDFT), in the linear regime. Although these two molecules have different optical properties in gas phase, they lead to an enhancement of the optical activity of the anatase nanowires in the visible range. For a better understanding of the influence that a polar solvent can have on the photoabsorption of organic molecules, we investigate on the solvated alizarin. The influence of water is introduced by two theoretical models : the implicit model, which reproduces the effect of water molecules by introducing a dielectric surrounding the alizarin molecule, and the explicit one, which introduces water molecules at the same level as alizarin molecule. This last model is associated with the Car-Parrinello molecular dynamics. A strong correlation between optical properties and some geometrical configurations of alizarin molecule is observed.

Keywords

TDDFT, linear regime, photoabsorption, correlation.

Table des matières

Introduction générale	1
I Formalisme	4
1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	5
1.1 Introduction	5
1.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	7
1.3 Equations de Kohn et Sham	8
1.4 Approximations de l'énergie d'échange-corrélation	11
1.4.1 Approximation de la densité locale	11
1.4.2 Approximation du gradient généralisé	12
1.4.3 Fonctionnelles hybrides	13
1.5 Théorème de Bloch et base d'ondes planes	14
1.5.1 Théorème de Bloch	14
1.5.2 Base d'ondes planes	14
1.5.3 Echantillonnage de la zone de Brillouin	15
1.5.4 Equations de Kohn-Sham en ondes planes	16
1.6 Conditions aux limites périodiques	18
1.7 Méthode des pseudopotentiels	18
1.7.1 Approximation du coeur gelé	19
1.7.2 Approche pseudopotentielle	19
1.7.3 Pseudopotentiel à norme conservée	19
1.7.4 Pseudopotentiel ultrasoft (USPP)	21
1.8 Reformulation des équations de KS et de l'énergie totale	22
1.8.1 Cas du pseudopotentiel à norme conservée	23
1.8.2 Cas du pseudopotentiel de Vanderbilt	24
1.9 Procédure de calcul de l'énergie totale et de la relaxation	24

2	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps	26
2.1	Introduction	26
2.2	Théorème de Runge-Gross	26
2.3	Equations de Kohn-Sham dépendant du temps	27
2.4	Approximation adiabatique	29
2.5	Théorie de la réponse linéaire et propriétés optiques	30
2.6	TDDFT dans la formulation de la matrice densité en régime linéaire	33
2.7	Calcul du spectre optique d'absorption	35
3	Dynamique moléculaire	38
3.1	Introduction	38
3.2	Dynamique moléculaire classique	38
3.3	Dynamique moléculaire <i>ab-initio</i>	39
3.3.1	Dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer	40
3.3.2	Dynamique moléculaire de Car-Parrinello	42
3.4	Procédure de simulation Car-Parrinello	43
3.4.1	Calcul des forces	43
3.4.2	Algorithme de Verlet	45
3.4.3	Procédure de calcul	46
II	Résultats et discussions	48
4	Etude <i>ab-initio</i> du nanofil [010] de l'anatase photosensibilisé	49
4.1	Introduction	49
4.2	Modélisation du nanofil [010] de l'anatase	49
4.2.1	Paramètres de maille théorique de l'anatase	49
4.2.2	Modélisation des surfaces (001) et (101) de l'anatase	52
4.3	Spectre optique d'absorption du nanofil de l'anatase	54
4.4	Structures d'équilibre du catéchol et de l'alizarine	55
4.5	Spectres optiques d'absorption du catéchol et de l'alizarine	56
4.6	Géométries d'équilibre et énergies d'adsorption	57
4.6.1	Adsorption du catéchol sur le nanofil de l'anatase	58
4.6.2	Adsorption de l'alizarine sur le nanofil de l'anatase	59
4.7	Effets du pigment sur le nanofil de l'anatase	60
4.7.1	Types de transitions électroniques entre le pigment et le nanofil	60
4.7.2	Propriétés électroniques du nanofil photosensibilisé	61
4.7.3	Propriétés optiques du nanofil photosensibilisé	62

4.8	Conclusion	64
5	Etude ab-initio des propriétés optiques de l'alizarine	65
5.1	Introduction	65
5.2	Spectre optique d'absorption de l'alizarine à l'équilibre	65
5.2.1	Géométrie d'équilibre	65
5.2.2	Spectre optique d'absorption	66
5.3	Effets du solvant sur la photoabsorption de l'alizarine	68
5.3.1	Modèle implicite du solvant	68
5.3.2	Modèle explicite du solvant et la dynamique moléculaire	69
5.4	Spectre optique d'absorption de l'alizarine en phase gazeuse	72
5.4.1	Dynamique moléculaire de l'alizarine en phase gazeuse et spectre moyen	72
5.4.2	Corrélation entre la structure de l'alizarine et l'énergie d'absorption . .	74
5.5	Conclusion	76
	Conclusion générale et perspective	77
	Annexes	80
A	Photoabsorption dans les matériaux	81
A.1	Photoabsorption dans les semiconducteurs	82
A.2	Photoabsorption dans les molécules organiques	83
A.2.1	Transitions électroniques dans les molécules organiques	83
A.2.2	Effets du solvant sur la photoabsorption	85
B	Généralités sur les cellules photovoltaïques	87
B.1	Cellules photovoltaïques de première génération	87
B.1.1	Les cellules monocristallines	88
B.1.2	Les cellules polycristallines	88
B.2	Cellules photovoltaïques de deuxième génération	88
B.2.1	cellules amorphes	88
B.2.2	Les cellules CIGS	88
B.2.3	Les cellules à base de Tellure de Cadmium	89
B.3	Cellules photovoltaïques de troisième génération	89
B.3.1	cellules photovoltaïques à multi-jonctions	89
B.3.2	cellules photovoltaïques organiques	89
B.3.3	cellules photovoltaïques à pigments photosensibles	89
B.4	Cellules photovoltaïques à pigments photosensibles (DSSC)	90

B.4.1	Principe de fonctionnement d'une DSSC	90
B.4.2	Avantages des nanofils d'anatase dans une DSSC	92
	Bibliographie	94
	C Publications	100
	D Curriculum Vitae	109

Liste des tableaux

3.1	Les formes analytiques de quelques potentiels d'interaction classiques à deux corps les plus utilisés, dont les coefficients ε_{ij} , σ_{ij} , A_{ij} , B_{ij} et C_{ij} sont ajustés par rapport aux données expérimentales ou théoriques.	39
4.1	Les paramètres de maille de nos travaux sont comparés avec ceux des résultats théoriques antérieurs [1] et expérimentaux [2].	51
4.2	Les énergies par unité de surface (001) et (101). $N_{couches}$ est le nombre de couches de titane (Ti) contenues dans une surface tandis que N_{atomes} est le nombre total d'atomes qu'elle contient. Elles sont comparées avec les énergies calculées dans les travaux de Michele Lazzeri et al [1].	53
4.3	Le tableau des valeurs des énergies d'adsorption (E_{ads}) du catéchol sur le nanofil de l'anatase. L'énergie d'adsorption est positive selon la convention que nous avons considéré (voir l'équation 4.2), elle augmente avec la stabilité de la structure. La structure de la figure 4.12 n'est pas favorable car son énergie d'adsorption est négative. Toutes les valeurs présentées dans ce tableau sont en électronvolt (eV).	59
4.4	Les valeurs des énergies d'adsorption de l'alizarine sur le nanofil de l'anatase. La structure de la figure 4.14 est plus stable que celle de la figure 4.15 car elle a la plus grande énergie d'adsorption. Toutes les valeurs présentées dans ce tableau sont en électronvolt (eV).	60
A.1	Les gaps des principaux semiconducteurs utilisés dans l'industrie du photovoltaïque	83

Table des figures

1.1	Les modèles de supercellules des structures non périodiques. La figure (a) représente le cas d'une molécule isolée, (b) est le cas d'une surface ou un nanofil tandis que (c) montre le cas d'un défaut de structure. . . .	18
1.2	Représentation du pseudopotentiel et de la pseudofonction d'onde (local)	20
1.3	Représentation de la pseudofonction d'onde de type Vanderbilt d'après [3]	21
1.4	Ce diagramme illustre la procédure autocohérente de calcul de l'énergie totale de l'état fondamental, accouplée à celle de la détermination de la géométrie d'équilibre (la relaxation).	25
3.1	Cette figure illustre la procédure de simulation Car-Parrinello. Le calcul de l'état fondamental est fait une seule fois, au début de la simulation (pour la configuration initiale). Une fois que la simulation est lancée, on l'arrête que lorsqu'on estime que la trajectoire obtenue est suffisante pour pouvoir observer des phénomènes intéressants (accumulates statistics).	47
4.1	La variation de l'énergie totale de la maille primitive (bulk) de l'anatase en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes. On peut effectivement constater que l'énergie totale du système varie très peu à partir de 30 Ry.	50
4.2	Chaque courbe du graphe correspond à une valeur de c/a . Le minimum de toutes les courbes est porté par la courbe $c/a=2,547$ et se situe à $a=3.793 \text{ \AA}$	51
4.3	La figure (a) représente la maille primitive (bulk) du cristal de l'anatase (TiO_2), dans laquelle les atomes rouges sont des oxygènes, tandis que les bleus sont des titanes. La figure (b) représente la structure de bandes du cristal de l'anatase.	52
4.4	Les figures (a) et (b) représentent respectivement les surfaces relaxées (001) et (101) de l'anatase.	53
4.5	La figure (a) montre la coupe transversale du nanofil [010] d'anatase relaxé tandis que (b) montre sa coupe longitudinale, vue de la surface (101).	54
4.6	Le spectre optique d'absorption du nanofil de l'anatase (TiO_2).	54
4.7	(a) et (b) sont respectivement les molécules du catéchol ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) et d'alizarine ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$) à l'équilibre. Les atomes de couleur bleu sont des hydrogènes, les oxygènes en rouge tandis que les carbones sont en jaune.	55
4.8	Les spectres optiques d'absorption en phase gazeuse du catéchol en rouge et de l'alizarine en vert.	56
4.9	Adsorption bidentate du catéchol sur la face (101) du nanofil de TiO_2 avec une double déprotonation.	58
4.10	Adsorption bidentate du catéchol sur la face (001) du nanofil de TiO_2 avec une double déprotonation.	58
4.11	Adsorption monodentate du catéchol sur la face (101) du nanofil de TiO_2 avec une simple déprotonation.	58

4.12	Adsorption bidentate du catéchol sur la face (101) du nanofil de TiO ₂ avec une double déprotonation. . . .	58
4.13	Adsorption monodentate du catéchol sur la face (101) du nanofil de TiO ₂ avec une simple déprotonation. . .	59
4.14	Adsorption bidentate de l'alizarine sur la face (101) du nanofil de TiO ₂ avec une double déprotonation. . .	59
4.15	Adsorption monodentate de l'alizarine sur la face (101) du nanofil de TiO ₂ avec une simple déprotonation. .	60
4.16	Les différents types de transitions électroniques dans un système photosensibilisé du nanofil de l'anatase. La transition indirecte fait transiter l'électron de l'état fondamental (P) à l'état excité (P*) du pigment avant de s'injecter dans la bande de conduction du nanofil. La transition directe fait transiter l'électron de l'état fondamental (P) à la bande de transition du nanofil, sans passer par l'état excité (P*) du pigment.	61
4.17	La figure (a) représente le système catéchol+nanofil dont l'orbitale HOMO est localisée sur l'alizarine. Sur la figure (b), l'orbitale LUMO du même système est localisée sur le nanofil.	62
4.18	La figure (a) représente le système alizarine+nanofil dont l'orbitale HOMO est localisée sur l'alizarine. Sur la figure (b), l'orbitale LUMO du même système est localisée sur le nanofil.	62
4.19	Sur les figures (a) et (b), les courbes rouges représentent les densités d'états projetées respectivement sur la molécule du catéchol et celle de l'alizarine tandis que les courbes vertes représentent les densités d'états projetées sur le nanofil. Sur les deux figures, les états HOMO des deux molécules sont logés dans le gap du nanofil tandis que leurs LUMO sont en résonance avec les états de conduction du nanofil.	63
4.20	Sur la figure (a), la courbe rouge représente le spectre optique d'absorption en phase gazeuse de la molécule du catéchol tandis que la verte représente celui du nanofil de l'anatase photosensibilisé par le catéchol. Sur la figure (b), la courbe rouge représente le spectre optique d'absorption en phase gazeuse de la molécule de l'alizarine tandis que la verte représente celui du nanofil de l'anatase photosensibilisé par l'alizarine.	64
5.1	La variation de l'énergie totale de l'alizarine en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes. On peut constater effectivement que celle-ci varie très peu à partir de 25 Ry.	66
5.2	Une boîte orthorhombique de simulation contenant la molécule de l'alizarine. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les carbones en jaune tandis que ceux d'hydrogène sont en bleu.	66
5.3	Les spectres d'adsorption de la molécule de l'alizarine à l'équilibre, calculés respectivement avec la fonctionnelle hybride PBE0 (courbe rouge) et la fonctionnelle semi-local PBE (courbe noire).	67
5.4	Les courbes noire et rouge pointillées représentent les spectres optiques d'absorption de la molécule de l'alizarine dans le modèle PCM de l'eau, calculés respectivement avec les fonctionnelles semi-locales PBE, et hybride PBE0. Les courbes bleue pleine et bleue pointillée représentent respectivement les spectre expérimentaux de l'alizarine dans le vide et dans l'eau.	69
5.5	La boîte de simulation contenant la molécule de l'alizarine entourée de 56 molécules d'eau. Le système global contient 196 atomes.	70
5.6	Le test de convergence du spectre moyen par rapport au nombre de spectres des configurations de l'alizarine prises le long de la trajectoire fournie par la dynamique moléculaire en présence de l'eau.	71
5.7	Les 70 spectres optiques d'absorption de l'alizarine dans l'eau sont représentés par les multiples courbes. La courbe rouge et épaisse représente le spectre moyen.	71

5.8	La courbe bleue représente le spectre moyen de l'alizarine dans l'eau tandis que la rouge représente le spectre moyen sans eau, calculé à partir de la suppression des molécules d'eau des structures issues de la dynamique de l'alizarine dans l'eau. Le spectre optique de la molécule de l'alizarine dans sa géométrie d'équilibre est représenté par la courbe noire.	72
5.9	Les 70 spectres optiques d'absorption de l'alizarine en phase gazeuse sont représentés par les multiples courbes. La courbe verte et épaisse représente le spectre moyen.	73
5.10	Le spectre optique moyen de l'alizarine sans eau calculé à partir des structures issues de la dynamique sans eau est représenté par la courbe verte (spectre A), celui calculé à partir de la suppression des molécules d'eau des structures issues de la dynamique avec l'eau est représenté par la courbe rouge (spectre B). Nous présentons en couleur noir, le spectre optique de l'alizarine dans sa géométrie d'équilibre.	74
5.11	La molécule de l'alizarine dans son état fondamental. Les atomes de couleurs rouge, bleu et jaune sont respectivement des oxygènes, des hydrogène et des carbones. Les atome notés O1, O2 et H1 sont ceux concernés par le transfert protonique.	75
5.12	Les structures moléculaires (a), (b), et (c) alignées à gauche montrent le passage entre les deux formes tautomériques de la molécule d'alizarine. Les trois courbes placées à droite représentent leurs spectres optiques d'absorption.	75
5.13	Ce diagramme montre la variation de la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO lors du passage de la forme (a) à la forme (c) de l'alizarine. On peut effectivement constater que le passage de l'hydrogène noté H1 de l'oxygène O1 à l'oxygène O2 provoque une stabilisation de l'orbitale LUMO et une déstabilisation de l'HOMO conduisant à un effet bathochrome (voir en annexe).	76
A.1	Le spectre électromagnétique de la lumière.	81
A.2	La disposition des bandes d'énergies et la bande interdite dans un métal, un semiconducteur et un isolant. La bande interdite est nulle dans le métal, il y a donc chevauchement entre les états de valence et les états de conduction.	82
A.3	Le diagramme des transitions électroniques qui peuvent se produire dans une molécule organique.	85
B.1	Le schéma de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à pigment photosensible. Un électron du pigment absorbe un photon d'énergie $h\nu$, lui faisant passer de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO. Celui-ci peut alors s'injecter dans la bande de conduction de l'anatase (TiO_2), afin de débiter dans le circuit extérieur jusqu'à la cathode. La présence du couple redox dans l'électrolyte liquide, permet de régénérer le pigment déficitaire en électrons. . . .	90
B.2	Le schéma d'une cellule photovoltaïque à pigment photosensible, à base de nanoparticules de l'anatase TiO_2	91
B.3	Le schéma d'une cellule photovoltaïque à pigment photosensible, dans laquelle le réseau de nanoparticules est remplacé par le réseau de nanofils de TiO_2	92

Introduction Générale

Au cours de ces deux dernières décennies, la hausse vertigineuse du prix du baril de pétrole ajoutée à la pollution de l'environnement et au réchauffement climatique ont conduit l'humanité à s'investir davantage dans la recherche de nouvelles sources d'énergies moins polluantes et renouvelables. Dans ce contexte, l'énergie photovoltaïque occupe une place de choix dans le processus de reconversion vers l'énergie verte (non polluante de l'environnement). En effet, le soleil représente une gigantesque source d'énergie intarissable à l'échelle de l'humanité. Il fournit annuellement jusqu'à 100.000 Terawatt(TW) d'énergie à la terre, ce qui représente 10.000 fois la consommation mondiale annuelle en énergie (soit 13 TW) [4]. Cependant, cette énergie est sous exploitée car plus de 80% de l'énergie consommée à travers le monde provient des ressources fossiles et nucléaires qui sont très polluantes et souvent dangereuses pour l'environnement [5].

La recherche sur les cellules photovoltaïques a connu un boom au cours de la moitié du vingtième siècle, notamment avec le développement des premières cellules commerciales construites à partir des semiconducteurs classiques à faibles bandes interdites (gap) tel que le silicium [6]. Ces cellules dites conventionnelles sont actuellement les plus efficaces et stables. Cependant, leur processus de fabrication nécessite de gros moyens technologiques et beaucoup d'énergie, ce qui les rend très coûteuses. La recherche orientée vers le développement de nouveaux matériaux moins coûteux et efficaces à la conversion photovoltaïque est devenu un des enjeux majeurs au sein de la communauté scientifique.

Au début des années 90, un groupe de chercheurs dirigé par le physicien suisse Michel Grätzel propose une nouvelle génération de cellules photovoltaïques basées sur la photosensibilisation d'un film poreux de nanoparticules d'un semiconducteur à large bande interdite par un pigment photosensible [7]. Couramment désignées par leur nom anglais *dye-sensitized solar cell* (DSSC), ces cellules photovoltaïques offrent une alternative aux cellules classiques avec une perspective de réduction du coût de production de l'énergie photovoltaïque. L'idée de base à l'origine de celles-ci provient du principe d'absorption de la lumière par les végétaux (la photosynthèse) [8]. Contrairement à une cellule photovoltaïque classique à jonction p-n où le même matériau assure les fonctions d'absorption de la lumière, de la collecte

et du transport des charges, dans une DSSC la lumière est absorbée par un pigment photosensible imprégné sur un réseau poreux de nanoparticules du semiconducteur. L'électron excité du pigment peut alors être cédé à la bande de conduction du semiconducteur, ensuite transmis au circuit extérieur puis jusqu'à la cathode. Le pigment déficitaire en électrons est régénéré grâce à la présence d'un couple redox dans l'électrolyte liquide baignant l'ensemble pigment+semiconducteur. La forme oxydée du couple redox est ensuite réduite à la cathode, bouclant ainsi le circuit [9].

La cellule actuelle offrant le meilleur rendement de conversion photovoltaïque (11.2%) est composée d'un réseau poreux de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) de $10\mu\text{m}$ d'épaisseur, photosensibilisé par un complexe organométallique du ruthérium (le pigment N_3) et un électrolyte liquide contenant le couple redox I_3^-/I^- [10]. A cause de son faible rendement de conversion photovoltaïque par rapport aux cellules classiques, la DSSC a du mal à se développer à l'échelle industrielle. Un des facteurs qui affectent ce rendement est la forme nanoporeuse du semiconducteur utilisé. En effet, la morphologie du semiconducteur est très importante dans le processus de transport électronique au sein d'une DSSC [11]. Le transport électronique à travers le réseau de nanoparticules de TiO_2 est de nature diffusif [12], cette diffusion augmente des pertes électroniques par recombinaison et affecte par la même occasion l'efficacité de conversion photovoltaïque de la cellule. Afin d'améliorer le transport électronique et diminuer ces pertes, il est possible de remplacer le réseau poreux de nanoparticules par un réseau dense de nanofils de TiO_2 [13]. La forme géométrique fine et allongée du nanofil offre aux électrons injectés dans la bande de conduction un canal direct vers l'anode. Ce canal offert aux électrons leur donne la possibilité de se déplacer beaucoup plus vite à travers le semiconducteur, réduisant ainsi les pertes dues à la recombinaison. Il s'ensuit donc une augmentation de la probabilité qu'un grand nombre d'électrons puisse atteindre l'anode pour être déversés dans le circuit extérieur.

Dans le cadre de cette thèse, nous faisons une étude théorique des propriétés électroniques et optiques des nanofils de l'anatase photosensibilisés par des pigments purs organiques. L'utilisation des pigments purs organiques contribue à réduire le coût de fabrication d'une DSSC grâce à leur abondance naturelle et leur facilité de synthèse [14]. Ainsi, nous nous focaliserons sur le nanofil de l'anatase orienté dans la direction [010], et photosensibilisé par deux pigments purs organiques : le catéchol et l'alizarine.

Le liquide électrolyte chargé de régénérer le pigment a tout de même une grande influence sur ses propriétés optiques. Il est donc évident qu'une description plus réaliste des mécanismes de photoabsorption au sein d'une DSSC doit impérativement tenir compte des effets du liquide électrolyte (solvant) sur les molécules du pigment. Ainsi, une étude sera faite sur les effets du solvant sur le spectre optique d'absorption de la molécule de l'alizarine.

Ce document est subdivisé en deux parties dont la première comprend trois chapitres consacrés à la présentation des outils théoriques nécessaires à notre étude, à savoir : *la Théorie de Fonctionnelle de la Densité (DFT)*, *la Théorie de Fonctionnelle de la Densité Dépendant du Temps (TDDFT)* et *la Dynamique Moléculaire*.

La deuxième partie est consacrée à la présentation des résultats, elle comprend deux chapitres dont le premier porte sur l'étude des propriétés électroniques et optiques du nanofil [010] photosensibilisé successivement par le catéchol et l'alizarine. A cet effet, plusieurs géométries d'adsorption de ces molécules sur le nanofil seront examinées afin d'en ressortir les formes les plus stables d'entre elles dont les propriétés électroniques vont ensuite être étudiées. Ces propriétés optiques seront étudiées à l'aide de la TDDFT dans la formulation de la matrice densité en régime linéaire dont les équations seront résolues par la méthode itérative de Lanczos [15, 16, 17].

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'influence du solvant (l'eau) sur les propriétés optiques de la molécule d'alizarine. Nous allons donc calculer le spectre optique de cette molécule immergée dans un solvant (l'eau). L'introduction du solvant va se faire suivant deux modèles théoriques dont le premier est appelé PCM (*Polarizable Continuum Model*), il consiste à imiter le solvant en entourant la molécule du soluté par un diélectrique [18] tandis que le deuxième est basé sur une introduction explicite des molécules du solvant autour du soluté. Dans ce deuxième modèle, l'ensemble du système (solvant+soluté) est propagé dans le temps en utilisant la dynamique moléculaire. Cette procédure permet d'explorer les différentes configurations géométriques que peuvent prendre les molécules. C'est ainsi que plusieurs configurations géométriques peuvent être choisies de manière aléatoire le long de la trajectoire fournie par la dynamique, où un spectre optique d'absorption est calculé pour chacune d'elles. Le spectre optique du système (solvant+soluté) est obtenu en faisant la moyenne sur tous les spectres optiques calculés le long de la trajectoire.

Cette méthode avait déjà été employée au cours des travaux antérieurs réalisés dans le cadre des cellules solaires à pigments photosensibles [19]. Sa précision dépend du nombre de configurations considérées le long de la trajectoire fournie par la dynamique. Elle nécessite donc un outil informatique performant afin d'évaluer les multiples spectres optiques engendrés par l'échantillonnage de cette trajectoire. A cet effet, la méthode de Lanczos est donc la mieux adaptée à notre étude car elle permet de calculer le spectre optique d'absorption des systèmes composés de plusieurs molécules avec un coût de calcul très réduit.

Une conclusion générale ainsi que des perspectives futures boucleront ces deux premières parties, qui représentent la colonne dorsale de cette thèse. Pour une meilleure compréhension de ce document, nous présenterons en annexe quelques concepts théoriques abordés dans la deuxième partie puis des publications associées à ce travail.

Première partie

Formalisme

Chapitre 1.

Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1 Introduction

En théorie de la matière condensée, la description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin se fait par le biais de la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t), \quad \text{avec } \mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i\}, \quad \mathbf{R} = \{\mathbf{R}_i\} \quad (1.1)$$

où \mathbf{r} et \mathbf{R} sont des vecteurs désignant respectivement l'ensemble des coordonnées nucléaires et électroniques. Il convient de noter que dans tout ce document, tous les caractères présentés en gras désignent des vecteurs. $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}; t)$ est la fonction d'onde totale du système tandis que \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien total du système constitué de N_n noyaux de masses M_I , de numéro atomique Z_I et de N_e électrons de masse m_e dont la forme explicite est donnée par :

$$\hat{H} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + K \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - K \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + K \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2)$$

avec $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$.

Dans le cadre des processus stationnaires, l'Hamiltonien (1.2) est indépendant du temps, l'équation (1.1) peut alors s'écrire :

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{tot} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (1.3)$$

où E_{tot} est l'énergie totale du système (N_n noyaux + N_e électrons). Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [20], on considère que le mouvement des noyaux est très lent par rapport à celui des électrons ($\hat{T}_e \gg \hat{T}_n$), car la masse du noyau est environ 1800 fois supérieure à celle des électrons. Cela a pour conséquence le découplage des deux mouvements

de sorte qu'il soit possible d'envisager la séparation des variables électroniques et nucléaires. La fonction d'onde du système peut alors s'écrire comme le produit de deux fonctions :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}), \quad (1.4)$$

où $\phi(\mathbf{R})$ et $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ sont les fonctions d'ondes décrivant respectivement le mouvement des noyaux et celui des électrons. La résolution de l'équation de Schrödinger du système revient donc à la recherche de la fonction d'onde découplée (1.4) vérifiant l'équation (1.3) tandis que les fonctions d'onde $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ et $\phi(\mathbf{R})$ vérifient respectivement les équations de Schrödinger

$$\left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + K \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - K \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \right) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

et

$$\left(-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + K \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + E(\mathbf{R}) \right) \phi(\mathbf{R}) = E_{tot} \phi(\mathbf{R}), \quad (1.6)$$

où $E(\mathbf{R})$ est l'énergie du système électronique. Il convient de souligner que la contribution du terme d'énergie cinétique des noyaux à l'énergie totale du système est négligeable (noyaux supposés fixes dans l'approximation de Born-Oppenheimer). Par conséquent, l'énergie totale du système pour une configuration \mathbf{R} des noyaux peut s'écrire :

$$E_{tot} \approx E(\mathbf{R}) + K \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad \text{où } K \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = \text{Cte (noyaux fixes)} \quad (1.7)$$

On peut alors conclure que le calcul de l'énergie totale et d'autres propriétés physico-chimiques du système dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer se réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique (1.5) pour une configuration \mathbf{R} des noyaux.

Pour des raisons d'allègement d'écriture, nous adopterons dans la suite de ce document, la notation $\psi(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ pour la fonction d'onde électronique (\mathbf{R} étant un simple paramètre dans l'équation (1.5) du fait de l'approximation de Born-Oppenheimer). Il convient de souligner que toutes les équations seront écrites en unités atomiques ($m_e = e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$). C'est ainsi que l'équation (1.5) devient :

$$\left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \right) \psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}). \quad (1.8)$$

Nous pouvons encore l'écrire sous la forme :

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right) \psi(\mathbf{r}) = E(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}), \quad (1.9)$$

où

$$\hat{T}_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \quad \text{est l'énergie cinétique des électrons,} \quad (1.10)$$

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad \text{est l'énergie d'interaction noyaux-électrons,} \quad (1.11)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{est l'énergie d'interaction électrons-électrons.} \quad (1.12)$$

La résolution directe de l'équation (1.9) pour le cas des systèmes étendus est toujours très difficile et coûteuse numériquement. Il a fallu attendre le milieu des années 60 pour que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [21] soit développée afin de pallier à ce problème. Cette dernière va rapidement devenir un outil indispensable dans la modélisation des systèmes étendus (molécules et solides de tailles importantes) avec une excellente précision.

Inspirés par le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920, Pierre Hohenberg et Walter Kohn vont énoncer pour la première fois en 1964 deux théorèmes qui serviront de fondation théorique à la DFT [22].

1.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont pu prouver que l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué d'électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur est une fonctionnelle de sa densité électronique [22]. Celle-ci peut alors s'écrire sous la forme :

$$E[n] = F_{HK}[n] + V_{ext}[n] \quad (1.13)$$

où

$$V_{ext}[n] = \int v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.14)$$

$$F_{HK}[n] = (T_e + V_{ee})[n] \quad (1.15)$$

$F_{HK}[n]$ et $V_{ext}[n]$ sont respectivement, la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et la fonctionnelle représentant l'interaction des électrons avec les noyaux.

La fonctionnelle $E[n(\mathbf{r})]$ est minimale lorsque la densité $n(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental. Nous pouvons alors résumer les travaux de Hohenberg et Kohn en deux théorèmes.

Théorème : I

Pour tout système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur $v_{ext}(\mathbf{r})$, la connaissance de la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$ à l'état fondamental permet de déterminer $v_{ext}(\mathbf{r})$.

Théorème : II

Pour un potentiel v_{ext} donné, l'énergie totale du système est une fonctionnelle unique de la densité électronique, et elle atteint sa valeur minimale (l'énergie de l'état fondamental) lorsque la densité $n(\mathbf{r})$ correspond à celle de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

La résolution de l'équation de Schrödinger consiste donc à la minimisation de la fonctionnelle $E[n]$ en s'assurant de la conservation du nombre total d'électrons ($\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_e$). Cette minimisation peut être effectuée en faisant appel au multiplicateur de Lagrange μ :

$$\frac{\delta}{\delta n} \left(E[n] - \mu \left(\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N_e \right) \right) = 0 \quad (1.16)$$

ce qui conduit à :

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n} = \frac{\delta F_{HK}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (1.17)$$

Cette équation de type Euler-Lagrange constitue l'équation fondamentale de la DFT, dans laquelle μ représente le potentiel chimique électronique du système.

Dans la pratique, l'utilisation de ces théorèmes s'avère impossible car si $V_{ext}[n]$ peut être accessible, la fonctionnelle $F_{HK}[n]$ quant à elle reste inconnue. Ce qui va conduire en 1965 Walter Kohn et Lu Sham à développer à partir des théorèmes précédents, les équations qui rendront possible l'utilisation de la DFT dans les calculs ab-initio [21].

1.3 Equations de Kohn et Sham

Dans le but d'utiliser la DFT dans la pratique, Kohn et Sham établirent une correspondance entre la densité électronique de l'état fondamental d'un système fictif constitué d'élec-

trons sans interaction, placés dans un potentiel effectif et celle d'un système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel [21].

Considérons un système composé de N_e électrons sans interaction évoluant dans un potentiel V_s et décrit par l'Hamiltonien :

$$\hat{H}_s = \hat{T}_s + \hat{V}_s. \quad (1.18)$$

L'énergie totale associée à un tel système peut aussi s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique telle que :

$$E_s[n] = T_s[n] + V_s[n] \quad (1.19)$$

où $T_s[n]$ et $V_s[n]$ représentent respectivement, l'énergie cinétique totale des électrons sans interaction et leur énergie potentielle. Pour ce système d'électrons sans interaction, le principe variationnel du théorème (II) reste valable. L'équation d'Euler-Lagrange qui en résulte s'écrit :

$$\mu = \frac{\delta E_s[n]}{\delta n} = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) \quad (1.20)$$

Par analogie avec l'équation (1.17), $T_s[n]$ peut se définir comme la fonctionnelle universelle de Kohn et Sham (KS) pour le système d'électrons sans interaction. On peut ainsi écrire l'équation de Schrödinger mono-électronique associée :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

où les ε_i et $\phi_i(\mathbf{r})$ sont respectivement les énergies et les états propres du système fictif d'électrons sans interaction.

Dans le cadre du système réel d'électrons en interaction, la fonctionnelle énergie définie dans l'équation (1.13) peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned} E[n] &= F_{HK}[n] + V_{ext}[n] = (T_e + V_{ee})[n] + V_{ext}[n] \\ &= T_s[n] + E_H[n] + (T_e - T_s[n] + V_{ee} - E_H[n]) + V_{ext}[n] \\ &= T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + V_{ext}[n] \end{aligned} \quad (1.22)$$

où les fonctionnelles $T_s[n]$, $E_H[n]$, $E_{xc}[n]$ et $V_{ext}[n]$ représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons sans interaction de densité $n(\mathbf{r})$, l'énergie d'interaction coulombienne

décrivant la répulsion entre électrons appelée énergie de Hartree, l'énergie d'échange corrélacion et l'énergie d'interaction électrons-noyaux.

Les fonctionnelles de Hartree $E_H[n]$ et d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$ sont respectivement représentées par :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (1.23)$$

$$E_{xc}[n] = (T_e - T_s[n] + V_{ee} - E_H[n]). \quad (1.24)$$

L'équation (1.17) devient :

$$\mu = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_f[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.25)$$

où

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} &= \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' = v_H(\mathbf{r}) \quad \text{est le potentiel de Hartree,} \\ \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} &= v_{xc}(\mathbf{r}) \quad \text{est le potentiel d'échange-corrélation (XC),} \\ \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(\mathbf{r})} &= - \sum_{I=1}^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} = v_{ext}(\mathbf{r}) \quad \text{est le potentiel extérieur.} \end{aligned}$$

La substitution de tous ces termes dans l'équation d'Euler (1.25) permet de la réécrire sous la forme :

$$\mu = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n} + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}). \quad (1.26)$$

En posant $v_{eff}(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r})$, cette équation d'Euler du système d'électrons en interaction évoluant dans un potentiel extérieur $v_{ext}(\mathbf{r})$ devient identique à celle du système d'électrons sans interaction (équation (1.20)) évoluant dans un potentiel effectif $v_{eff}(\mathbf{r})$. Pour un tel système, les équations de Kohn-Sham peuvent s'écrire :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.27)$$

et la densité électronique associée peut se construire à partir des vecteurs propres $\phi_i(\mathbf{r})$ (les

orbitales de KS) telle que :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_{occ}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad \text{où } N_{occ} \text{ est le nombre d'états occupés.} \quad (1.28)$$

Il convient de souligner que les valeurs propres ε_i et les vecteurs propres $\phi_i(\mathbf{r})$ n'ont en réalité pas de signification physique. Cependant, ils permettent d'accéder à la densité électronique et l'énergie totale du système réel à l'état fondamental :

$$E_{tot} = T_s[n] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{nn}, \quad (1.29)$$

où E_{nn} est l'énergie d'interaction entre noyaux dans une certaine configuration \mathbf{R} . Les équations de Kohn Sham (1.27) sont non linéaires, leur résolution doit se faire de manière itérative (voir la figure 1.4), c'est à dire qu'en débutant à partir d'une certaine densité initiale, on calcule le potentiel $v_{eff}(\mathbf{r})$ qui permet de résoudre l'équation (1.27) et calculer une nouvelle densité électronique qui elle conduit à un nouveau potentiel amélioré que le précédent. Le processus est ainsi répété itérativement jusqu'à la convergence, c'est à dire jusqu'à ce que la différence entre deux densités de deux itérations successives soit proche de zéro.

1.4 Approximations de l'énergie d'échange-corrélation

Dans la pratique, il est impossible de donner l'expression exacte de $E_{xc}[n]$. Une approximation de celle-ci est donc nécessaire afin de pouvoir utiliser la DFT de façon concrète. En effet, il existe plusieurs approximations associées à $E_{xc}[n]$. Cependant, dans le cadre de ce document, nous ne les présenterons pas explicitement, mais toutefois le lecteur pourra se référer dans la littérature pour plus de détails.

1.4.1 Approximation de la densité locale

La première approximation et la plus simple faite sur $E_{xc}[n]$ est celle de la densité locale (LDA) [22, 21], qui suppose que l'énergie d'échange-corrélation (XC) en un point \mathbf{r} peut être traitée comme celle d'un gaz d'électrons uniforme. Celle-ci peut alors être calculée en additionnant les contributions de chaque portion du système électronique réel (gaz d'électrons non uniforme) comme s'il était localement uniforme :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.30)$$

où $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$ est la fonction énergie d'échange-corrélation par particule dans un gaz d'électrons homogène, de densité n . Le potentiel d'échange-corrélation peut alors s'écrire dans le

formalisme de la LDA :

$$v_{xc}^{LDA}(r) = \frac{E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) + n(\mathbf{r}) \frac{d\epsilon_{xc}^{hom}(n)}{dn} = \frac{d}{dn} \left(n \cdot \epsilon_{xc}^{hom}(n) \right). \quad (1.31)$$

$\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$ peut se subdiviser en deux termes : le terme d'échange et le terme de corrélation,

$$\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) = \epsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{hom}(n(\mathbf{r})). \quad (1.32)$$

Le terme $\epsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r}))$ n'est autre que l'énergie d'échange de Dirac [23], elle est définie comme l'énergie d'échange d'un gaz d'électrons homogène :

$$\epsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r})) = -C_x n(\mathbf{r})^{1/3}, \quad \text{avec } C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (1.33)$$

Le terme de corrélation $\epsilon_c^{hom}(n(\mathbf{r}))$ est souvent déterminé à partir des calculs Monte-Carlo quantiques pour un gaz d'électrons homogène [24].

Cette approximation fonctionne relativement bien dans le cas des systèmes où la densité est fortement uniforme tels que les métaux. Cependant, à cause de son caractère local et homogène, elle échoue dans les systèmes où la densité électronique varie fortement avec r tels que ceux impliquant des électrons f. On peut aussi noter que la LDA a tendance à surestimer les énergies de liaisons et à sous-estimer les longueurs de liaisons interatomiques [22].

1.4.2 Approximation du gradient généralisé

Une première amélioration de la LDA est l'approximation du Gradient Généralisé (GGA). Celle-ci tente de prendre en compte le caractère non homogène de la densité en supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron en un point \mathbf{r} ne dépend pas seulement de la densité en ce point, mais aussi de la norme de son gradient $|\nabla n(\mathbf{r})|$. La fonctionnelle d'échange-corrélation (XC) peut alors s'écrire :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.34)$$

Il existe plusieurs paramétrisations de la fonction $\epsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|)$ dont celle proposée par Perdew et Wang [25], et surtout celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [26] qui est sans doute l'une des plus utilisées dans les calculs de structures électroniques des solides.

Comparativement à la LDA, la GGA améliore la précision des calculs, notamment dans la prédiction des énergies de liaisons des matériaux réels. Cependant, elle n'est pas non plus sans défaut car même si l'introduction du gradient de la densité améliore les résultats, la

fonctionnelle XC dans le formalisme de la GGA demeure semi-locale car elle dépend toujours de la densité en un point r . De plus, les fonctionnelles basées sur la LDA et la GGA sont affectées par le phénomène d'auto-interaction persistant dans la fonctionnelle de Hartree [27, 28] :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.35)$$

Dans cette dernière équation, on peut constater que le terme de la fonctionnelle de Hartree pour $i = j$ est inclus dans la somme. Ce terme particulier est communément appelé *terme d'auto-interaction (self-interaction) de Hartree*, qui décrit en effet l'interaction d'un électron i avec lui même, ce qui bien entendu n'a aucune signification physique. Ce terme non physique serait parfaitement annulé par le terme similaire ($i = j$) contenu dans l'énergie d'échange, si et seulement si cette dernière était exacte, comme c'est le cas dans la théorie de Hartree-Fock. En effet, l'énergie d'échange exacte (EXX) dans la théorie de Hartree-Fock est définie par :

$$E_x^{EXX} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \int \int \frac{\phi_i(\mathbf{r})\phi_i^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}')\phi_j^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.36)$$

Il est donc évident que si $i = j$, la contribution de l'équation (1.36) dans l'expression de l'énergie totale annulerait le terme non physique contenu dans la fonctionnelle de Hartree (l'équation (1.35) pour $i = j$). Cependant, la plupart des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation telles que la LDA et la GGA ne permettent pas d'annuler ce terme d'auto-interaction de Hartree. Par conséquent, l'électron i ressentira toujours sa propre répulsion coulombienne. Cet effet non physique est à l'origine des défauts connus au sein du formalisme de la DFT, tel que la sous estimation du gap dans le cas des semiconducteurs et isolants [29, 30].

1.4.3 Fonctionnelles hybrides

Dans le but d'accroître la précision dans les calculs, d'autres types de fonctionnelles XC ont été développées. C'est le cas par exemple des fonctionnelles dites hybrides. Celles-ci tentent de prendre en compte explicitement le caractère non local de la fonctionnelle XC vis à vis de la densité et de corriger le problème d'auto-interaction en introduisant l'échange exacte dans l'expression de l'énergie XC :

$$E_{xc}^{hyb} = E_{xc}^{GGA}[n] - \alpha E_x^{GGA}[n] + \alpha E_x^{EXX}, \quad (\alpha < 1) \quad (1.37)$$

On peut constater à travers cette dernière équation que les fonctionnelles hybrides ne sont pas à strictement parler des fonctionnelles pures de la densité, car le terme d'échange exacte E_x^{EXX} ne dépend pas de la densité (voir l'équation 1.36).

Les fonctionnelles hybrides améliorent considérablement le gap dans les semiconducteurs et isolants ainsi que les énergies de liaison et d'autres propriétés physiques décrites de manière trop approximative dans le cadre de la LDA et la GGA. Cependant, malgré leur précision exceptionnelle, les fonctionnelles hybrides induisent une croissance considérable du temps de calcul.

1.5 Théorème de Bloch et base d'ondes planes

1.5.1 Théorème de Bloch

D'une manière générale, un réseau cristallin se définit comme une structure formée d'atomes se répétant périodiquement de façon infinie dans les trois directions de l'espace. Cette périodicité du réseau impose que les électrons d'un tel système soient soumis à un potentiel périodique $v_{eff}(\mathbf{r})$, défini tel que :

$$v_{eff}(\mathbf{r} + T) = v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (1.38)$$

où T est un vecteur de translation du réseau direct. La périodicité du système fait que l'hamiltonien total ainsi que toutes les quantités physiques qui en résultent soient caractérisés par une invariance translationnelle. Cet Hamiltonien commute donc avec tous les opérateurs qui génèrent la translation à travers les points du réseau. Par conséquent, toutes les fonctions propres $\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ de celui-ci peuvent s'écrire sous la forme :

$$\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{théorème de Bloch}) \quad (1.39)$$

où j et \mathbf{k} sont respectivement l'indice de bande et un vecteur du réseau réciproque appartenant à la zone de Brillouin tandis que les fonctions $u_{j,\mathbf{k}}$ possèdent la périodicité du réseau :

$$u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + T) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.40)$$

1.5.2 Base d'ondes planes

La résolution numérique des équations de Kohn-Sham nécessite une représentation des états propres dans une certaine base de fonctions. Un des choix possibles de bases connues pour décrire de manière satisfaisante les structures périodiques telle que le réseau cristallin est celui d'une base d'ondes planes. La décomposition en ondes planes des fonctions $u_{j,\mathbf{k}}$ conduit

à :

$$u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_G \tilde{u}_{j,\mathbf{k}}(G) e^{iG \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.41)$$

où les $\tilde{u}_{j,\mathbf{k}}(G)$ représentent les coefficients de Fourier tandis que les vecteurs G appartiennent au réseau réciproque. Dans un réseau cristallin, les fonctions propres de l'équation de Kohn-Sham (1.27) peuvent alors s'écrire sous la forme d'une fonction de Bloch :

$$\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G \tilde{u}_{j,\mathbf{k}}(G) e^{i(\mathbf{k}+G) \cdot \mathbf{r}} \quad (1.42)$$

Il convient de souligner que les fonctions propres $\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sont orthonormées. L'équation de Kohn-Sham (1.27) et la densité électronique (1.28) peuvent alors s'écrire respectivement en termes de fonctions de Bloch :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{j,\mathbf{k}} \phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.43)$$

et

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{BZ} |\phi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 \Theta(E_F - \varepsilon_{j,\mathbf{k}}) d\mathbf{k}, \quad (1.44)$$

où E_F est l'énergie de Fermi tandis que Θ est la *fonction de Heaviside*, définie telle que :

$$\Theta(E_F - \varepsilon_{\mathbf{k},j}) = \begin{cases} 0 & \text{si } E_F < \varepsilon_{j,\mathbf{k}} \\ 1 & \text{si } E_F > \varepsilon_{j,\mathbf{k}} \end{cases} \quad (1.45)$$

1.5.3 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Le théorème de Bloch permet de transformer le problème de calcul d'une infinité d'états électroniques répartis de manière infinie dans l'espace en un calcul d'un nombre fini d'états propres, mais sur un nombre infini de points \mathbf{k} répartis dans la zone de Brillouin. En effet, la difficulté du problème n'est que partiellement levée car les calculs sont toujours réalisés sur un nombre infini de point \mathbf{k} . Cependant, les fonctions d'onde électroniques des points \mathbf{k} voisins sont très similaires. Il est donc possible de représenter un ensemble de fonctions d'ondes des points situés autour d'un point \mathbf{k} , uniquement par la fonction d'onde en ce point. Cela permet de définir une grille régulière de $N_{\mathbf{k}}$ points \mathbf{k} et de remplacer l'intégrale sur la

zone de Brillouin par une somme discrète sur la grille de points \mathbf{k} :

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} \dots \Theta(E_F - \varepsilon_{j,\mathbf{k}}) d\mathbf{k} \longrightarrow \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{\mathbf{k}} f_{j,\mathbf{k}} \dots \quad (1.46)$$

où les $f_{\mathbf{k},j}$ représentent les nombres d'occupations, prenant les valeurs 1 ou 0 selon que l'état est occupé ou non. Avec cette approche, il devient possible de calculer la densité électronique et l'énergie totale du système avec un petit nombre de points \mathbf{k} . Dans la pratique, le nombre de points \mathbf{k} nécessaires pour échantillonner la zone de Brillouin est déterminé par le biais d'un test de convergence, c'est à dire que la grille est augmentée progressivement jusqu'à ce que la valeur de l'énergie totale cesse de varier.

Il convient de souligner que plus la taille de la cellule de simulation augmente, plus la zone de Brillouin diminue, et le nombre de points \mathbf{k} nécessaires pour la remplir se réduit de plus en plus. C'est ainsi que, dans certains cas où la cellule de simulation est très large, il est souvent préférable d'utiliser un seul point \mathbf{k} , dont le plus usuel est le point Γ ($\mathbf{k} = 0$). Mais il existe certains cas tels que les systèmes métalliques, où on est parfois obligé d'utiliser une grille très dense de points \mathbf{k} pour avoir un bon échantillonnage de la surface de Fermi. Cela nécessite donc un grand nombre de points \mathbf{k} pour atteindre la convergence de l'énergie totale. Cependant, il existe des méthodes qui permettent d'accélérer la convergence des points \mathbf{k} en introduisant des nombres d'occupations fractionnels [31, 32].

1.5.4 Equations de Kohn-Sham en ondes planes

En substituant l'équation (1.42) dans l'équation de Kohn-Sham (1.27) et en multipliant les deux membres de cette dernière par $e^{-i(\mathbf{k}+G')\cdot\mathbf{r}}$ puis en intégrant sur tout l'espace, on obtient l'équation de Kohn-Sham dans l'espace réciproque [33] :

$$\sum_G \left(\frac{1}{2}(\mathbf{k} + G)^2 \delta_{G',G} + v_{eff}(G' - G) \right) \tilde{u}_{j,\mathbf{k}}(G) = \varepsilon_{j,\mathbf{k}} \tilde{u}_{j,\mathbf{k}}(G') \quad (1.47)$$

$$\text{avec } v_{eff}(G' - G) = v_{ext}(G' - G) + v_H(G' - G) + v_{xc}(G' - G) \quad (1.48)$$

L'équation (1.47) montre la pertinence de représenter les équations de Kohn-Sham dans l'espace réciproque, dans la mesure où le terme d'énergie cinétique $(\mathbf{k} + G)^2/2$ est diagonal.

Théoriquement, la base d'ondes planes devrait être infinie. Cependant, les coefficients $\tilde{u}_{j,\mathbf{k}}(G)$ de l'équation (1.42) correspondant aux ondes planes de grandes énergies cinétiques sont négligeables par rapport à ceux correspondant aux ondes planes de faibles énergies ciné-

tiques. Par conséquent, on peut donc se limiter à un nombre fini N_{pw} d'ondes planes d'énergies cinétiques ne dépassant pas une certaine valeur appelée énergie de coupure E_{cutoff} :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + G|^2 \leq E_{\text{cutoff}}. \quad (1.49)$$

Le nombre maximum d'ondes planes N_{pw} s'écrit approximativement :

$$N_{\text{pw}} \approx N_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{\text{cutoff}}^{3/2} \quad (1.50)$$

où $N_{\mathbf{k}}$ et Ω sont respectivement le nombre de vecteurs \mathbf{k} nécessaires pour échantillonner la zone de Brillouin et le volume de la boîte de simulation. Dans la pratique, la valeur de l'énergie de coupure appropriée pour un système donné n'est pas connue d'avance. Cependant, elle est déterminée par le biais d'un *test de convergence*, c'est à dire que sa valeur est augmentée progressivement jusqu'à ce que l'énergie totale du système cesse d'évoluer. L'utilisation des ondes planes permet donc de gérer la précision de la base à travers un seul paramètre (E_{cutoff}). Il convient de souligner que si l'énergie de coupure est élevée, le nombre d'ondes planes sera également important, ainsi le calcul sera plus précis, mais avec un coût important en terme de temps de calcul.

Les ondes planes facilitent le calcul de certaines grandeurs physiques, notamment la densité électronique qui s'écrit aisément dans l'espace réciproque sous la forme :

$$n(G) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{j,\mathbf{k}} f_{j,\mathbf{k}} \sum_{G'} \left(\tilde{u}_{j,\mathbf{k}}(G' - G) \right)^* \tilde{u}_{j,\mathbf{k}}(G'), \quad (1.51)$$

et le potentiel de Hartree qui prend une forme très simple :

$$v_H(G) = 4\pi \frac{n(G)}{\|G\|^2}. \quad (1.52)$$

Seul le calcul du potentiel d'échange-corrélation s'effectue dans l'espace réel. A cet effet, on ramène la densité électronique dans l'espace réel par une transformée de Fourier inverse afin de l'évaluer. Le résultat obtenu est ensuite reconduit dans l'espace réciproque par une autre transformée de Fourier.

Les ondes planes forment une base répartie de manière uniforme dans tout l'espace (elles sont complètement délocalisées). Cette délocalisation fait qu'elles ne dépendent pas des positions atomiques (c'est une base fixe), cela facilite l'application du théorème de Hellmann-Feymann dans les calculs de dynamiques moléculaires. En effet, le calcul des forces interato-

miques par le théorème de Hellmann-Feymann en utilisant des bases localisées (par exemple les bases atomiques) conduit à des termes de Pulay [34], dus au fait que ces bases localisées dépendent des positions \mathbf{R} des noyaux, et se déplacent avec ces derniers dans le cas d'une dynamique moléculaire.

1.6 Conditions aux limites périodiques

Le comportement périodique des ondes planes fait d'elles une base appropriée pour l'étude des systèmes périodiques. Rappelons nous que l'écriture des fonctions propres du système sous la forme de fonctions de Bloch adoptée dans la section précédente était basée sur l'hypothèse selon laquelle les structures à étudier se répètent périodiquement de manière infinie dans les trois directions de l'espace. Cependant, dans la pratique, toutes les structures étudiées ne sont toujours pas périodiques comme c'est le cas pour des molécules isolées, des surfaces et des nanofils, etc. . . .

Pour traiter ce genre de structures apériodiques avec la méthode des ondes planes, on utilise la technique de la supercellule. Cette technique permet de recréer une périodicité en plaçant l'échantillon à étudier dans une boîte de simulation de dimensions finies, contenant du vide dans la direction où la symétrie est brisée (la supercellule). Cette supercellule doit se répéter de manière infinie dans les trois directions de l'espace.

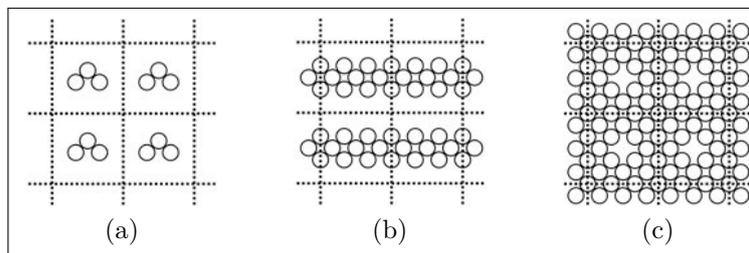


Figure 1.1 — Les modèles de supercellules des structures non périodiques. La figure (a) représente le cas d'une molécule isolée, (b) est le cas d'une surface ou un nanofil tandis que (c) montre le cas d'un défaut de structure.

Il est très important que la taille de la supercellule soit assez grande afin d'éviter l'interaction entre les images périodiques. L'indépendance entre les images périodiques doit être testée en faisant varier progressivement la taille de la supercellule jusqu'à la convergence de l'énergie totale du système.

1.7 Méthode des pseudopotentiels

La description des électrons situés dans la région proche du noyau (électrons du coeur) par les ondes planes est une opération très coûteuse numériquement, car un grand nombre d'ondes planes serait nécessaire pour décrire correctement les orbitales très localisées de cette région

du coeur. De plus, les états de valence comportent beaucoup d'oscillations dans cette zone proche du noyau (des oscillations permettant d'assurer l'orthogonalité des états du coeur et les états de valence, du fait du principe de Pauli). Il est donc évident qu'une résolution basée sur l'utilisation de tous les états de la fonction d'onde n'est pas envisageable numériquement sans faire recours à des approximations.

1.7.1 Approximation du coeur gelé

Il est possible de réduire le nombre d'ondes planes à considérer dans les calculs. En effet, la plupart des propriétés physico-chimiques des solides dépendent très souvent des électrons les plus externes (électrons de valence) des atomes les constituants, alors que les électrons du coeur, solidement liés aux noyaux sont peu affectés par l'environnement chimique des atomes (à titre d'exemple : la liaison covalente est essentiellement formée par des électrons de valence). Le fait qu'ils ne soient presque pas influencés par l'environnement dans lequel se trouvent les atomes, les électrons du coeur peuvent alors être supposés gelés dans leurs configurations atomiques autour des noyaux, et ainsi être traités comme les électrons d'ions isolés (noyaux + électrons du coeur) au système formé uniquement par les électrons de valence : c'est *l'approximation du coeur gelé*.

1.7.2 Approche pseudopotentielle

Dans le cadre de l'approximation du coeur gelé, le potentiel réel créé par le coeur ionique (noyau + électrons du coeur) sur les électrons de valence est remplacé par un potentiel effectif appelé **pseudopotentiel** (v_{ps}). Ce pseudopotentiel agit sur un ensemble de **pseudofonctions d'onde** ψ_{ps} à la place des vraies fonctions d'onde de valence ψ . Il est construit de manière à reproduire l'action du vrai potentiel créé par le coeur ionique sur les électrons de valence, tout en faisant en sorte que la pseudofonction d'onde décrivant ces électrons de valence ne comporte pas de noeuds dans la région du coeur délimitée par un rayon de coupure r_c . Au delà de cette région du coeur, le pseudopotentiel doit être identique au vrai potentiel ionique de façon à ce que la pseudofonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde de valence (voir figure 1.2).

1.7.3 Pseudopotentiel à norme conservée

Si le pseudopotentiel est ajusté de manière à ce que la densité de charge dans la région du coeur ionique, calculée à partir de la pseudofonction d'onde soit égale à celle calculée à partir de la vraie fonction d'onde, on dit qu'il est à *norme conservée* [35]

$$\int_0^{r_c} |R_i^{pp}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_i^{AE}(r)|^2 r^2 dr. \quad (1.53)$$

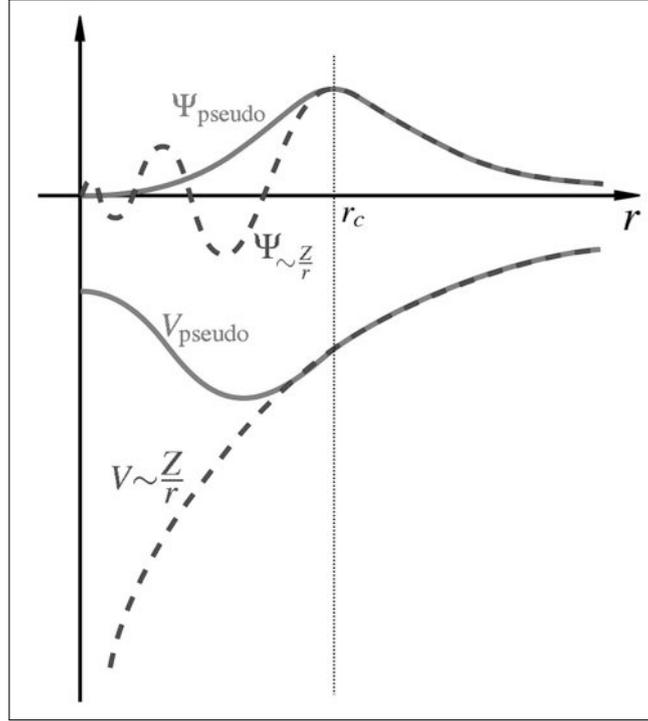


Figure 1.2 — Représentation du pseudopotentiel et de la pseudofonction d'onde (local)

où le rayon de coupure r_c est choisi autour du dernier maximum de la vraie fonction d'onde, pour que la pseudofonction d'onde n'ait pas de noeud.

Le pseudopotentiel peut s'écrire sous la forme d'une somme de deux termes, dont un est local $v_l^{loc}(r)$, et l'autre non-local $v_l^{nloc}(r)$ dépendant du moment angulaire l , mais s'annulant pour des valeurs de $r > r_c$:

$$v_{ps}(r) = v_{ps}^{loc}(r) + \sum_{l,m} |Y_l^m(\theta, \varphi)\rangle v_l^{nloc}(r) \langle Y_l^m(\theta, \varphi)|, \quad (1.54)$$

où $Y_l^m(\theta, \varphi)$ est une harmonique sphérique. Dans le but de rendre le pseudopotentiel encore plus efficace, Kleinman et Bylander [36] ont proposé une expression du deuxième terme de l'équation (1.54) en fonction des pseudofonctions d'onde $\phi_{lm}^{ps}(r)$. Cette nouvelle expression n'est pas seulement non local en l , mais aussi en r . Dans ce contexte, le pseudopotentiel est dit pleinement non-local, et s'écrit :

$$v_{ps}(r) = v_{ps}^{loc}(r) + \sum_{l,m} \frac{|v_l^{nloc} \phi_{lm}^{ps}\rangle \langle \phi_{lm}^{ps} v_l^{nloc}|}{\langle \phi_{lm}^{ps} | v_l^{nloc} | \phi_{lm}^{ps} \rangle} \quad (1.55)$$

Les pseudopotentiels à norme conservée garantissent une bonne considération des électrons de valence. En plus de la conservation de la norme, les pseudopotentiels doivent avoir des

propriétés telles que :

- 1) **l'additivité**, c'est à dire que les électrons de valence de chaque atome du système doivent ressentir la somme des pseudopotentiels créé par d'autres atomes du système ;
- 2) **la transférabilité**, c'est à dire que le pseudopotentiel d'un atome doit être capable de donner des résultats précis quelque soit l'environnement chimique.

1.7.4 Pseudopotentiel ultrasoft (USPP)

L'utilisation des pseudopotentiels à normes conservées est parfois très coûteuse numériquement, notamment dans le cas des métaux de transition ou des terres rares. En effet, les orbitales de valence de ces atomes ont un poids non négligeable dans la région du coeur. Il n'est donc plus possible d'utiliser un petit nombre d'ondes planes pour représenter correctement ces orbitales très localisées. Pour remédier à ce défaut, Vanderbilt proposa une méthode de construction de pseudopotentiels ne conservant pas la norme [3]. Ces pseudopotentiels de type Vanderbilt (*pseudopotentiels ultrasoft*) sont caractérisés par des pseudofonctions d'onde arbitrairement lisses dans la région du coeur (voir figure 1.3).

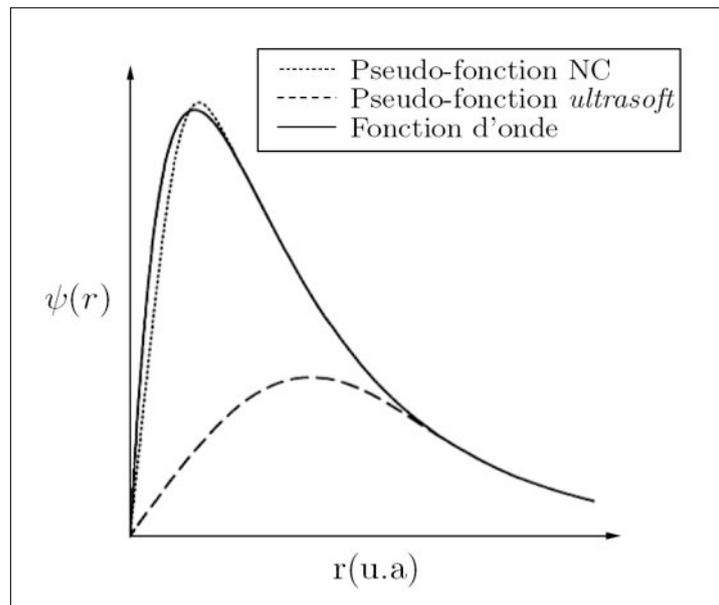


Figure 1.3 — Représentation de la pseudofonction d'onde de type Vanderbilt d'après [3]

La procédure de Vanderbilt permet de générer des pseudofonctions d'onde beaucoup plus lisses dans la région du coeur, ce qui réduit considérablement le nombre d'ondes planes à utiliser. Cependant, à cause de la non conservation de la norme dans cette région du coeur, il faut ajouter une densité de charges supplémentaire à la densité électronique calculée à partir

de ces pseudofonctions d'onde lisses :

$$n(\mathbf{r}) = n^{lisse}(\mathbf{r}) + n^{aug}(\mathbf{r}) \quad (1.56)$$

$$\text{avec } n^{lisse}(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad \text{et } n^{aug}(\mathbf{r}) = \sum_{ilm,I} \langle \phi_i | \beta_l^I \rangle Q_{l,m}^I(\mathbf{r}) \langle \beta_m^I | \phi_i \rangle$$

où les β_l^I et $Q_{l,m}^I$ sont respectivement des projecteurs et des fonctions d'augmentation de la densité électronique. Ils sont localisés dans la région du coeur et centrés sur chaque atome I du système, ils dépendent donc des positions atomiques :

$$\beta_l^I(\mathbf{r}) = \beta_m^I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I), \quad Q_l^I(\mathbf{r}) = Q_m^I(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I). \quad (1.57)$$

Le pseudopotentiel de Vanderbilt garde la même structure que son équivalent à norme conservée :

$$v_{ps}(r) = v_{ps}^{loc}(r) + \sum_{lm,I} D_{lm}^0 |\beta_l^I\rangle \langle \beta_m^I|, \quad (1.58)$$

où le deuxième terme représente la partie non-locale du pseudopotentiel, il s'annule au delà du rayon de coupure r_c . Dans la pratique, les termes β_l^I , $Q_{l,m}^I$ et D_{lm}^0 sont fournis avec le pseudopotentiel pour chaque type d'atome.

L'utilisation d'un pseudopotentiel de type Vanderbilt nécessite une précaution particulière, dans la mesure où l'évaluation de la densité de charge augmenté $n^{aug}(\mathbf{r})$ nécessite plus d'ondes planes, qui ne sont pas prises en compte dans les pseudofonctions d'onde lisses. A cet effet, l'énergie de coupure (E_{cutrho}) nécessaire pour évaluer correctement la densité de charges totale doit être quatre fois supérieure à l'énergie de coupure des ondes planes :

$$E_{cutrho} > 4E_{cutoff}. \quad (1.59)$$

1.8 Reformulation des équations de KS et de l'énergie totale

L'approche pseudopotentiel réduit le nombre d'électrons à prendre en compte dans la résolution des équations de Kohn-Sham, ainsi que le nombre d'ondes planes nécessaires à la description du système. Cela est dû au fait que les électrons de coeur ne participent plus de manière explicite dans les calculs, car ces derniers sont maintenant supposés figés dans leurs configurations autour des noyaux, et forment des ions avec ceux-ci. Ces ions exercent un

potentiel effectif sur les fonctions d'onde de valence dépourvues de noeuds dans cette région du coeur (pseudofonctions d'onde). Ce qui revient à dire que les fonctions d'ondes ϕ_i désigneront les pseudofonctions d'onde. D'où la nécessité de reformuler les expressions analytiques figurant dans les équations de Kohn-Sham.

1.8.1 Cas du pseudopotentiel à norme conservée

Dans le cadre d'un pseudopotentiel à norme conservée, la reformulation des équations de KS et de l'expression de l'énergie totale du système passe nécessairement par un examen approfondi de chaque terme intervenant dans l'équation (1.55). En effet, la sommation des termes locaux $v_{ps}^{loc}(\mathbf{r})$ de tous les atomes du système conduit à :

$$v_{ion}^{loc}(r) = \sum_{I=1}^{N_n} v_{ps}^{loc}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|). \quad (1.60)$$

Cette dernière équation remplace le potentiel extérieur agissant sur les électrons, auquel on peut associer l'énergie d'interaction noyaux-électrons V_{ion}^{loc} (précédemment notée V_{ext}) :

$$V_{ion}^{loc} = \int v_{ion}^{loc}(r)n(r)dr. \quad (1.61)$$

En ce qui concerne la partie non-local du pseudopotentiel, nous la notons :

$$v^{nloc} = \sum_{l,m} \frac{|v_l^{nloc} \phi_{lm}^{ps}\rangle \langle \phi_{lm}^{ps} v_l^{nloc}|}{\langle \phi_{lm}^{ps} | v_l^{nloc} | \phi_{lm}^{ps} \rangle} \quad (1.62)$$

Il convient de rappeler que $v^{nloc}(r)$ s'annule au-delà du rayon de coupure r_c , et on peut lui associer l'énergie d'interaction non-locale V^{nloc} . L'énergie totale du système peut se réécrire sous la forme :

$$\begin{aligned} E_{tot} &= T_s + E_H + E_{xc} + V_{ext} + E_{nn} \\ &= \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{nloc} | \phi_i \rangle + E_H + E_{xc} + V_{ion}^{loc} + E_{nn}. \end{aligned} \quad (1.63)$$

Les équations de Kohn-Sham reformulées s'écrivent quant à elles :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{nloc} + v_{eff}^{pp}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), \quad (1.64)$$

où $v_{eff}^{pp}(r)$ est le potentiel effectif agissant sur les électrons de valence, il est donné par :

$$v_{eff}^{pp}(r) = v_{ion}^{loc}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (1.65)$$

1.8.2 Cas du pseudopotentiel de Vanderbilt

Dans le cadre du pseudopotentiel de Vanderbilt, la reformulation de l'énergie totale du système conduit à la même structure que son équivalent à norme conservée :

$$E_{tot} = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{nloc} | \phi_i \rangle + E_H + E_{xc} + V_{ion}^{loc} + E_{nn}, \quad (1.66)$$

où la partie non locale v^{nloc} du pseudopotentiel s'écrit :

$$v^{nloc} = \sum_{lm,I} D_{nm}^I |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I|, \quad (1.67)$$

Finalement les équations de KS peuvent s'écrire dans le formalisme de Vanderbilt [37] :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^{pp}(r) + \sum_{nm,I} D_{nm}^I |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I| \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i S \phi_i(r) \quad (1.68)$$

où S est une matrice de recouvrement, elle est Hermitienne, et dépend des positions ioniques, et s'écrit :

$$S = I + \sum_{nm,I} q_{nm}^I |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I|, \quad \text{où } q_{nm}^I = \int Q_{nm}^I(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

1.9 Procédure de calcul de l'énergie totale et de la relaxation

Comme mentionné dans la section (1.3), l'énergie totale de l'état fondamental du système se calcule à l'aide d'une procédure autocohérente. Celle-ci peut être combinée à un calcul de relaxation géométrique, afin de déterminer la structure d'équilibre du système.

Dans la pratique, le calcul de l'énergie totale pour une structure cristalline donnée se fait telle qu'indique le diagramme de la figure 1.4. En partant d'une densité électronique initiale calculée à partir d'un jeu de fonctions (les pseudofonctions d'onde), avec un potentiel ionique $v_{ion}^{loc}(r)$ connu, on calcule le potentiel effectif $v_{eff}^{pp}(r)$ qui permet de résoudre le système d'équations mono-électroniques (1.27) et calculer une nouvelle densité électronique qui conduira à un nouveau potentiel plus amélioré que le précédent. Le processus est ainsi répété itérativement jusqu'à la convergence, c'est à dire que lorsque la différence entre deux densités de deux

itérations successives est proche de zéro. Il est possible de combiner le calcul autocohérent de l'énergie totale à la détermination de la géométrie d'équilibre (relaxation). Cela se fait par un test de convergence des forces agissant sur les atomes du système à la fin du cycle autocohérent, par le biais du théorème de Hellman-Feynman [38].

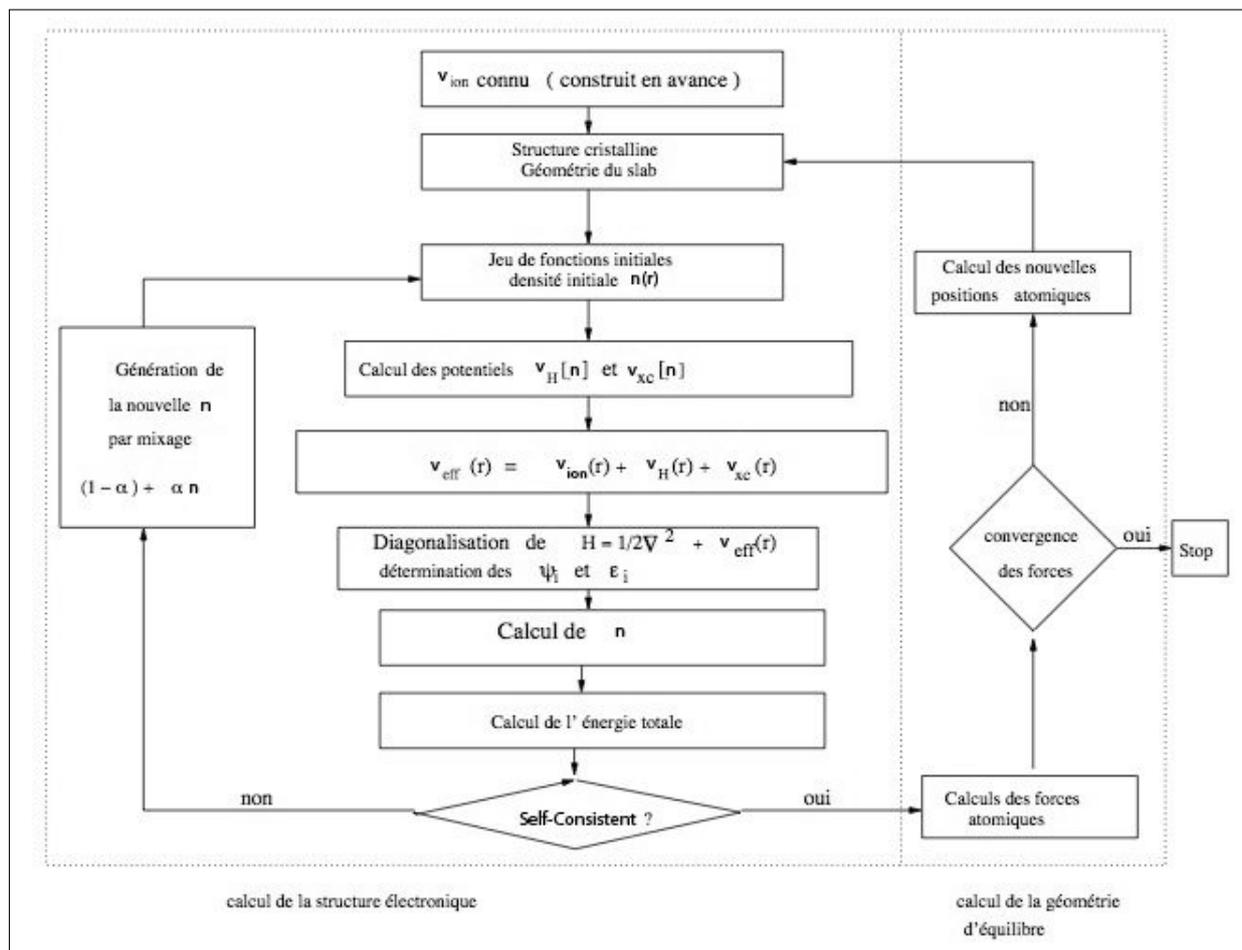


Figure 1.4 — Ce diagramme illustre la procédure autocohérente de calcul de l'énergie totale de l'état fondamental, accouplée à celle de la détermination de la géométrie d'équilibre (la relaxation).

Chapitre 2.

Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps

2.1 Introduction

La DFT telle qu'elle est formulée dans le chapitre précédent est une théorie de l'état fondamental, et comme telle, elle n'est pas applicable dans le cas où le système à étudier est soumis à une interaction dépendante du temps telle que dans le calcul des énergies d'excitations dues à un champ électromagnétique. Il est alors important d'étendre la DFT au-delà de l'état fondamental afin de prendre en compte les états excités.

La description des phénomènes dépendant du temps incluant la photoabsorption a été introduite au sein du formalisme de la DFT par Runge et Gross [39] qui généralisèrent le théorème de Hohenberg et Kohn (HK) aux cas où la densité et le potentiel extérieur dépendent du temps pour aboutir à la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT). Dans ce chapitre, nous allons examiner les théorèmes fondamentaux sur lesquels se base la TDDFT, et les exploiter en vue d'établir les équations de Kohn-Sham dépendant du temps, ainsi qu'une procédure de résolution de celles-ci afin d'extraire le spectre optique d'absorption.

Les fondements mathématiques de la TDDFT introduits par Runge et Gross [39] sont similaires du point de vue conceptuel à leurs équivalents de la DFT de l'état fondamental.

2.2 Théorème de Runge-Gross

Runge et Gross ont réussi à prouver que pour tout système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur dépendant du temps $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$, ayant comme état initial $\Psi(t_0) = \Psi_0$, la connaissance de la densité $n(\mathbf{r}, t)$ permet de déterminer $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ [39]. Similairement au théorème de HK, le théorème de Runge-Gross permet de considérer la densité électronique

$n(\mathbf{r}, t)$ comme la variable fondamentale à la détermination de toutes les propriétés du système à l'instant t .

Il convient de souligner que dans le cadre de la TDDFT, le principe variationnel ne se base plus sur la minimisation de l'énergie comme dans la formulation de la DFT, mais plutôt sur la stationnarité de l'action. En mécanique quantique, on définit la fonctionnelle action par :

$$A[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi(t) | \left(i \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right) | \Psi(t) \rangle, \quad (2.1)$$

où $\Psi(t)$ est la fonction d'onde du système à un instant t , l'action $A[\Psi]$ est une fonctionnelle de Ψ . L'équation (2.1) est stationnaire lorsque $\Psi(t)$ est la solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps.

Dans le but d'établir une similitude avec la DFT statique, l'action peut encore s'écrire comme une fonctionnelle de la densité [39] :

$$A[n] = S[n] - \int_{t_0}^{t_1} \int n(\mathbf{r}, t) v_{ext}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt, \quad (2.2)$$

où

$$\begin{aligned} S[n] &= \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[n](t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{T} - \hat{W} | \Psi[n](t) \rangle \\ &= S_W[n] - \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[n](t) | \hat{W} | \Psi[n](t) \rangle. \end{aligned} \quad (2.3)$$

$S[n]$ est une fonctionnelle universelle de la densité dépendante du temps, \hat{T} est l'énergie cinétique tandis que \hat{W} est l'énergie d'interaction électron-électron. Comme pour la fonction d'onde Ψ dans l'équation (2.1), l'action $A[n]$ est stationnaire pour la densité exacte du système [39] :

$$\frac{\delta A[n]}{\delta n} = \frac{\delta S[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} - v_{ext}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.4)$$

Comme dans le cas de l'état fondamental (DFT), on retrouve une équation de type Euler-Lagrange.

2.3 Equations de Kohn-Sham dépendant du temps

Afin de rendre la TDDFT exploitable dans la pratique, Runge et Gross se sont appuyés sur l'ansatz de Kohn-Sham en considérant un système auxiliaire constitué d'électrons sans

interaction, soumis à un potentiel effectif dépendant du temps $v_{eff}(\mathbf{r}, t)$ et ayant la même densité que le système réel. Soit $S_0[n]$ la fonctionnelle universelle de ce système d'électrons sans interaction, le principe de stationnarité de l'action appliqué à ce dernier conduit à l'équation de type Euler-Lagrange :

$$\frac{\delta S_0[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} - v_{eff}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (2.5)$$

Dans le but d'établir une connexion entre les systèmes réel et auxiliaire, l'équation (2.2) peut encore s'écrire :

$$A[n] = S_0[n] - \left(S_H[n] + S_{xc}[n] + \int_{t_0}^{t_1} \int n(\mathbf{r}, t) v_{ext}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} dt \right) \quad (2.6)$$

où

$$S_H[n] = \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int \int \frac{n(\mathbf{r}, t) n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.7)$$

$$S_{xc}[n] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[n](t) | \hat{W} | \Psi[n](t) \rangle - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int \int \frac{n(\mathbf{r}, t) n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + S_0[n] - S_W[n] \quad (2.8)$$

S_H et S_{xc} sont respectivement les fonctionnelles de Hartree et d'échange-corrélation. Il convient de noter que S_{xc} est analogue à la fonctionnelle d'échange-corrélation de la DFT de l'état fondamental, elle contient toutes les contributions omises dans la fonctionnelle action $A[n]$. L'équation (2.4) se réécrit :

$$\frac{\delta S_0[n]}{\delta n} - \left(\frac{\delta S_H[n]}{\delta n} + \frac{\delta S_{xc}[n]}{\delta n} + v_{ext}(\mathbf{r}, t) \right) = 0 \quad (2.9)$$

On peut remarquer que les équations (2.5) et (2.9) sont identiques si :

$$\begin{aligned} v_{eff}(\mathbf{r}, t) &= \frac{\delta S_H[n]}{\delta n} + \frac{\delta S_{xc}[n]}{\delta n} + v_{ext}(\mathbf{r}, t) \\ &= v_H(\mathbf{r}, t) + v_{xc}(\mathbf{r}, t) + v_{ext}(\mathbf{r}, t) \\ &= \int \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta S_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} + v_{ext}(\mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (2.10)$$

Cela nous conduit aux équations de Schrödinger dépendante du temps pour un système de particules sans interaction appelées équations de Kohn-Sham dépendante du temps :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_s(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}, t) \right) \phi_s(\mathbf{r}, t), \quad (2.11)$$

où les ϕ_s sont des orbitales de Kohn-Sham dépendant du temps, elles permettent d'accéder à la densité exacte du système à un temps t telle que :

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_s^{N_{occ}} \phi_s^*(\mathbf{r}, t) \phi_s(\mathbf{r}, t), \quad N_{occ} \text{ est le nombre d'états occupés.} \quad (2.12)$$

2.4 Approximation adiabatique

Comme dans la DFT, la résolution des équations de Kohn-Sham dépendant du temps (2.11) nécessite une approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. En effet, la fonctionnelle exact S_{xc} ne dépend pas localement de la densité, qui elle même dépend des variables d'espace et du temps c'est à dire contient des informations sur l'historique du système, incluant son état initial (une dépendance vis à vis de la mémoire). Cependant, en ignorant cette dépendance de S_{xc} vis à vis des densités antérieures, on obtient une approximation appelée *approximation adiabatique d'échange-corrélation* (AXCA) [40]. Celle-ci nous permet d'écrire la fonctionnelle v_{xc} sous la forme :

$$v_{xc}^{adia}[n](\mathbf{r}, t) = v_{xc}^{GS}[n(t)](\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

où v_{xc}^{GS} est la fonctionnelle d'échange-corrélation de l'état fondamental calculée à partir de la densité instantanée $n(t)$. Elle est locale en t , mais non locale en \mathbf{r} .

Il convient de souligner que toutes les fonctionnelles de l'état fondamental (LDA, GGA, hybride, etc ...) ont leur correspondance dans l'approximation adiabatique. La plus simple d'entre elles, surement la plus utilisée est l'approximation adiabatique de la densité locale (ALDA). Elle conduit à une fonctionnelle qui est non seulement locale en t , mais aussi en \mathbf{r} :

$$v_{xc}^{ALDA}[n](\mathbf{r}, t) = v_{xc}^{LDA}(n(\mathbf{r}, t)) = \left. \frac{d}{dn} \left(n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n) \right) \right|_{n=n(\mathbf{r}, t)} \quad (2.14)$$

En principe, dans la limite du potentiel extérieur variant très lentement par rapport au temps, le AXCA devient exacte si la vraie fonctionnelle d'échange-corrélation de l'état fondamental est connue. Cependant, dans la pratique les résultats sont aussi affectés par les approximations de l'état fondamental telle que la localisation spatiale de la LDA ou la GGA. Il convient de

souligner que l'AXCA présente certaines limites dues notamment à son manque de mémoire, ce qui fait qu'elle ne soit pas appropriée aux calculs des propriétés optiques dans le cas de doubles excitations, et les excitations avec transferts de charges. Cependant, dans le cadre de cette thèse, l'AXCA sera très largement utilisée.

2.5 Théorie de la réponse linéaire et propriétés optiques

La TDDFT est très souvent utilisée dans le calcul du spectre optique d'absorption dans le régime linéaire, utilisant l'approximation dipolaire. Dans ce contexte, on considère que le système à étudier est un ensemble d'électrons en interaction soumis à un potentiel extérieur des noyaux $v_0(\mathbf{r})$ (état fondamental) auxquels on applique un potentiel perturbateur dépendant du temps $u(\mathbf{r}, t)$ supposé faible de manière à ce que la réponse du système puisse être décrite dans le régime linéaire. On peut alors écrire le potentiel extérieur agissant sur les électrons sous la forme :

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_0(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r}, t) \quad (2.15)$$

La perturbation $u(\mathbf{r}, t)$ engendre une petite variation de la densité du système que nous appelons densité induite, qui est définie comme suit :

$$n_u(\mathbf{r}, t) = n(\mathbf{r}, t) - n_0(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

où $n_0(\mathbf{r}) = n(t = 0, \mathbf{r})$ et $n(\mathbf{r}, t)$ sont respectivement la densité du système à l'état fondamental et à l'état perturbé. La densité induite $n_u(\mathbf{r}, t)$ est définie comme la réponse du système à la perturbation $u(\mathbf{r}, t)$. Dans ce contexte, la théorie de la réponse linéaire nous permet d'écrire :

$$n_u(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') u(\mathbf{r}', t') \quad (2.17)$$

où $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ est la fonction de réponse du système d'électrons interactifs. Elle est définie par :

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \left. \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{ext}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_0(\mathbf{r})}. \quad (2.18)$$

Elle peut encore s'écrire sous la forme :

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \Theta(t - t') \langle \Psi_0 | [\hat{n}^H(\mathbf{r}, t), \hat{n}^H(\mathbf{r}', t')] | \Psi_0 \rangle \quad (2.19)$$

où $\hat{n}^H(\mathbf{r}', t')$ et $\Theta(t - t')$ sont respectivement l'opérateur densité dans la représentation de Heisenberg et la fonction de Heaveside qui assure la causalité de la fonction de réponse. En insérant la relation $\sum_m |\Psi_m\rangle\langle\Psi_m| = 1$ dans l'équation (2.19) et en opérant la transformation de Fourier dans le domaine des fréquences, on obtient la représentation de Lehmann de la fonction de réponse (la susceptibilité généralisée) :

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_m \left[\frac{\langle\Psi_0|\hat{n}(\mathbf{r})|\Psi_m\rangle\langle\Psi_m|\hat{n}(\mathbf{r}')|\Psi_0\rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle\Psi_0|\hat{n}(\mathbf{r}')|\Psi_m\rangle\langle\Psi_m|\hat{n}(\mathbf{r})|\Psi_0\rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right], \quad (2.20)$$

où η est un nombre positif et infiniment petit tandis que Ψ_0 et Ψ_m sont les fonctions d'onde représentant respectivement l'état fondamental et l'état excité, associées respectivement aux énergies E_0 et E_m . On peut alors écrire la réponse du système dans le domaine des fréquences :

$$n_u(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) u(\mathbf{r}', \omega). \quad (2.21)$$

L'évaluation de $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ pour un système d'électrons interactifs est une opération très coûteuse numériquement. Par contre, la substitution de ce système réel par un système fictif d'électrons non-interactifs ayant la même densité induite, permet de simplifier les calculs. Ainsi nous pouvons définir une fonction de réponse auxiliaire $\chi_{KS}(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t')$ du système fictif (*la fonction de réponse de Khon-Sham*) :

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \left. \frac{\delta n(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{KS}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_{KS}[n_0]}. \quad (2.22)$$

Dans le cadre du système fictif, la réponse à la perturbation $u_{KS}(\mathbf{r}', t')$ s'écrit :

$$n_u(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') u_{KS}(\mathbf{r}', t') \quad (2.23)$$

où

$$\begin{aligned} u_{KS}(\mathbf{r}, t) &= u(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' \frac{n_u(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}' \int dt' \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} n_u(\mathbf{r}', t') \\ &= u(\mathbf{r}, t) + u_H(\mathbf{r}, t) + u_{xc}(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.24)$$

avec

$$u_H(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \frac{n_u(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad \text{le potentiel induit de Hartree,} \quad (2.25)$$

$$u_{xc}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int dt' \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} n_u(\mathbf{r}', t'), \quad \text{le potentiel induit de XC.} \quad (2.26)$$

Dans le domaine des fréquences, on obtient :

$$n_u(\mathbf{r}, \omega) = \int d\mathbf{r}' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) u_{KS}(\mathbf{r}', \omega) \quad (2.27)$$

où

$$u_{KS}(\mathbf{r}, \omega) = u(\mathbf{r}, \omega) + u_H(\mathbf{r}, \omega) + u_{xc}(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.28)$$

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{i,j} (f_i - f_j) \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}')}{\varepsilon_j - \varepsilon_i + \omega + i\eta} \quad (2.29)$$

$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ est la susceptibilité de Kohn-Sham. Il convient de souligner que dans le cas du système d'électrons non interactifs, les fonctions d'ondes Ψ_0 et Ψ_m de l'équation (2.20) deviennent des déterminants de Slater des orbitales de Kohn-Sham $\phi_i(\mathbf{r})$ et $\phi_j(\mathbf{r})$ associées respectivement aux valeurs propres ε_i et ε_j , où f_i et f_j sont des nombres d'occupation. On peut ainsi calculer la polarisabilité comme :

$$\alpha_{ij}(\omega) = \int \mathbf{r}_i \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{r}'_j d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.30)$$

qui est une fonction de réponse linéaire particulièrement importante car sa valeur moyenne est proportionnelle au coefficient d'absorption du rayonnement électromagnétique dans l'approximation dipolaire :

$$I(\omega) \propto \omega \Im(\bar{\alpha}(\omega)) \quad (2.31)$$

où le symbole \Im signifie *partie imaginaire* tandis que $\bar{\alpha}(\omega)$ est la valeur moyenne de la polarisabilité dans les trois directions de l'espace :

$$\bar{\alpha}(\omega) = \frac{1}{3} \text{Tr} \alpha(\omega) \quad (2.32)$$

2.6 TDDFT dans la formulation de la matrice densité en régime linéaire

Les équations de Kohn-Sham dépendant du temps (équation 2.11) peuvent encore s'écrire dans une formulation basée sur l'équation d'évolution de la matrice densité du système électronique, appelée équation quantique de Liouville :

$$i\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = [\hat{H}_{KS}(t); \hat{\rho}(t)], \quad (2.33)$$

où $\hat{\rho}(t)$ est la matrice densité dépendante du temps :

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \sum_{s=1}^{N_{occ}} \phi_s(\mathbf{r}, t) \phi_s^*(\mathbf{r}', t). \quad (2.34)$$

Les ϕ_s sont des orbitales occupées de KS tandis que $H_{KS}(t)$ est l'Hamiltonien de KS dépendant du temps :

$$H_{KS}(t) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_{Hxc}(\mathbf{r}, t). \quad (2.35)$$

Supposons que le potentiel extérieur $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ soit composé d'une partie indépendante du temps $v_0(\mathbf{r})$ qui est le potentiel extérieur de l'état fondamental du système et d'une petite partie dépendante du temps $u(\mathbf{r}, t)$ pouvant être traitée de manière perturbative :

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_0(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r}, t) \quad (2.36)$$

Supposons qu'à $t = 0$, le système est défini par la matrice densité $\hat{\rho}_0 = \hat{\rho}(t = 0)$ qui représente la matrice densité de l'état fondamental. La linéarisation de l'équation (2.33) en tenant compte de la perturbation, conduit à l'équation :

$$i\frac{d\hat{\rho}_u(t)}{dt} = [H_0, \hat{\rho}_u(t)] + [u_{Hxc}(t), \hat{\rho}_0] + [u(t), \hat{\rho}_0], \quad \text{où } \hat{\rho}_u(t) = \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}_0 \quad (2.37)$$

$\hat{\rho}_u(t)$ est la réponse au premier ordre de la matrice densité du système (voir l'équation (2.16)), H_0 est l'Hamiltonien de l'état fondamental de Kohn-Sham, u le potentiel extérieur perturbateur et u_{Hxc} est le terme regroupant les variations des potentiel de Hartree et échange-

corrélation (XC) induites par la perturbation :

$$u_{Hxc}(\mathbf{r}, t) = \int \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta(t - t') + \frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} \right) n_u(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}' dt', \quad (2.38)$$

où $n_u(\mathbf{r}, t) = \rho_u(\mathbf{r}, \mathbf{r}, t)$ est la réponse au premier ordre de la densité du système. Dans le cadre de l'approximation adiabatique, la dérivée du potentiel XC est supposée dépendre localement du temps [41], c'est à dire :

$$\frac{\delta v_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')} = \kappa_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (2.39)$$

où $\kappa_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est la dérivée fonctionnelle du potentiel d'échange-corrélation de l'état fondamental, calculée à la densité n_0 : $\kappa_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta v_{xc}(\mathbf{r}) / \delta n(\mathbf{r}')|_{n(\mathbf{r})=n_0}$. L'équation (2.38) peut alors s'écrire :

$$u_{Hxc}(\mathbf{r}, t) = \int \kappa(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n_u(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}', \quad (2.40)$$

où $\kappa(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| + \kappa_{XC}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. On peut ainsi réécrire l'équation (2.37) sous la forme :

$$i \frac{d\hat{\rho}_u(t)}{dt} = \mathcal{L} \cdot \hat{\rho}_u(t) + [u(t), \hat{\rho}_o], \quad (2.41)$$

où l'action du super-opérateur de Liouville \mathcal{L} sur $\hat{\rho}_u(\mathbf{r}, t)$ est définie par :

$$\mathcal{L} \cdot \hat{\rho}_u(t) = [\hat{H}_0, \hat{\rho}_u(t)] + [\hat{u}_{Hxc}[\hat{\rho}_u(t)], \hat{\rho}_o]. \quad (2.42)$$

La transformée de Fourier de l'équation (2.41) conduit à :

$$(\omega - \mathcal{L}) \cdot \tilde{\rho}_u(\omega) = [\tilde{u}(\omega), \hat{\rho}_o]. \quad (2.43)$$

La réponse d'un opérateur mono-électronique du système suite à la perturbation extérieur peut être exprimée sous la forme de la trace de son produit avec la matrice densité à un électron. Comme nous avons vu plus haut, la fonction de réponse particulièrement importante dans notre étude est la polarisabilité qui se définit comme la réponse du dipôle suite à une perturbation extérieure. La transformée de Fourier du dipôle linéaire induit par cette perturbation est :

$$d(\omega) = Tr(\hat{\mathbf{r}} \tilde{\rho}_u(\omega)), \quad (2.44)$$

où $\hat{\mathbf{r}}$ est l'opérateur position, et $\tilde{\rho}_u(\omega)$ la solution de l'équation (2.43). Dans le cas où la perturbation extérieure est un champ électrique homogène tel que :

$$\tilde{u}(\mathbf{r}, \omega) = -E(\omega) \cdot \mathbf{r} \quad (2.45)$$

le dipôle linéaire défini par l'équation (2.44) s'écrit :

$$d_i(\omega) = \sum_j \alpha_{ij}(\omega) E_j(\omega), \quad (2.46)$$

où la polarisabilité dynamique $\alpha_{ij}(\omega)$ est définie par :

$$\alpha_{ij}(\omega) = -Tr(\hat{\mathbf{r}}_i(\omega - \mathcal{L})^{-1} \cdot [\hat{\mathbf{r}}_j, \hat{\rho}_0]). \quad (2.47)$$

Soient \hat{A} et \hat{B} , deux opérateurs à un électron pouvant s'écrire dans l'espace de Liouville sous forme de kets $|\hat{A}\rangle$ et $|\hat{B}\rangle$ appelés *super-kets* [42]. Le produit scalaire entre ces deux super-kets peut encore s'écrire :

$$\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle \equiv Tr(\hat{A}^\dagger \hat{B}) \quad (2.48)$$

En utilisant cette définition, l'équation (2.47) peut se mettre sous la forme :

$$\alpha_{ij}(\omega) = -\langle \beta_i | (\omega - L)^{-1} \cdot \gamma_j \rangle, \quad (2.49)$$

où

$$\beta_i = \hat{\mathbf{r}}_i, \quad \gamma_j = [\hat{\mathbf{r}}_j, \hat{\rho}_0] \quad (2.50)$$

γ_j est le commutateur entre l'opérateur position et la matrice densité du système à l'état fondamental.

La polarisabilité dynamique peut être calculée à partir de l'équation (2.49) en considérant qu'elle peut s'exprimer sous la forme d'un élément approprié de la matrice non diagonale de la résolvante du super-opérateur de Liouville [43].

2.7 Calcul du spectre optique d'absorption

L'exploitation de l'équation (2.31) pour l'extraction du spectre optique passe nécessairement par le calcul de la polarisabilité à travers l'équation (2.49). La façon la plus standard pour

résoudre une telle équation serait de résoudre en premier lieu le système linéaire $|(\omega - L)^{-1} \cdot \gamma_j\rangle$, et ensuite calculer son produit scalaire avec le bra $\langle \beta_i |$, ceci pour chaque valeur de la fréquence ω . Une telle procédure est très coûteuse numériquement, surtout lorsque la taille du système et l'intervalle de fréquences à couvrir augmentent. Pour remédier à ce problème, il existe une méthode itérative appelée *bi-orthogonalisation de Lanczos* (LBOA) [43]. Celle-ci permet de résoudre aisément le système linéaire et ceci pour une large gamme de fréquences avec un coût de calcul très réduit [43].

La procédure LBOA s'exécute à partir d'une paire initiale de vecteurs $v^1 = w^1 = \gamma_j$, deux chaînes couplées de Lanczos sont générées en appliquant récursivement L et sa transposée L^\top sur ces premiers vecteurs. L'augmentation du nombre d'itérations permet de construire une paire de deux bases bi-orthogonales de vecteurs selon la factorisation suivante :

$$L \cdot {}^m V \approx {}^m V \cdot {}^m T + \lambda^{m+1} v^{m+1} {}^m e_m^\top, \quad (2.51)$$

$$L^\top \cdot {}^m W \approx {}^m W \cdot {}^m T^\top + \sigma^{m+1} w^{m+1} {}^m e_m^\top, \quad (2.52)$$

$${}^m W^\top \cdot {}^m V = {}^m I, \quad (2.53)$$

où ${}^m V = (v^1, v^2, \dots, v^m)$ et ${}^m W = (w^1, w^2, \dots, w^m)$ sont des matrices rectangulaires $n \times m$ dont les colonnes sont les éléments des bases bi-orthogonales, v^l et w^l sont générés par la LBOA, ${}^m T$ est la matrice tridiagonale $m \times m$ construite à partir des coefficients de la LBOA :

$${}^m T = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^2 & 0 & \dots & 0 \\ \lambda^2 & 0 & \sigma^3 & 0 & \vdots \\ 0 & \lambda^3 & 0 & \ddots & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots & \ddots & \sigma^m \\ 0 & \dots & 0 & \lambda^m & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.54)$$

où ${}^m e_l$ représente le l -ième vecteur unité dans un espace à m -dimension, et ${}^m I$ la matrice unité $m \times m$. Il convient de souligner que $|\lambda^l| = |\sigma^l|$. En utilisant la factorisation de l'équation (2.51) et en négligeant les termes proportionnels à λ^{m+1} et σ^{m+1} , on peut ainsi réécrire la polarisabilité définie dans l'équation (2.49) sous la forme :

$$\alpha_{ij}(\omega) \approx ({}^m z_{ij}, (\omega - {}^m T_j)^{-1} \cdot {}^m e_1) \quad (2.55)$$

$$= ({}^m z_{ij}, {}^m \Gamma_j(\omega)), \quad (2.56)$$

où ${}^m z_{ij} = {}^m V_j^\top \cdot \beta_i$ est un vecteur de dimension m , dont les composantes sont calculées à

chaque itération l de Lanczos par :

$$z_{ij}^l = (\beta_i, v_j^l) \quad (2.57)$$

$$= \sum_{\nu}^{N_{\nu}} \langle \beta_{i,\nu} | v_{j,\nu}^{q,l} \rangle. \quad (2.58)$$

$v_{j,\nu}^{q,l}$ est la ν -ième composante du vecteur de Lanczos v_j^l tandis que le vecteur à m dimensions ${}^m\Gamma_j(\omega)$, est la solution du système linéaire tridiagonal :

$$(\omega - {}^m T_j). {}^m\Gamma_j(\omega) = {}^m e_1. \quad (2.59)$$

Dans la pratique, le calcul du spectre optique d'absorption s'effectue en deux étapes dont la première consiste à construire la matrice tridiagonale ${}^m T$ et le vecteur ${}^m z$ dont les composantes sont générées à chaque itération de Lanczos en utilisant l'équation (2.57). Il convient de souligner que cette étape est la plus coûteuse numériquement. Dans la deuxième étape, on calcule la polarisabilité et les coefficients d'absorption à partir des équations (2.55) et (2.31), pour différentes valeurs de fréquences ω que l'on désire atteindre.

La structure tridiagonale de la matrice ${}^m T$ ainsi que sa petite taille font que la seconde étape soit moins coûteuse numériquement que la première. Dans le code de calcul *Quantum espresso*, chacune de ces deux étapes est implémentée avec son propre exécutable. Pour plus de détails sur la procédure LBOA telle qu'elle est appliquée à la TDDFT dans le calcul du spectre optique, le lecteur pourra se référer à [43].

Chapitre 3.

Dynamique moléculaire

3.1 Introduction

Le but principal de la dynamique moléculaire est de déterminer la trajectoire d'un système (molécules, solides, liquides ou gaz) en suivant l'évolution de la position $\mathbf{R}_i(t)$ et de la vitesse $\mathbf{v}_i(t)$ de chaque particule i de celui-ci au cours du temps.

Pour un système constitué de N atomes, les différentes configurations au cours de la dynamique s'obtiennent par la résolution de l'équation du mouvement de Newton de chaque atome i du système :

$$M_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (3.1)$$

où \mathbf{F}_i est la force exercée sur l'atome i , de masse M_i , située en \mathbf{R}_i . L'équation (3.1) peut encore s'écrire explicitement sous la forme :

$$M_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{R}_j) = -\nabla V_i(\mathbf{R}_j) \quad (3.2)$$

où \mathbf{F}_i et V_i représentent respectivement la force et le potentiel d'interaction entre l'atome i et ces $N - 1$ voisins occupant des positions \mathbf{R}_j . On peut remarquer que la résolution des équations de Newton (3.2) dépend essentiellement de V_i .

Depuis plusieurs années, de multiples tentatives pour décrire V_i de façon plus réaliste, ont conduit la recherche vers plusieurs modèles de dynamiques moléculaires que l'on peut classer en deux catégories : les modèles classiques et les modèles ab-initio.

3.2 Dynamique moléculaire classique

Dans la dynamique moléculaire dite classique, la détermination du potentiel d'interaction V_i se fait de manière empirique, c'est à dire qu'il est ajusté à partir des valeurs expérimentales

ou bien de façon analytique à partir des calculs théoriques sans faire recours au calcul de la structure électronique des atomes.

Le point saillant de cette méthode reste le choix de la forme analytique que doit avoir le potentiel d'interaction. Généralement, on le représente par une somme de plusieurs termes dont chacun correspond à un phénomène physique que l'on souhaite reproduire. Les modèles de potentiels d'interaction les plus utilisés en dynamique moléculaire sont souvent des modèles dits à deux corps (ils ne font intervenir que la distance entre deux atomes), dont quelques formes analytiques sont données dans le tableau ci-dessous :

Lennard-Jones généralisé ($p > q$)	Buckingham (atomes à coeur mou)	B.K.S. (silicates et aluminophosphates)
$\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^p - \frac{p}{q} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^q \right)$	$A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} - C_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6$	$\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} - C_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6$

TABLE 3.1 – Les formes analytiques de quelques potentiels d'interaction classiques à deux corps les plus utilisés, dont les coefficients ε_{ij} , σ_{ij} , A_{ij} , B_{ij} et C_{ij} sont ajustés par rapport aux données expérimentales ou théoriques.

Dans le souci de décrire de façon plus réaliste le système à étudier, des potentiels à trois corps ont été développés. Ces potentiels encore plus complexes se basent sur l'interaction entre 3 atomes (i , j , et k), et font intervenir des paramètres tels que : l'angle \widehat{jjk} formé entre les 3 particules, l'étirement des liaisons entre 3 particules.

La dynamique moléculaire classique présente de gros avantages, notamment la possibilité de modéliser des systèmes composés de plusieurs atomes ($10^3 - 10^6$ atomes) avec un faible coût de calcul. Elle permet surtout d'utiliser des pas de temps assez grands, offrant la possibilité d'effectuer la dynamique sur une échelle de temps assez grande ($1\text{ ns} - 1\text{ }\mu\text{s}$). Cependant, elle donne une représentation moins détaillée du système, et peut s'avérer trop approximative dans la description des phénomènes faisant intervenir des variations importantes de la structure électronique des atomes, comme dans le cas des réactions chimiques. De plus, le fait que les potentiels utilisés sont souvent paramétrés à partir des données expérimentales qui ne sont pas toujours disponibles pour un grand nombre de composés, limite considérablement son champ d'applicabilité.

3.3 Dynamique moléculaire *ab-initio*

Dans la dynamique moléculaires *ab-initio*, les potentiels sont directement définis à partir des premiers principes de la mécanique quantique. Ce traitement quantique du système permet de prendre en compte explicitement la structure électronique des différents atomes du système.

Il existe plusieurs approches de dynamique moléculaire *ab-initio*, mais dans le cadre de cette thèse nous n'en parlerons que de deux, qui donnent une description de l'état fondamental du système durant la simulation : la dynamique de Born-Oppenheimer [44] et la dynamique de Car-Parrinello [45].

3.3.1 Dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer

Dans cette approche, la simulation s'effectue dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [20], celle-ci permet de calculer la structure électronique du système pour chaque configuration des noyaux à chaque pas de temps au cours de la dynamique. Comme mentionné dans le premier chapitre, l'approximation de Born-Oppenheimer permet d'écrire la fonction d'onde totale sous la forme :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

où $\phi(\mathbf{R})$ et $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ sont respectivement les fonctions d'onde décrivant le mouvement des noyaux et celui des électrons. On peut écrire l'Hamiltonien total du système sous la forme :

$$\hat{H}_{tot} = -\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \hat{H}_e \quad (3.4)$$

où

$$\hat{H}_e = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (3.5)$$

est l'Hamiltonien des électrons soumis au potentiel créé par les noyaux se trouvant dans une certaine configuration. Ainsi, la structure électronique peut être calculée par la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = E_e(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}), \quad (3.6)$$

où $E_e(\mathbf{R})$ est l'énergie totale des électrons dans le champ créé par les noyaux. Quant au mouvement des noyaux, il est représenté par l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + E_e(\mathbf{R}) \right) \phi(\mathbf{R}) = E_{tot}(\mathbf{R})\phi(\mathbf{R}), \quad (3.7)$$

où $E_{tot}(\mathbf{R})$ est l'énergie totale du système dans une certaine configuration atomique \mathbf{R} .

L'énorme différence de masse entre les noyaux et les électrons fait que les noyaux peuvent être traités comme des particules classiques. L'équation (3.7) devient tout simplement équivalent à l'équation du mouvement d'un système de noyaux classiques se déplaçant sur une surface d'énergie potentielle $V_{BO}(\mathbf{R})$ appelée *surface de Born-Oppenheimer* :

$$V_{BO}(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \quad (3.8)$$

La dynamique de Born-Oppenheimer consiste donc à effectuer à chaque pas de temps une dynamique classique des noyaux sur la surface de Born-Oppenheimer. Nous pouvons ainsi écrire le lagrangien classique de Born-Oppenheimer :

$$\mathcal{L}_{BO} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - V_{BO}(\mathbf{R}) \quad (3.9)$$

Les équations du mouvement sont établies à partir des équations de Lagrange telles que :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}_{BO}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}_{BO}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.10)$$

Ce qui conduit aux équations du mouvement :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I E_e(\mathbf{R}) \quad (3.11)$$

où

$$E_e(\mathbf{R}) = \langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle = \min_{\psi_0} \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle \quad (3.12)$$

A chaque pas de temps, les positions $\mathbf{R}(t)$ des noyaux étant connues, on peut évaluer l'énergie $E_e(\mathbf{R})$ puis calculer la force agissant sur chaque noyau I par le biais du théorème de Hellman-Feynman : $F(\mathbf{R}) = -\nabla_I E_e(\mathbf{R})$. Ceci permet alors d'intégrer les équations de mouvements (3.11) et de déterminer à un instant $t + \delta t$ les nouvelles positions $\mathbf{R}(t + \delta t)$ à l'aide des algorithmes de Verlet [46]. Il convient de souligner que l'énergie totale est en principe constante :

$$E_{cons} = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2(t) + E_e(\mathbf{R}) \quad (3.13)$$

La dynamique de Born-Oppenheimer a l'avantage de se dérouler exactement sur la surface de Born-Oppenheimer. Le fait que toute la dynamique ne soit dictée que par le mouvement des

noyaux permet de choisir des pas de temps relativement grand (de l'ordre de la femtosecond) que dans les autres dynamiques ab-initio. Cependant, son principal inconvénient est que la fonction d'onde électronique doit être minimisée à chaque pas de temps, ce qui est trop coûteux numériquement.

3.3.2 Dynamique moléculaire de Car-Parrinello

Dans la dynamique de Car-Parrinello, le problème de minimisation de la fonction d'onde à chaque pas de temps rencontré dans l'approche de Born-Oppenheimer est remplacé par une dynamique fictive des orbitales électroniques [45]. Ces dernières sont ainsi traitées comme des degrés de liberté classiques à travers le lagrangien de Car-Parrinello :

$$\mathcal{L}_{CP} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle - E_e[\{\phi_i, \mathbf{R}_I\}] + \sum_{i,j} A_{ij} (\langle \phi_i | S | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (3.14)$$

où le dernier terme a été introduit pour assurer l'orthonormalité des orbitales électroniques dont S en est la matrice de recouvrement. Elle est égale à la matrice unité dans le cas des pseudopotentiels à norme conservée, le terme μ représente une masse fictive relative aux degrés de liberté des orbitales. Les équations du mouvement sont obtenues à partir des équations de Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}_{CP}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (3.15)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\delta \mathcal{L}_{CP}}{\delta \dot{\phi}_i^*} \right) = \frac{\delta \mathcal{L}_{CP}}{\delta \phi_i^*} \quad (3.16)$$

Ce qui conduit aux équations du mouvement de Car-Parrinello :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_e[\{\phi_i, \mathbf{R}_I\}] + \sum_{ij} A_{ij} \langle \phi_i | \frac{\partial S}{\partial \mathbf{R}_I} | \phi_j \rangle \quad (3.17)$$

$$\mu_i \ddot{\phi}_i(t) = - \frac{\delta}{\delta \phi_i^*} E_e[\{\phi_i, \mathbf{R}_I\}] + \sum_j A_{ij} S \phi_j \quad (3.18)$$

Dans le Lagrangien de Car-Parrinello, les termes d'énergies cinétiques $\sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2$ et $\sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle$ sont respectivement proportionnels à la température des noyaux et à une certaine température fictive associée aux degrés de liberté électroniques. Dans le cas où la température des électrons tend vers zéro (électrons froids), le sous-système électronique est proche de son minimum d'énergie, c'est à dire proche de la surface de Born-Oppenheimer. Ainsi, la fonction

d'onde de l'état fondamental qui est optimisée pour la configuration initiale des noyaux restera proche de cet état durant son évolution dans le temps si la température des électrons restent suffisamment basse. En d'autres termes, le système évolue de façon *adiabatique*.

La dynamique de Car-Parrinello repose sur l'hypothèse selon laquelle les électrons doivent rester proches de la surface de Born-Oppenheimer. Dans la pratique, il est donc très important que l'échange de chaleur entre les ions et les degrés de liberté électroniques soit suffisamment faible durant la dynamique afin que les résultats obtenus soient physiquement acceptables. On peut montrer que la fréquence minimale du mouvement fictif des degrés de liberté électroniques peut s'exprimer en fonction de la masse fictive μ , et du gap E_g du système :

$$\omega_e^{\min} \propto \left(\frac{E_{gap}}{\mu} \right)^{1/2} \quad (3.19)$$

L'évolution adiabatique du système n'est assurée que si la fréquence ω_e^{\min} est supérieure à la fréquence maximale ω_n^{\max} de vibrations ioniques. Il convient de souligner que E_{gap} et ω_n^{\max} sont des quantités dictées par la physique du système. Ainsi, le seul paramètre permettant de contrôler l'adiabaticité est la masse fictive μ que l'on désigne souvent par *paramètre d'adiabaticité*. D'autre part, la fréquence maximale associée aux degrés de liberté électroniques s'écrit

$$\omega_e^{\max} \propto \left(\frac{E_{cut}}{\mu} \right)^{1/2} \implies \Delta t^{\max} \propto \left(\frac{\mu}{E_{cut}} \right)^{1/2} \quad (3.20)$$

On peut ainsi constater que le pas de temps maximum Δt^{\max} augmente avec la masse fictive μ , alors qu'en principe celle-ci ne doit pas être trop grande pour que l'adiabaticité du système soit assurée. Cependant les simulations doivent aussi être capable de couvrir des échelles de temps suffisamment longues, afin de pouvoir observer les phénomènes intéressants. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre μ et Δt .

3.4 Procédure de simulation Car-Parrinello

Dans la dynamique moléculaire de Car-Parrinello, le calcul des forces fait intervenir la DFT à travers l'énergie totale du système, et le théorème de Hellmann Feynman. C'est ainsi que toute la démarche que nous avons présentée dans le chapitre 1 sera largement utilisée, afin de résoudre les équations de mouvements et construire la trajectoire suivie par le système au cours du temps.

3.4.1 Calcul des forces

La résolution des équations du mouvement (3.17) passe nécessairement par le calcul des forces \mathbf{F}_I agissant sur les ions, ainsi que celui des forces \mathbf{F}_i agissant sur les degrés de li-

bertés électroniques. L'emploi des pseudopotentiels fait apparaître des termes non locaux dans l'expression de l'énergie totale du système [voir les équations (1.63) et (1.66)]. Ces dits termes font intervenir des fonctions localisées dans la région du coeur (β_I), qui dépendent des positions ioniques. Dans le cadre des pseudopotentiels de Vanderbilt, hormis les termes non locaux, il s'ajoute une contrainte d'orthonormalisation généralisée faisant apparaître la matrice de recouvrement S [37] dans les équations du mouvement (3.17). Tout comme les fonctions d'augmentation, la matrice S dépend des positions ioniques. Il convient de rappeler que S est égale à la matrice unité dans le cas de pseudopotentiels à norme conservée. La force \mathbf{F}_I exercée sur l'ion I , situé à la position \mathbf{R}_I s'écrit :

$$\mathbf{F}_I(t) = M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_e[\{\phi_i, \mathbf{R}_I\}] + \sum_{ij} A_{ij} \langle \phi_i | \frac{\partial S}{\partial \mathbf{R}_I} | \phi_j \rangle, \quad (3.21)$$

$$\text{où } S = I + \sum_{nm,I} q_{nm}^I |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I|.$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation (3.21) peut être calculé en tenant compte du fait que la densité électronique dépend aussi des positions ioniques \mathbf{R}_I , à travers les fonctions d'augmentation Q_{nm}^I et les fonctions localisées β^I . Dans le but de rendre moins lourd le développement de certains termes dans l'application du théorème de Hellmann-Feynman, on peut poser :

$$\omega_{nm}^I = \sum_{ij} A_{ij} \langle \phi_j | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \phi_i \rangle, \quad (3.22)$$

$$\tau_{nm}^I = \sum_i \langle \phi_i | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \phi_i \rangle \quad (3.23)$$

dont les dérivées par rapport aux positions ioniques donnent :

$$\frac{\partial \omega_{nm}^I}{\partial \mathbf{R}_I} = \sum_{ij} A_{ij} \left[\left\langle \phi_j \left| \frac{\partial \beta_n^I}{\partial \mathbf{R}_I} \right. \right\rangle \langle \beta_m^I | \phi_i \rangle + \langle \phi_j | \beta_n^I \rangle \left\langle \frac{\partial \beta_m^I}{\partial \mathbf{R}_I} \left| \phi_i \right. \right\rangle \right] \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial \tau_{nm}^I}{\partial \mathbf{R}_I} = \sum_i \left[\left\langle \phi_i \left| \frac{\partial \beta_n^I}{\partial \mathbf{R}_I} \right. \right\rangle \langle \beta_m^I | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \beta_n^I \rangle \left\langle \frac{\partial \beta_m^I}{\partial \mathbf{R}_I} \left| \phi_i \right. \right\rangle \right], \quad (3.25)$$

la dérivé de la densité peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial n(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} = \sum_{nm} \left[Q_{nm}^I(\mathbf{r}) \frac{\partial \tau_{nm}^I}{\partial \mathbf{R}_I} + \frac{\partial Q_{nm}^I(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} \tau_{nm}^I \right]. \quad (3.26)$$

C'est ainsi que la force \mathbf{F}_I s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_I = & - \frac{dE_{nn}}{d\mathbf{R}_I} - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{v_{ion}^{loc}(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}_I} - \int d\mathbf{r} v_{eff}^{pp} \sum_{nm} \frac{\partial Q_{nm}^I(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} \tau_{nm}^I \\ & - \sum_{nm} D_{nm}^I \frac{\partial \tau_{nm}^I}{\partial \mathbf{R}_I} + \sum_{nm} q_{nm} \frac{\partial \omega_{nm}^I}{\partial \mathbf{R}_I} \end{aligned} \quad (3.27)$$

3.4.2 Algorithme de Verlet

Comme mentionné au début de ce chapitre, il est question ici de déterminer la trajectoire d'un système composé de plusieurs particules. Cela signifie que si à un temps t , on connaît la position $\mathbf{R}_i(t)$ et la vitesse $\mathbf{v}_i(t)$ d'une particule i de ce système, on est capable à un temps ultérieur $t + \delta t$ de donner la position $\mathbf{R}_i(t + \delta t)$ et la vitesse $\mathbf{v}_i(t + \delta t)$ de cette particule (δt est suffisamment petit). A cet effet, on utilise l'algorithme proposé en 1967 par Verlet [46]. Il est basé sur un développement de Taylor à l'ordre 2 des variables dynamiques du système :

$$\mathbf{R}_i(t + \delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{R}}_i(t) \quad (3.28)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\ddot{\mathbf{R}}_i(t) + \ddot{\mathbf{R}}_i(t + \delta t)}{2} \delta t \quad (3.29)$$

Dans le cas d'un système physique composé d'ions de masses M_I , occupant des positions $\mathbf{R}_I(t)$, ayant des vitesses $\mathbf{v}_I(t)$, l'évolution de la trajectoire s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_I(t + \delta t) &= \mathbf{R}_I(t) + \mathbf{v}_I(t)\delta t + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{R}}_I(t) \\ &= \mathbf{R}_I(t) + \mathbf{v}_I(t)\delta t + \frac{\mathbf{F}_I(t)}{M_I} \frac{\delta t^2}{2} \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_I(t + \delta t) &= \mathbf{v}_I(t) + \frac{\ddot{\mathbf{R}}_I(t) + \ddot{\mathbf{R}}_I(t + \delta t)}{2} \delta t \\ &= \mathbf{v}_I(t) + \frac{\mathbf{F}_I(t) + \mathbf{F}_I(t + \delta t)}{2M_I} \delta t \end{aligned} \quad (3.31)$$

Il convient de souligner que les équations (3.30) et (3.31) sont valables pour tous les modèles de dynamiques moléculaires que nous avons mentionnés plus haut. Cependant dans le cadre de la dynamique de Car-Parrinello, où les fonctions d'ondes mono-électroniques sont traitées comme des degrés de libertés classiques, il faudra donc ajouter l'équation qui prend

en compte leur évolution :

$$\begin{aligned}\phi_i(t + \delta t) &= \phi_i(t) + \dot{\phi}_i(t)\delta t + \frac{\delta t^2}{2}\ddot{\phi}_i(t) \\ &= \phi_i(t) + \dot{\phi}_i(t)\delta t + \frac{F_i}{\mu} \frac{\delta t^2}{2}\end{aligned}\tag{3.32}$$

$$\begin{aligned}\dot{\phi}_i(t + \delta t) &= \dot{\phi}_i(t) + \frac{\ddot{\phi}_i(t) + \ddot{\phi}_i(t + \delta t)}{2}\delta t \\ &= \dot{\phi}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \delta t)}{2\mu}\delta t\end{aligned}\tag{3.33}$$

où la force \mathbf{F}_i qui s'exerce sur l'orbitale électronique ϕ_i s'écrit :

$$\mathbf{F}_i(t) = \mu_i \ddot{\phi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \phi_i^*} E_e[\{\phi_i, \mathbf{R}_I\}] + \sum_j A_{ij} S \phi_j\tag{3.34}$$

3.4.3 Procédure de calcul

Il convient de souligner que la dynamique moléculaire de Car-Parrinello est une approximation à celle de Born-Oppenheimer qui est le modèle idéal. Dans la pratique, il est très important que le système à étudier reste très proche de la surface de Born-Oppenheimer afin que cette approximation reste valable. La procédure de simulation Car-Parrinello est s'exécute comme suite :

- Le système à étudier est tout d'abord conduit sur la surface de Born-Oppenheimer en faisant une minimisation de la fonction d'onde électronique totale. Celle-ci se fait par l'application d'une force de frottement sur les degrés de liberté électroniques (les fonctions d'onde mono-électroniques). Une telle procédure conduit le système dans un état d'équilibre électronique appelé : surface de Born-Oppenheimer.
- Ensuite on déplace légèrement les ions de leurs positions d'équilibre. Dans le code de calcul Quantum Espresso, cette étape se fait en imposant des déplacements aléatoires sur les positions des ions tout en maintenant la force de frottement sur les degrés de liberté électroniques afin que le système reste sur la surface de Born-Oppenheimer.
- Enfin, on effectue la dynamique des ions tout en maintenant les forces de frottements sur les degrés de libertés électroniques afin de garder le système sur la surface Born-Oppenheimer durant la simulation. Il est possible de maintenir la température des ions à une valeur souhaitée en en appliquant un thermostat sur le système ionique.

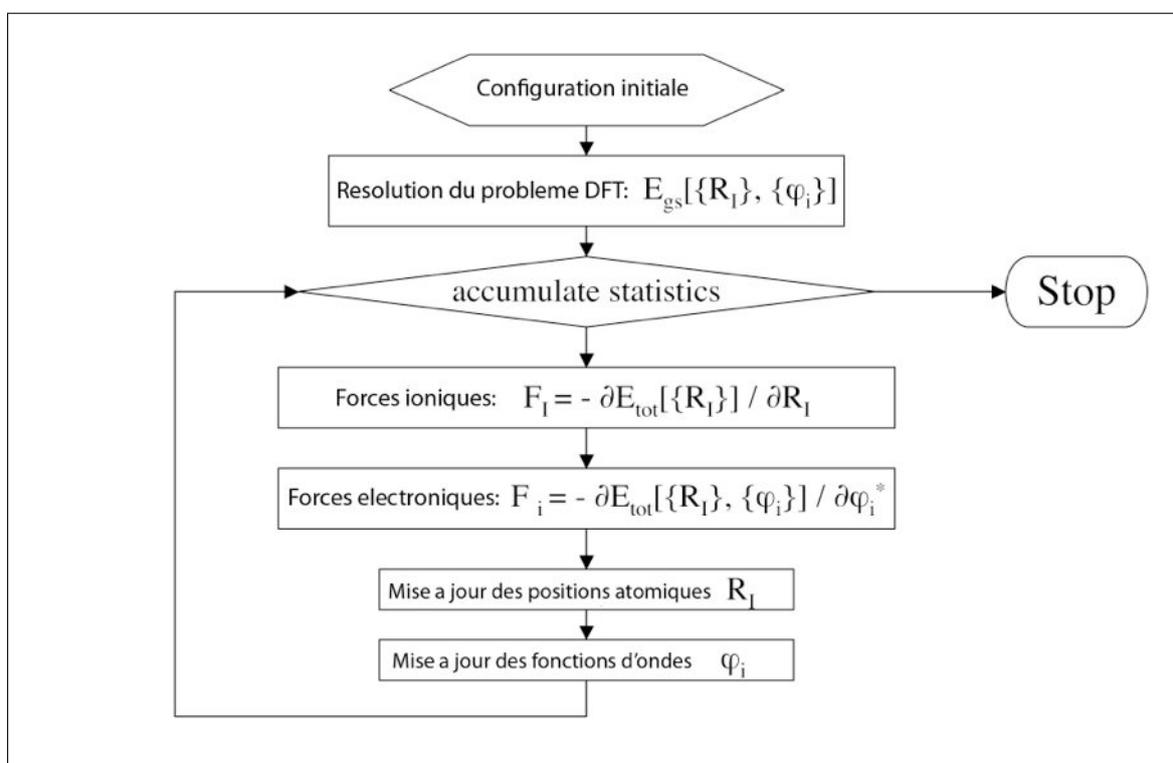


Figure 3.1 — Cette figure illustre la procédure de simulation Car-Parrinello. Le calcul de l'état fondamental est fait une seule fois, au début de la simulation (pour la configuration initiale). Une fois que la simulation est lancée, on l'arrête que lorsqu'on estime que la trajectoire obtenue est suffisante pour pouvoir observer des phénomènes intéressants (accumulates statistics).

Deuxième partie

Résultats et discussions

Chapitre 4.

Etude ab-initio du nanofil [010] de l'anatase photosensibilisé

4.1 Introduction

Ce chapitre est entièrement consacré à l'étude des propriétés électroniques et optiques du nanofil [010] de l'anatase photosensibilisé par le catéchol et l'alizarine. Dans cette étude, nous examinerons tout d'abord les différentes géométries d'adsorption de ces deux molécules sur les surfaces (001) et (101) du nanofil. Pour terminer, nous choisirons les structures géométriques les plus stables qui par la suite serviront d'échantillons théoriques à notre étude.

4.2 Modélisation du nanofil [010] de l'anatase

La stabilité du nanofil est étroitement liée aux surfaces mises en jeu dans sa conception. Pour cette raison, nous examinerons la stabilité des surfaces (101) et (001) de l'anatase (voir figure 4.4) nécessaires à la construction du nanofil de direction [010]. Nos résultats seront comparés avec ceux des travaux antérieurs réalisés dans le cadre du calcul des énergies de surfaces et ce afin de trouver la forme la plus stable que peut prendre le cristal d'anatase [1].

4.2.1 Paramètres de maille théorique de l'anatase

L'anatase se cristallise dans une maille tétragonale contenant 4 unités de TiO_2 (soit 12 atomes) [1]. La détermination des paramètres théoriques d'une telle maille tient compte de la méthode numérique utilisée. En ce qui nous concerne, les calculs ont été réalisés avec le code de calcul Quantum ESPRESSO [47] basé sur la DFT. Il convient de souligner que le code Quantum ESPRESSO utilise une base d'ondes planes dans l'approche pseudopotentielle, avec des conditions aux limites périodiques de la boîte de simulation. Ainsi, toutes les méthodes décrites dans le premier chapitre de ce document seront fortement sollicitées.

La première étape de la simulation consiste à déterminer la taille de la base d'ondes

planes à utiliser grâce à un test de convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes. Le résultat présenté sur la figure 4.1 nous montre une convergence de l'énergie de coupure à 30 Ry. Les paramètres de maille utilisés à cet effet proviennent des données expérimentales de la maille d'anatase ($a=b=3,782 \text{ \AA}$, et $c=9,502 \text{ \AA}$) [2].

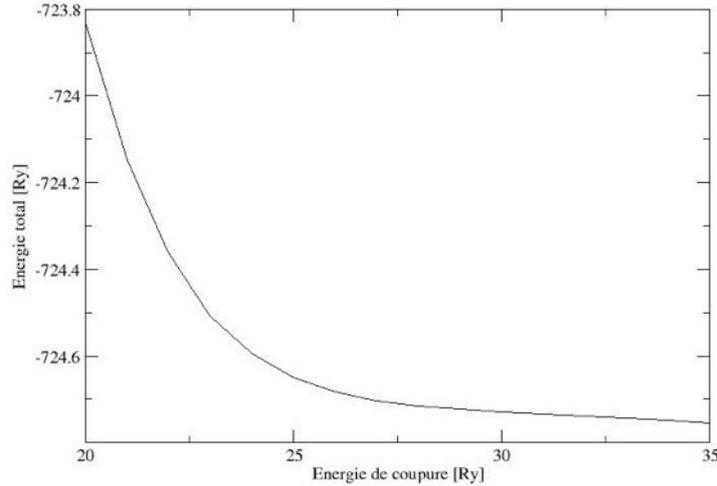


Figure 4.1 — La variation de l'énergie totale de la maille primitive (bulk) de l'anatase en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes. On peut effectivement constater que l'énergie totale du système varie très peu à partir de 30 Ry.

L'énergie de coupure étant fixée à 30 Ry, le deuxième test consiste à déterminer la grille de points \mathbf{k} nécessaires pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin. La convergence de l'énergie totale est trouvée avec une grille de $4 \times 4 \times 2$.

La troisième étape consiste à déterminer les paramètres de la maille théorique par un autre test de convergence de l'énergie totale, au cours duquel l'énergie de coupure et la grille de points \mathbf{k} sont fixées aux valeurs calculées lors des précédents tests. On représente sur un même graphe les courbes de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille $\{a\}$ pour des petites variations de c/a autour de la valeur expérimentale (la figure 4.2). Il convient de souligner que chaque courbe de la figure 4.2 correspond à une valeur de c/a . Le minimum de toutes ces courbes donne la valeur du paramètre $\{a\}$, tandis que la valeur de c/a correspondante permet de déterminer le paramètre $\{c\}$ connaissant $\{a\}$. Dans le cadre de nos calculs, ce minimum se situe au point $a=3,793 \text{ \AA}$ (voir la figure 4.2) correspondant à la courbe $c/a=2,547$ soit $c=9,662 \text{ \AA}$.

Il convient de souligner que la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée pour calculer ces paramètres de maille a été approchée par la GGA dans la paramétrisation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE). Les interactions noyaux-électrons ont été modélisées par les pseudopotentiels de type Vanderbilt només $X.pbe-van_ak.UPF$ (avec $X=Ti, O$), disponibles sur

le site internet de Quantum ESPRESSO [48]. Les configurations électroniques de valence prises en compte explicitement dans les calculs en faisant usage de ces pseudopotentiels sont respectivement $3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ et $2s^2 2p^6$ pour les atomes de titane (Ti) et de l'oxygène (O).

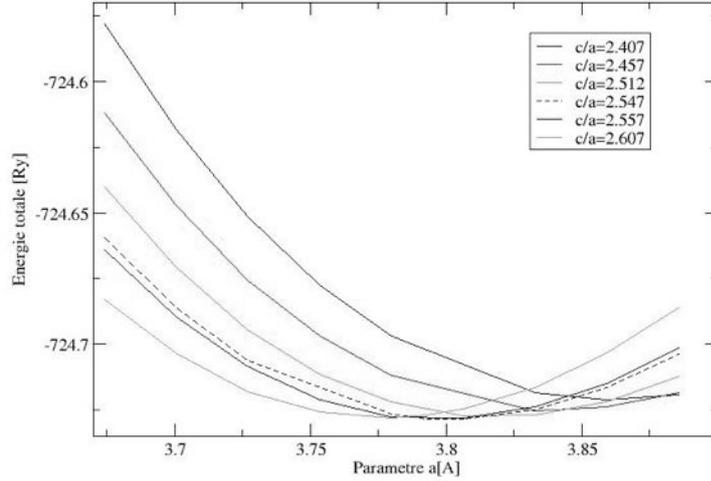


Figure 4.2 — Chaque courbe du graphe correspond à une valeur de c/a . Le minimum de toutes les courbes est porté par la courbe $c/a=2,547$ et se situe à $a=3,793$ Å.

Dans le tableau ci-dessous, nous comparons nos résultats à ceux des travaux expérimentaux et théoriques antérieurs.

	a (Å)	c (Å)
Ref. [2] :	3,782	9,502
Ref. [1] :	3,786(+0,10%)	9,737(+2,50%)
nos travaux :	3,793(+0,29%)	9,662(+1,68%)

TABLE 4.1 — Les paramètres de maille de nos travaux sont comparés avec ceux des résultats théoriques antérieurs [1] et expérimentaux [2].

La structure de bande de l'anatase représentée sur la figure 4.3b montre un gap d'environ 2,2 eV. Ce gap est logiquement inférieur à la valeur expérimentale qui est de 3,2 eV [49]. En effet, la fonctionnelle d'échange corrélation semi-locale (PBE) utilisée dans nos calculs sous-estime la largeur de la bande interdite. Ce défaut est dû au phénomène d'auto-interaction contenu dans la fonctionnelle de Hartree (voir la section 1.4).

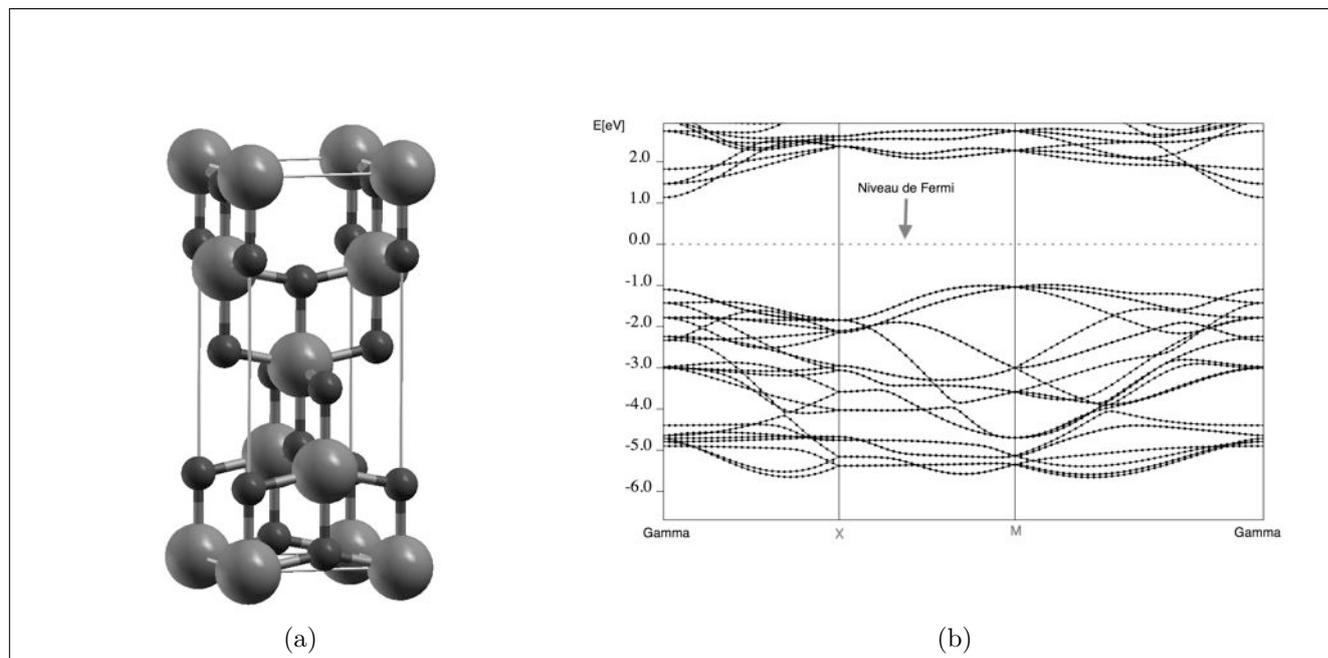


Figure 4.3 – La figure (a) représente la maille primitive (bulk) du cristal de l'anatase (TiO₂), dans laquelle les atomes rouges sont des oxygènes, tandis que les bleus sont des titanes. La figure (b) représente la structure de bandes du cristal de l'anatase.

4.2.2 Modélisation des surfaces (001) et (101) de l'anatase

La brisure de symétrie dans une direction de l'espace impose l'utilisation de la technique de la supercellule afin de conserver la périodicité du système dans toutes les directions. Nous utilisons des cellules tétraogonales de dimensions $a=b=3,793 \text{ \AA}$, $c=16,3614 \text{ \AA}$ et orthorhombique de dimensions $a=10,1242 \text{ \AA}$, $b=3,793 \text{ \AA}$, et $c=14,1378 \text{ \AA}$, respectivement pour les surfaces (001) et (101). Un espace d'au moins 7 \AA est maintenu entre les images périodiques de façon à éviter qu'elles ne s'interagissent. Les calculs de relaxation sont effectués avec une grille $4 \times 4 \times 1$ et $2 \times 4 \times 1$ de points \mathbf{k} , respectivement pour les surfaces (001) et (101). Les interactions noyaux-électrons sont modélisées par les mêmes pseudopotentiels utilisés lors de la détermination des paramètres de maille. Les orbitales de Kohn-Sham et la densité électronique sont respectivement représentées par une base d'ondes planes d'énergies de coupure de 30 Ry et 300 Ry, avec la même fonctionnelle d'échange-corrélation PBE que précédemment. Les atomes des deux surfaces sont tous relaxés jusqu'à l'équilibre des forces. Les supercellules utilisées contiennent 12 et 36 atomes, respectivement pour les surfaces (001) et (101).

Après la relaxation, l'énergie par unité de surface peut se calculer à partir de la formule suivante

$$E_{surf} = \frac{1}{2A} \left(E_{sc} - \frac{N_{sc}}{N_{bulk}} E_{bulk} \right) \quad (4.1)$$

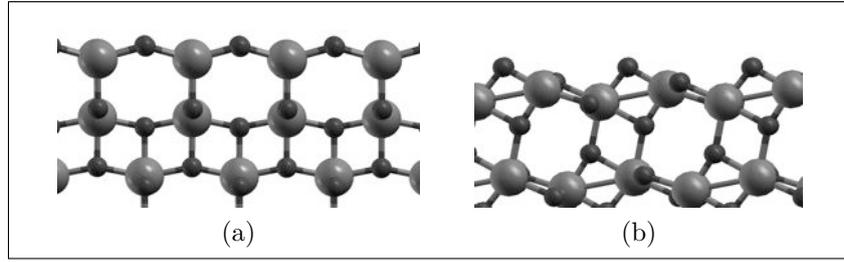


Figure 4.4 – Les figures (a) et (b) représentent respectivement les surfaces relaxées (001) et (101) de l'anatase.

où E_{sc} , E_{bulk} et A sont respectivement l'énergie totale de N_{sc} unités de TiO_2 contenues dans la supercellule, l'énergie totale de N_{bulk} unités de TiO_2 contenues dans la maille primitive du cristal d'anatase et l'aire de la surface considérée.

En utilisant cette dernière équation, on trouve les énergies par unité de surface de 1,02 J/m^2 et 0,43 J/m^2 pour les surfaces (001) et (101) respectivement. Ces résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous et comparés à ceux des travaux antérieurs [1].

Surfaces	$N_{couches}$	N_{atomes}	E_{surf} (J/m^2)
(001) [1] :	4	12	0,98
(101) [1] :	6	36	0,49
(001) de nos travaux :	4	12	1,02
(101) de nos travaux :	6	36	0,43

TABLE 4.2 – Les énergies par unité de surface (001) et (101). $N_{couches}$ est le nombre de couches de titane (Ti) contenues dans une surface tandis que N_{atomes} est le nombre total d'atomes qu'elle contient. Elles sont comparées avec les énergies calculées dans les travaux de Michele Lazzeri et al [1].

L'analyse des énergies de surfaces montre que la surface (101) est la plus stable car son énergie est plus basse [1]. Cependant, la surface la moins stable (001), c'est à dire la plus réactive des deux est aussi très importante car elle adsorberait mieux les pigments que la surface (101). L'emploi de ces deux surfaces est de bonne augure pour une utilisation optimale du nanofil, associant ainsi la stabilité et la réactivité.

On peut alors construire le nanofil dans la direction perpendiculaire aux surfaces (001) et (101), c'est à dire la direction [010]. A cet effet, nous utilisons une supercellule orthorhombique de dimensions $a=20,11 \text{ \AA}$, $b=19,50 \text{ \AA}$, et $c=13,48 \text{ \AA}$. Des espaces d'au moins 7 \AA dans les directions (ox) et (oy) ont été nécessaires entre les images périodiques du nanofil afin d'éviter qu'elles ne s'interagissent. Ainsi, le nanofil ne croît que dans la direction (oz) et contient 32 TiO_2 par supercellule (soit 96 atomes). Tous les atomes du nanofil ont été relaxés jusqu'à l'équilibre des forces.

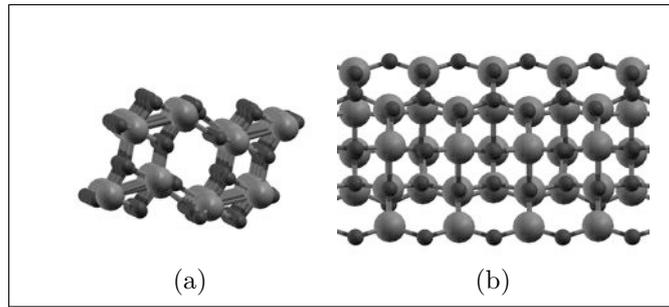


Figure 4.5 — La figure (a) montre la coupe transversale du nanofil [010] d'anatase relaxé tandis que (b) montre sa coupe longitudinale, vue de la surface (101).

4.3 Spectre optique d'absorption du nanofil de l'anatase

Les propriétés optiques du nanofil d'anatase sont étudiées à l'aide de la TDDFT dans le régime linéaire avec l'approximation dipolaire. La méthode adoptée à cet effet est basée sur la résolution des équations de la TDDFT dans la formulation de la matrice densité (équation de Liouville) en utilisant l'algorithme de *bi-orthogonalisation de Lanczos* [50, 51].

Le schéma de Lanczos permet de calculer de manière itérative la réponse du dipôle à la perturbation électromagnétique pour une large gamme de fréquences. 2500 itérations de Lanczos ont été nécessaires pour le calcul de chaque polarisabilité suivant chaque direction de l'espace ($\alpha_{xx}(\omega)$, $\alpha_{yy}(\omega)$, et $\alpha_{zz}(\omega)$). Le programme correspondant s'appelle *turbo-lanczos* [50] et fait partie intégrante du code de calcul Quantum Espresso [47]. Nous utilisons un seul point \mathbf{k} (le point Γ) pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin ainsi que les énergies de coupure de 30 Ry et 300 Ry respectivement pour les fonctions d'onde et la densité électronique. Les mêmes fonctionnelles d'échange-corrélation de la DFT sont utilisées dans l'approximation adiabatique d'échange-corrélation (AXCA).

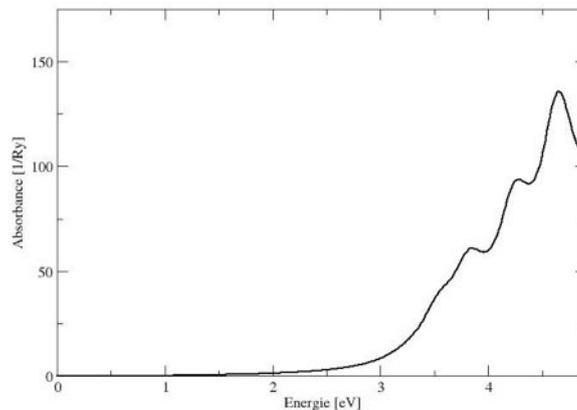


Figure 4.6 — Le spectre optique d'absorption du nanofil de l'anatase (TiO_2).

L'anatase étant un semiconducteur à large bande interdite dont la valeur expérimentale est de 3,2 eV, il n'absorbe donc pas les photons d'énergies inférieures à cette valeur. Il est transparent dans le visible et n'absorbe que les photons appartenant au domaine de l'UV. Cependant, le spectre théorique présenté sur la figure 4.6 montre un début d'activité optique dans le visible à partir de 3 eV. Ce résultat contradictoire par rapport à l'expérience vient de la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE (semi-locales) utilisée. En effet, le phénomène d'auto-interaction persistant dans ce type de fonctionnelles sous-estime la largeur de la bande interdite, ce qui conduit à un décalage global du spectre vers le rouge par rapport au spectre expérimental.

4.4 Structures d'équilibre du catéchol et de l'alizarine

Dans le but d'utiliser des pigments ayant une abondance naturelle et une facilité de synthèse en vue d'une perspective de réduction du coût des matériaux nécessaires à la fabrication d'une DSSC, nous avons porté notre attention sur des pigments purs organiques qui ne contiennent aucun métal de transition. A cet effet, nous nous sommes concentrés essentiellement sur deux pigments : le catéchol et l'alizarine.

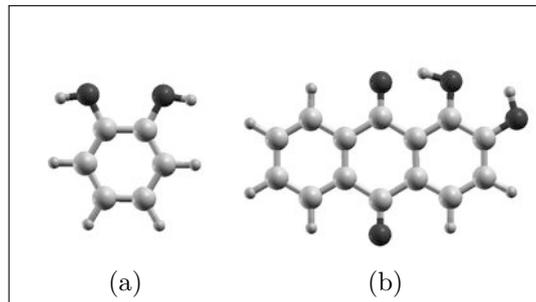


Figure 4.7 — (a) et (b) sont respectivement les molécules du catéchol (C₆H₆O₂) et d'alizarine (C₁₄H₈O₄) à l'équilibre. Les atomes de couleur bleu sont des hydrogènes, les oxygènes en rouge tandis que les carbones sont en jaune.

Pour ces deux molécules, nous calculons les structures d'équilibre avec le code Quantum ESPRESSO. Les dimensions des supercellules, les énergies de coupure des ondes planes et de la densité, ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisées sont les mêmes que dans le cas du nanofil. Les interactions électrons-noyaux sont modélisées par les pseudopotentiels de type Vanderbilt només *X.pbe-van_ak.UPF* (avec $X=O, C$ et H) disponibles sur le site internet de Quantum ESPRESSO [48]. La configuration électronique de valence prise en compte explicitement dans les calculs est la même que celle du paragraphe 4.2.1 pour l'atome de l'oxygène (O) tandis que celles des atomes du carbone (C) et d'hydrogène (H) sont respectivement $2s^2 2p^2$ et $1s^1$. La zone de Brillouin est échantillonnée avec un seul point \mathbf{k} (le point Γ). Les deux molécules sont relaxées tour à tour jusqu'à l'équilibre, c'est à dire jusqu'à ce que les forces agissant sur les atomes soient proches de zéro.

4.5 Spectres optiques d'absorption du catéchol et de l'alizarine

Les spectres optiques d'absorption du catéchol et de l'alizarine sont également calculés avec la TDDFT dans la formulation de la matrice densité avec l'algorithme de *bi-orthogonalisation de Lanczos*. Il convient de noter que les spectres optiques de ces deux molécules sont calculés dans les mêmes conditions que pour le nanofil.

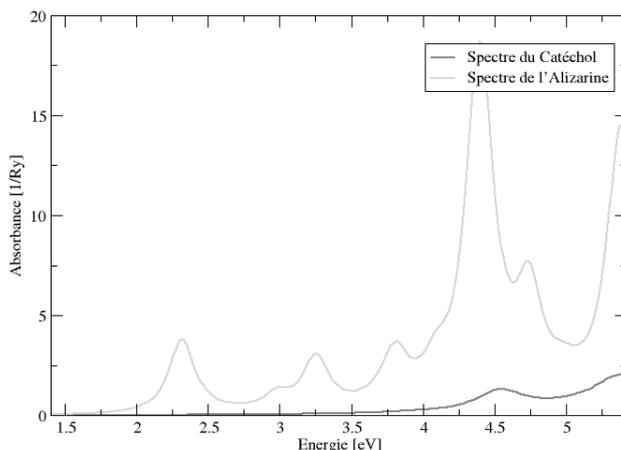


Figure 4.8 — Les spectres optiques d'absorption en phase gazeuse du catéchol en rouge et de l'alizarine en vert.

Les molécules du catéchol et de l'alizarine possèdent chacune un système de liaisons π délocalisées mais avec des propriétés optiques très différentes. Expérimentalement, il est connu que la molécule du catéchol n'absorbe pas dans la gamme optique du visible. Sa bande d'absorption la plus basse en énergie se situe dans le proche UV vers 275 nm, soit environ 4.51 eV [14], en parfait accord avec nos résultats (voir la figure 4.8). Contrairement au catéchol, l'alizarine possède une activité optique dans le visible. Sa plus faible énergie d'absorption expérimentale se situe dans le visible vers 430 nm, soit environ 2.88 eV [52]. Nos calculs confirment cette activité optique dans le visible. Cependant, sa bande d'absorption la plus faible en énergie se situe vers 540 nm soit environ 2.30 eV [53] (voir la figure 4.8). Ce décalage vers le rouge du spectre de l'alizarine par rapport à l'expérimental est dû à l'utilisation des fonctionnelles d'échange-corrélation semi-locales PBE. En effet, le phénomène d'auto-interaction persistant dans la fonctionnelle de Hartree tend à sous-estimer le gap, conduisant à un décalage global du spectre vers le rouge. Il convient de noter que cet effet augmente au fur et à mesure que la taille de la molécule augmente, justifiant ainsi le bon accord du spectre du catéchol par rapport à l'expérimental que celui de l'alizarine.

4.6 Géométries d'équilibre et énergies d'adsorption

L'adsorption du catéchol et de l'alizarine sur le nanofil d'anatase est rendue possible grâce à l'interaction entre les groupements hydroxyles avec des orbitales 3d vacantes d'ions Ti^{4+} situés à la surface du nanofil [54]. Pour ce genre de molécules possédant deux groupements hydroxyles, plusieurs configurations sont possibles lors de l'adsorption sur le nanofil :

- L'adsorption bidentate sur deux ions Ti^{4+} avec double déprotonations : la molécule se débarrasse de ses deux hydrogènes des groupements hydroxyles et s'attache avec ses oxygènes restant sur deux sites d'ions Ti^{4+} . Les deux atomes d'hydrogène libérés se fixent sur deux sites d'ions O^{2-} du nanofil.
- L'adsorption bidentate sur un ion Ti^{4+} avec double déprotonations : la molécule se débarrasse de ses deux hydrogènes de groupements hydroxyles et s'attache avec ses deux oxygènes sur un seul site de l'ion Ti^{4+} . Les deux atomes d'hydrogène libérés se fixent sur deux sites d'ions O^{2-} du nanofil.
- L'adsorption monodentate sur un ion Ti^{4+} avec simple déprotonation : la molécule se débarrasse d'un hydrogène d'un des groupements hydroxyles et s'attache avec son oxygène sur un site de l'ion Ti^{4+} . L'atome d'hydrogène libéré se fixe sur un site de l'ion O^{2-} du nanofil.

En explorant tous ces cas possibles d'adsorption sur les surfaces du nanofil, on obtient plusieurs configurations géométriques. La procédure d'adsorption se fait en 3 étapes dont la première consiste à placer la molécule du pigment dans la même supercellule que le nanofil préalablement relaxé où elle est fixée sur ce dernier dans la position que l'on souhaite l'adsorber. Dans la deuxième étape, on relaxe la molécule du pigment tout en maintenant fixe le nanofil. Dans la troisième étape, on relaxe l'ensemble de la structure (molécule+nanofil) avec les hydrogènes des groupements hydroxyles de la molécule du pigment placés dans leurs positions d'adsorption sur le nanofil.

Une fois que l'adsorption est réalisée, on peut alors calculer l'énergie correspondante. Celle-ci (l'énergie d'adsorption) est donnée par la formule :

$$E_{ads} = E_{fil} + E_{mol} - E_{fil+mol} \quad (4.2)$$

où E_{fil} , E_{mol} et $E_{fil+mol}$ sont respectivement l'énergie totale du nanofil isolé, l'énergie totale de la molécule isolée et l'énergie totale de l'ensemble nanofil+molécule.

Il convient de souligner que selon la convention que nous avons considérée pour E_{ads} , l'énergie d'adsorption doit toujours être supérieure à zéro pour que la réaction d'adsorption soit favorable. Plus cette énergie est grande, plus la structure est stable.

4.6.1 Adsorption du catéchol sur le nanofil de l'anatase

Pour réaliser l'adsorption de la molécule du catéchol sur le nanofil d'anatase, nous faisons recours à la supercellule utilisée dans la section précédente. Un espace d'au moins 7 Å est respecté entre les images périodiques du système, afin d'éviter qu'elles ne s'interagissent. Nous utilisons un seul point \mathbf{k} (le point *gamma*) pour échantillonner la zone de Brillouin. La fonctionnelle d'échange-corrélation, la base d'ondes planes et les pseudopotentiels utilisés sont les mêmes que dans la section précédente. Plusieurs géométries d'adsorption du catéchol sur les surfaces du nanofil sont ainsi examinées.

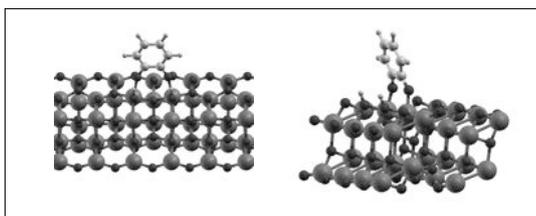


Figure 4.9 — Adsorption bidentate du catéchol sur la face (101) du nanofil de TiO_2 avec une double déprotonation.

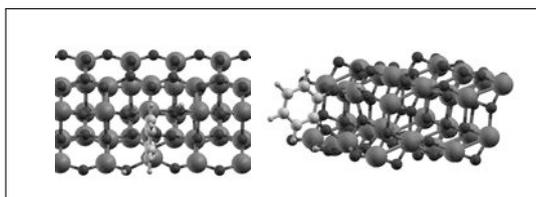


Figure 4.10 — Adsorption bidentate du catéchol sur la face (001) du nanofil de TiO_2 avec une double déprotonation.

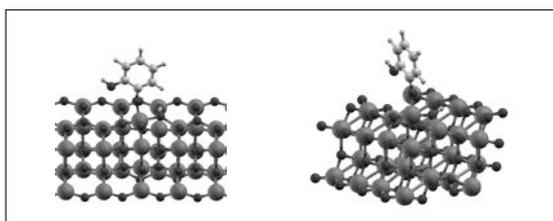


Figure 4.11 — Adsorption monodentate du catéchol sur la face (101) du nanofil de TiO_2 avec une simple déprotonation.

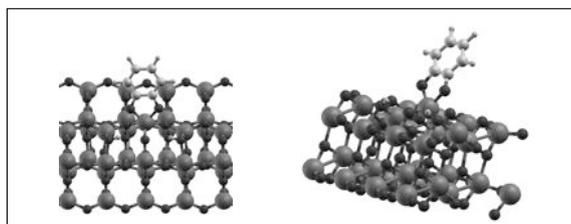


Figure 4.12 — Adsorption bidentate du catéchol sur la face (101) du nanofil de TiO_2 avec une double déprotonation.

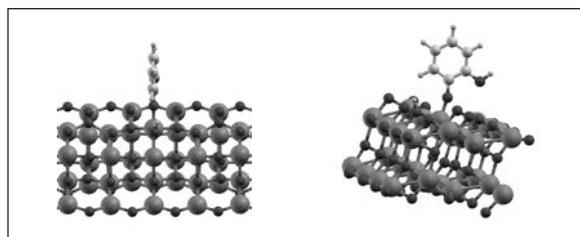


Figure 4.13 – Adsorption monodentate du catéchol sur la face (101) du nanofil de TiO_2 une avec simple déprotonation.

Les valeurs des énergies d'adsorption des différentes géométries d'équilibre sont regroupées dans le tableau ci-dessous. On peut bien voir à travers celui-ci que la structure la plus stable est celle de la figure 4.10 car son énergie d'adsorption est la plus élevée tandis que la moins stable est celle de la figure 4.13 avec la plus faible énergie d'adsorption. La structure de la figure 4.12 n'est pas probable car son énergie d'adsorption est inférieure à zéro.

Structure	$E_{fil+catéchol}$	E_{fil}	$E_{catéchol}$	E_{ads}
Figure 4.9	-80768.1758464	-78869.7872748	-1897.7278774	0.661
Figure 4.10	-80768.2461512	-78869.7872748	-1897.7278774	0.730
Figure 4.11	-80768.1656496	-78869.7872748	-1897.7278774	0.650
Figure 4.12	-80767.3058336	-78869.7872748	-1897.7278774	-0.210
Figure 4.13	-80767.9100825	-78869.7872748	-1897.7278774	0.395

TABLE 4.3 – Le tableau des valeurs des énergies d'adsorption (E_{ads}) du catéchol sur le nanofil de l'anatase. L'énergie d'adsorption est positive selon la convention que nous avons considéré (voir l'équation 4.2), elle augmente avec la stabilité de la structure. La structure de la figure 4.12 n'est pas favorable car son énergie d'adsorption est négative. Toutes les valeurs présentées dans ce tableau sont en électronvolt (eV).

4.6.2 Adsorption de l'alizarine sur le nanofil de l'anatase

Concernant la molécule de l'alizarine, nous utilisons la même supercellule que dans le cas de l'adsorption du catéchol avec un espace d'au moins 5\AA entre les images périodiques afin d'éviter qu'elles ne s'interagissent. Les paramètres employés dans les calculs sont les mêmes que dans le cas de l'adsorption du catéchol. Deux géométries d'adsorption de l'alizarine sur le nanofil sont examinées dont les énergies sont regroupées dans le tableau 4.4.

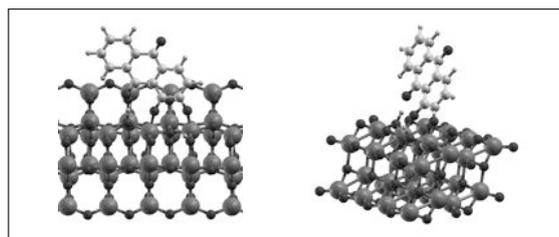


Figure 4.14 – Adsorption bidentate de l'alizarine sur la face (101) du nanofil de TiO_2 avec une double déprotonation.

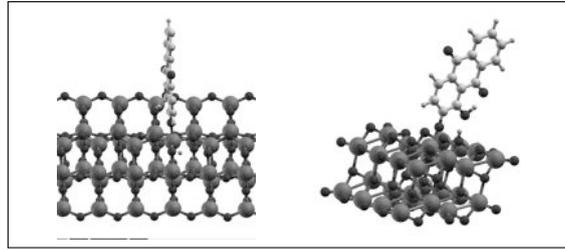


Figure 4.15 – Adsorption monodentate de l'alizarine sur la face (101) du nanofil de TiO_2 avec une simple déprotonation.

Structure	$E_{\text{fil+alizarine}}$	E_{fil}	$E_{\text{alizarine}}$	E_{ads}
Figure 4.14	-82911.3341230	-78869.7872748	-4041.4362609	0.11
Figure 4.15	-82911.2924893	-78869.7872748	-4041.4362609	0.07

TABLE 4.4 – Les valeurs des énergies d'adsorption de l'alizarine sur le nanofil de l'anatase. La structure de la figure 4.14 est plus stable que celle de la figure 4.15 car elle a la plus grande énergie d'adsorption. Toutes les valeurs présentées dans ce tableau sont en électronvolt (eV).

L'analyse de ce tableau montre que la structure la plus stable est celle qui est donnée par la figure 4.14 car elle a la plus grande énergie d'adsorption, tandis que la moins stable est celle de la figure 4.15, avec la plus faible énergie d'adsorption. Il est évident qu'une molécule telle que l'alizarine ne peut être plus stable que lorsqu'elle se tient sur ses deux oxygènes des groupements hydroxyles.

4.7 Effets du pigment sur le nanofil de l'anatase

Les propriétés électroniques et optiques du nanofil de l'anatase (TiO_2) sont profondément modifiées par l'adsorption du pigment. Ces modifications sont très cruciales pour une application photovoltaïque, car l'anatase est transparent pour les photons de la gamme optique du visible à cause de la large bande interdite ($E_{\text{gap}}=3.2$ eV). En adsorbant le pigment, celui-ci peut devenir sensible aux photons de la gamme optique du visible : on dit qu'il est *photosensibilisé*. Les transitions électroniques dans cette gamme deviennent alors possibles pour un tel système.

4.7.1 Types de transitions électroniques entre le pigment et le nanofil

Pour un semiconducteur à large bande interdite tel que l'anatase, la photosensibilisation génère deux types de transitions électroniques capables d'emmener un électron de l'état fondamental à la bande de conduction :

- La transition indirecte, c'est le cas où un électron du pigment passe de l'état fondamental de celui-ci à la bande de conduction du nanofil, via son état excité (voir la figure 4.16).
- La transition directe, c'est le cas où un électron du pigment passe directement de l'état fondamental de celui-ci à la bande de conduction du nanofil, sans passer par son état

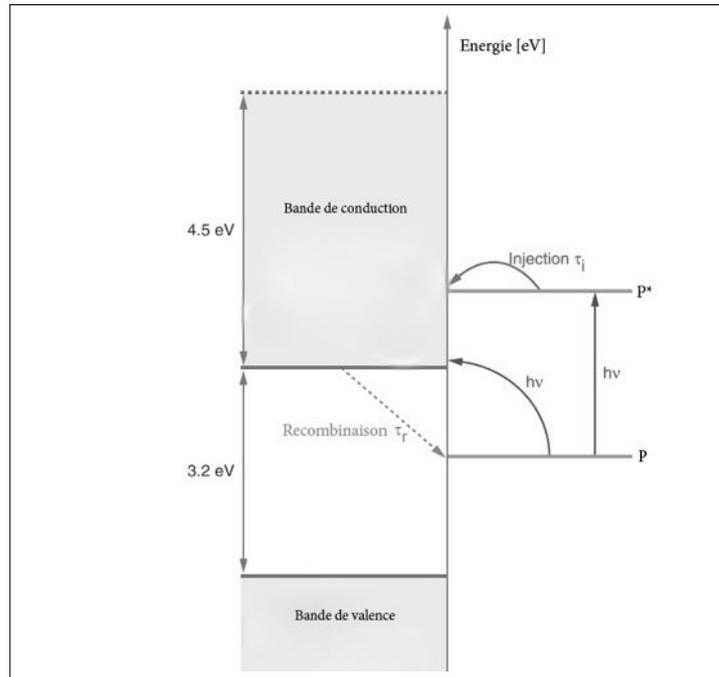


Figure 4.16 — Les différents types de transitions électroniques dans un système photosensibilisé du nanofil de l'anatase. La transition indirecte fait transiter l'électron de l'état fondamental (P) à l'état excité (P*) du pigment avant de s'injecter dans la bande de conduction du nanofil. La transition directe fait transiter l'électron de l'état fondamental (P) à la bande de conduction du nanofil, sans passer par l'état excité (P*) du pigment.

excité (voir la figure 4.16).

4.7.2 Propriétés électroniques du nanofil photosensibilisé

La maîtrise des propriétés électroniques du système résultant de l'adsorption du pigment sur le nanofil est indispensable pour une conversion photovoltaïque optimale. Il convient de rappeler que pour qu'un système nanofil+pigment soit photosensible dans la gamme optique du visible, deux conditions sont nécessaires :

- L'orbitale HOMO du pigment doit se loger dans la bande interdite du nanofil tandis que son orbitale LUMO doit être en résonance avec les états de conduction de ce dernier. Un tel alignement est obligatoire pour une application photovoltaïque.
- L'orbitale HOMO du système nanofil+pigment doit être localisée sur le pigment tandis que son LUMO doit être localisée sur le nanofil. Cette disposition est aussi obligatoire pour une application photovoltaïque.

Pour étudier les propriétés électroniques du nanofil [010] de l'anatase photosensibilisé, nous considérons les structures d'adsorption bidentate avec double déprotonation sur la surface (101) du nanofil de TiO_2 , respectivement pour les molécules du catéchol et de l'alizarine réalisées précédemment (les figures 4.9 et 4.14). Ces structures sont gardées dans les mêmes supercellules, avec les mêmes pseudopotentiels et la même fonctionnelle d'échange-corrélation que dans les cas précédents. Les énergies de coupure des ondes planes nécessaires pour les

orbitales de Kohn-Sham et la densité électronique ainsi que la grille de points \mathbf{k} nécessaires pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin sont aussi les mêmes que pour le calcul des énergies d'adsorption.

Sur les figures 4.17 et 4.18, on peut voir que les états HOMO et LUMO des deux systèmes obéissent bien aux conditions mentionnées plus haut. Cela confirme les fonctions de donneurs d'électrons du catéchol et de l'alizarine, ainsi que celle d'accepteur d'électrons du nanofil de l'anatase dans le processus de la photoadsorption. On peut aussi remarquer à travers les densités d'états projetées sur chacun des pigments et le nanofil (les figures 4.19a et 4.19b) que les HOMO du catéchol et de l'alizarine sont logés dans la bande interdite du nanofil d'anatase tandis que leurs LUMO se trouvent en résonance avec des états de la bande de conduction du nanofil.

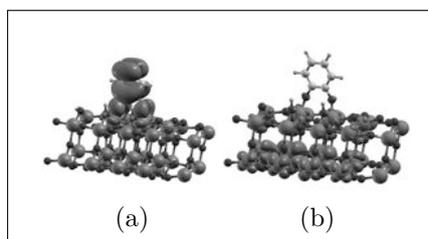


Figure 4.17 — La figure (a) représente le système catéchol+nanofil dont l'orbitale HOMO est localisée sur l'alizarine. Sur la figure (b), l'orbitale LUMO du même système est localisée sur le nanofil.

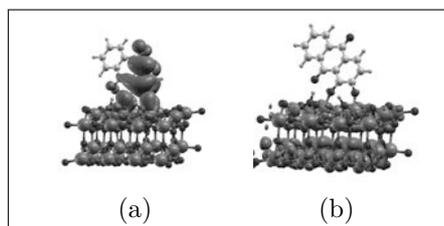


Figure 4.18 — La figure (a) représente le système alizarine+nanofil dont l'orbitale HOMO est localisée sur l'alizarine. Sur la figure (b), l'orbitale LUMO du même système est localisée sur le nanofil.

4.7.3 Propriétés optiques du nanofil photosensibilisé

Nous allons nous intéresser à présent aux propriétés optiques des structures représentées dans les figures 4.9 et 4.14, dont les propriétés électroniques obéissent aux conditions nécessaires pour une application photovoltaïque.

Les spectres optiques des deux structures sont toujours calculés avec le programme *turbo-lanczos*, en utilisant un total de 2500 itérations. L'échantillonnage de la zone de Brillouin est toujours effectué avec le point Γ . Les énergies de coupure des ondes planes, les fonctionnelles d'échange-corrélation et les pseudopotentiels utilisés sont les mêmes que précédemment.

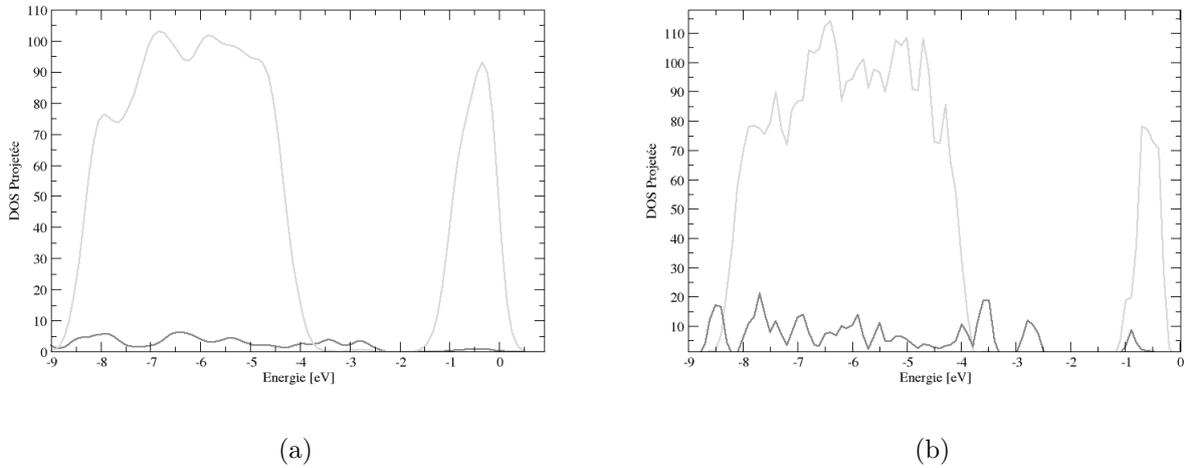


Figure 4.19 — Sur les figures (a) et (b), les courbes rouges représentent les densités d'états projetées respectivement sur la molécule du catéchol et celle de l'alizarine tandis que les courbes vertes représentent les densités d'états projetées sur le nanofil. Sur les deux figures, les états HOMO des deux molécules sont logés dans le gap du nanofil tandis que leurs LUMO sont en résonance avec les états de conduction du nanofil.

L'adsorption du catéchol sur le nanofil de l'anatase provoque un déplacement du spectre optique d'absorption dans la gamme optique du visible (voir la figure 4.20a). Cela est sans doute dû au fort couplage entre les orbitales π du catéchol et les orbitales d du titane, impliquant une transition électronique directe de l'état π à la bande de conduction du nanofil de l'anatase. Cette conclusion avait déjà été faite dans le cadre de la photosensibilisation de la surface (101) de l'anatase par le catéchol [54]. En effet, après l'adsorption du catéchol sur le nanofil, l'orbitale excitée π^* de cette dernière reste toujours très haute, rendant impossible une transition électronique indirecte par des photons de la gamme du visible. Par conséquent, ce changement d'activité optique est donc visiblement dû à une transition électronique directe. Ce type de transition est caractérisé par une faible amplitude d'absorption dans la mesure où l'état fondamental et l'état excité se trouvent dans deux phases différentes.

La photosensibilisation du nanofil de l'anatase par l'alizarine améliore mieux les propriétés optiques de celui-ci que le catéchol (voir la figure 4.20b). En effet, la molécule d'alizarine isolée présente déjà une activité optique dans le visible. Son adsorption sur l'anatase favorise les transitions électroniques directe et indirecte, augmentant par la même occasion la probabilité de transition électronique. Cette double possibilité de transition se traduit par une augmentation de l'intensité de l'amplitude d'absorption et un déplacement plus prononcé du spectre vers le visible que dans le cas du catéchol.

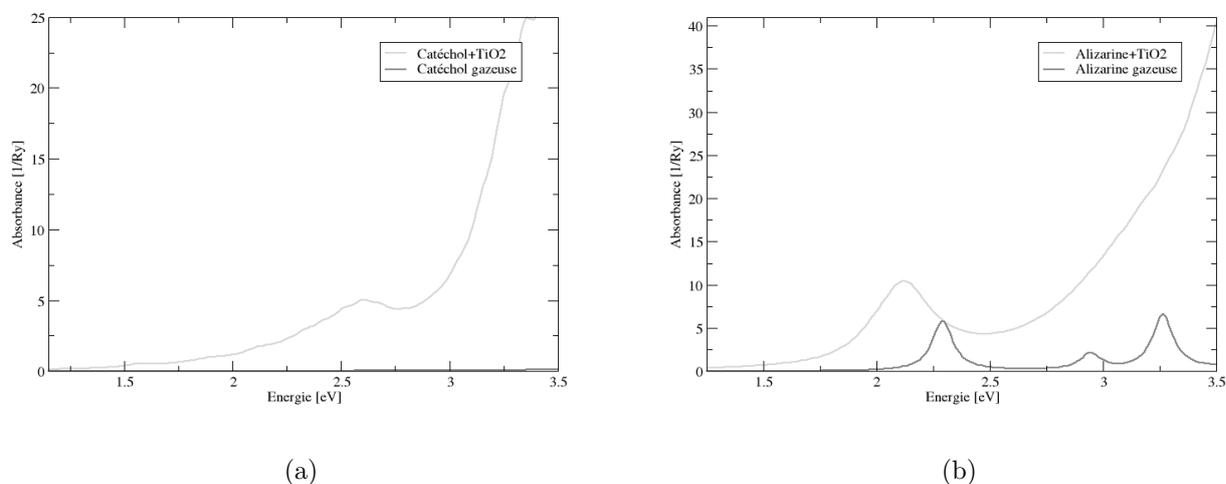


Figure 4.20 — Sur la figure (a), la courbe rouge représente le spectre optique d'absorption en phase gazeuse de la molécule du catéchol tandis que la verte représente celui du nanofil de l'anatase photosensibilisé par le catéchol. Sur la figure (b), la courbe rouge représente le spectre optique d'absorption en phase gazeuse de la molécule de l'alizarine tandis que la verte représente celui du nanofil de l'anatase photosensibilisé par l'alizarine.

4.8 Conclusion

La photosensibilisation du nanofil de l'anatase par le catéchol et l'alizarine a été un bon exemple pour démontrer l'importance de la coexistence des transitions électroniques directe et indirecte au sein d'une cellule à pigment photosensible. Même si elle conduit à une faible amplitude d'absorption optique, la transition électronique directe peut ouvrir la porte à l'exploitation des molécules n'absorbant pas dans la gamme optique du visible.

Chapitre 5.

Etude ab-initio des propriétés optiques de l'alizarine

5.1 Introduction

Dans le but d'utiliser des pigments ayant une abondance naturelle et une facilité de synthèse afin de réduire le coût des matériaux nécessaires à la fabrication d'une DSSC, nous portons notre attention sur les pigments purs organiques ne contenant aucun métal de transition car beaucoup trop lourd et coûteux [14]. A cet effet, nous nous concentrons essentiellement sur la molécule d'alizarine dont nous déterminerons la géométrie d'équilibre ainsi que le spectre optique d'absorption correspondant.

Dans une DSSC, les molécules du pigment attachées à la surface du semiconducteur sont influencées par le solvant qui les entoure [55]. Dans la nature, les molécules organiques existent souvent dans un environnement aqueux. Il est donc évident qu'une description plus réaliste des propriétés optiques des pigments organiques devrait tenir compte de l'influence du solvant. A cet effet, nous menons des investigations sur la molécule de l'alizarine dans l'eau (un solvant polaire).

5.2 Spectre optique d'absorption de l'alizarine à l'équilibre

5.2.1 Géométrie d'équilibre

La géométrie d'équilibre de la molécule de l'alizarine est déterminée par relaxation grâce au code de calcul Quantum ESPRESSO. Pour se faire, on place molécule dans une boîte de simulation de dimensions $(13.23 \times 17.30 \times 11.38) \text{Å}^3$ (voir la figure 5.2), où une distance de séparation d'au moins 7Å est maintenue entre les images périodiques afin d'éviter qu'elles ne s'interagissent, ceci dans les trois directions de l'espace. L'approximation du gradient généralisé (GGA) dans la paramétrisation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) est utilisée pour

approcher l'énergie d'échange-corrélation. Les interactions électrons-noyaux sont modélisées par les pseudopotentiels de type Vanderbilt només *X.pbe-van_ak.UPF* (avec $X=O, H, C$) disponibles sur le site internet de Quantum ESPRESSO [48]. Les orbitales de Kohn-Sham et la densité électronique sont représentées respectivement par des ondes planes d'énergies de coupures de 25 Ry et 250 Ry. Il convient de rappeler que la détermination de la taille de la base se fait par un test de convergence sur l'énergie totale (voir la figure 5.1).

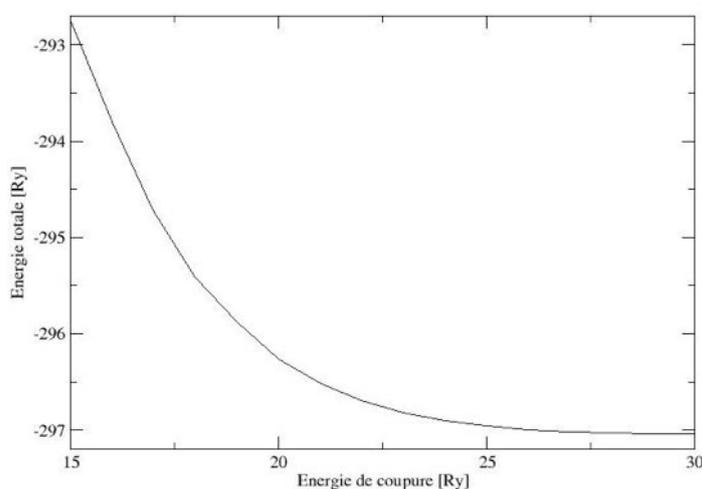


Figure 5.1 — La variation de l'énergie totale de l'alizarine en fonction de l'énergie de coupure des ondes planes. On peut constater effectivement que celle-ci varie très peu à partir de 25 Ry.

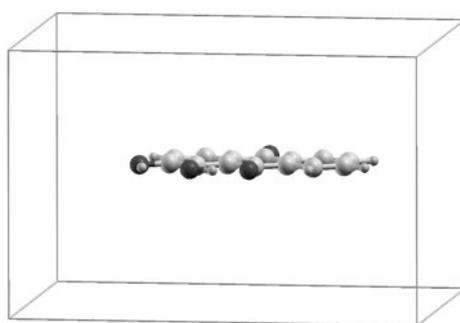


Figure 5.2 — Une boîte orthorhombique de simulation contenant la molécule de l'alizarine. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les carbones en jaune tandis que ceux d'hydrogène sont en bleu.

5.2.2 Spectre optique d'absorption

Au terme de la relaxation, la structure qui en résulte nous permet de calculer le spectre optique d'absorption correspondant à la géométrie d'équilibre de l'alizarine avec le programme

turbo-lanczos du code Quantum ESPRESSO [43]. Un total de 2500 itérations de Lanczos est nécessaire pour le calcul des polarisabilités suivant chaque direction de l'espace ($\alpha_{xx}(\omega)$, $\alpha_{yy}(\omega)$ et $\alpha_{zz}(\omega)$). L'échantillonnage de la zone de Brillouin se fait avec un seul point \mathbf{k} (le point Γ). Les énergies de coupure des ondes planes de 25 et 250 Ry sont nécessaires pour représenter respectivement les orbitales de Kohn-Sham et la densité électronique comme lors de la détermination de la structure d'équilibre de l'alizarine. La fonctionnelle d'échange-corrélation PBE de l'état fondamental a été utilisée grâce à l'approximation adiabatique. Ce genre de fonctionnelle d'échange-corrélation conduit souvent à d'excellents résultats pour le spectre optique d'absorption des petites molécules comme l'alizarine. Afin de mesurer la précision de nos résultats, nous avons calculé le spectre optique d'absorption de la molécule de l'alizarine à l'équilibre en utilisant une fonctionnelle d'échange-corrélation hybride PBE0 [56, 57] avec une base gaussienne. Les fonctionnelles hybrides conduisent généralement à un large gap, en meilleur accord avec l'expérience que leurs équivalents semi-locales de la PBE. Les spectres optiques calculés avec ces deux types de fonctionnelles sont présentés sur la figure 5.3.

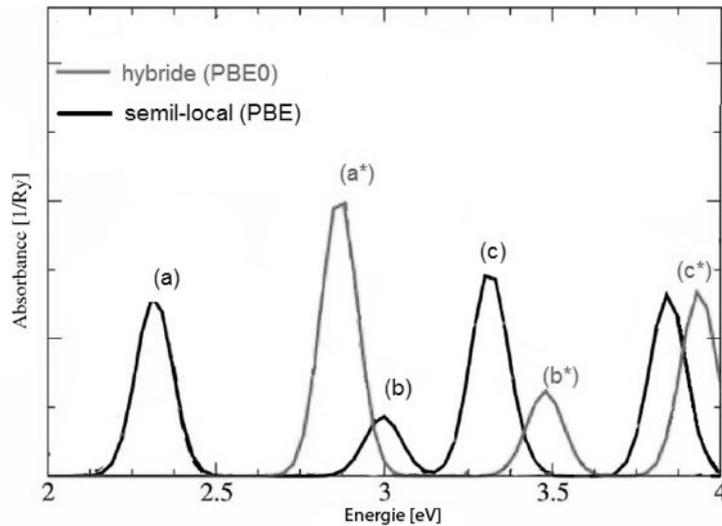


Figure 5.3 — Les spectres d'adsorption de la molécule de l'alizarine à l'équilibre, calculés respectivement avec la fonctionnelle hybride PBE0 (courbe rouge) et la fonctionnelle semi-local PBE (courbe noire).

Expérimentalement, l'énergie d'absorption optique la plus faible de la molécule de l'alizarine dans le vide se situe à 2.88 eV [53, 52]. Cependant, le spectre calculé avec la fonctionnelle hybride PBE0 la situe à 2.82 eV (voir le pic marqué (a*) sur le figure 5.3. A haute énergie, le second pic expérimental se situe à 3.82 eV [53], tandis que son équivalent calculé avec la fonctionnelle hybride le situe à 2.90 eV, correspondant au pic noté (c*) sur la figure 5.3. On peut dès lors conclure que les caractéristiques du spectre optique d'absorption de l'alizarine

dans le vide sont très bien reproduits avec la fonctionnelle hybride PBE0. On peut aussi constater sur la même figure que ces deux spectres sont très identiques, excepté un décalage d'environ 0.6 eV vers le rouge de l'ensemble du spectre calculé avec la fonctionnelle PBE. Les pics notés (a*), (b*) et (c*) dans le cas de la fonctionnelle hybride PBE0, ont tous des correspondants (a), (b) et (c) dans le cas de la fonctionnelle PBE (voir la figure 5.3). Ce décalage global des pics d'absorption montre la tendance générale des fonctionnelles hybrides à conduire à des gaps plus larges que les fonctionnelles semi-locales. En effet, la fraction de l'énergie d'échange de Hartree-Fock qui est présente dans les fonctionnelles hybrides tente de compenser la sous-estimation du gap due aux fonctionnelles semi-locales utilisées.

5.3 Effets du solvant sur la photoabsorption de l'alizarine

La modélisation des effets du solvant peut se faire de deux manières, allant de la simple imitation par le diélectrique du solvant à une description complète des molécules. On a :

- **le modèle implicite du solvant**, encore appelé PCM (*Polarizable Continuum Model*), permet de reproduire les effets du solvant grâce à l'introduction de son diélectrique autour de la molécule du soluté [18].
- **le modèle explicite du solvant**, où les molécules du solvant sont introduites explicitement au même titre que celle du soluté. Ce modèle a l'avantage de pouvoir être combiné à la dynamique moléculaire, pour une simulation beaucoup plus réaliste du système.

Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons très largement le deuxième modèle associé à la dynamique moléculaire de Car-Parrinello. Toute fois, quelques calculs sont réalisés avec le premier modèle afin de mesurer la pertinence de l'introduction explicite du solvant et de la dynamique moléculaire dans les calculs. Pour des raisons que nous avons évoqué dans l'introduction de ce chapitre, ainsi que pour la réduction du coût de calcul, le choix du solvant a été porté sur l'eau. Ayant une petite molécule, l'eau est facile à gérer au cours d'une simulation.

5.3.1 Modèle implicite du solvant

Ce modèle est largement utilisé pour l'étude des effets solvatochromiques avec un faible coût de calcul [18]. Dans le cadre de cette thèse, il est associé à la TDDFT dans la théorie de la réponse linéaire avec une base gaussienne pour le calcul du spectre optique d'absorption. Ainsi, nous utilisons la molécule de l'alizarine dans sa géométrie d'équilibre, où un diélectrique moyen ϵ est considéré autour d'elle de façon à reproduire l'effet de l'eau. Une fois que le PCM est placé, nous effectuons une nouvelle relaxation et calculons le spectre optique en utilisant la fonctionnelle PBE. Le même calcul est effectué avec la fonctionnelle hybride PBE0, dont le spectres optiques est comparé avec celui calculé avec la fonctionnelle PBE, à travers la figure 5.4.

L'analyse de ces spectres (Figure 5.4) montre que le modèle PCM conduit à une amélioration de l'absorbance par rapport à la molécule dans le vide, tant pour la fonctionnelle semi-locale PBE que pour l'hybride PBE0. Cependant, les premiers pics de basses énergies notés (a) et (a*) ne présentent pas de décalage bathochromique quand le PCM est appliqué. Les autres pics notés (b), (b*), (c) et (c*) montrent un décalage bathochromique.

Il est intéressant de noter que le modèle PCM est capable de mettre en évidence les effets hyperchromes et bathochrome du spectre optique d'absorption de l'alizarine. Cependant, il ne prend pas en compte l'influence du mouvement thermal du solvant sur les propriétés optiques. Cet effet structural peut évidemment avoir une grande influence sur la forme du spectre que ne peut révéler le modèle PCM.

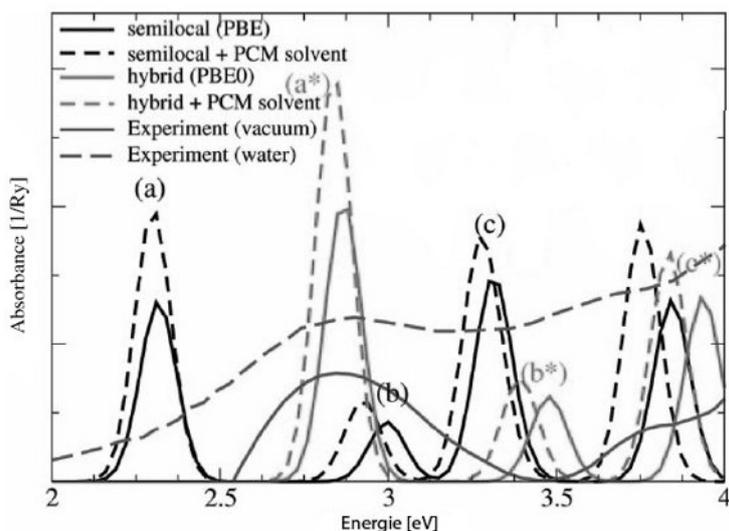


Figure 5.4 — Les courbes noire et rouge pointillées représentent les spectres optiques d'absorption de la molécule de l'alizarine dans le modèle PCM de l'eau, calculés respectivement avec les fonctionnelles semi-locales PBE, et hybride PBE0. Les courbes bleue pleine et bleue pointillée représentent respectivement les spectre expérimentaux de l'alizarine dans le vide et dans l'eau.

5.3.2 Modèle explicite du solvant et la dynamique moléculaire

Dans le but d'aller au delà du modèle PCM qui s'avère trop approximatif, nous avons introduit explicitement les molécules d'eau à la pression ambiante. L'évolution temporelle du système peut alors être simulée par la dynamique moléculaire afin de prendre en compte tous les effets structuraux dus aux multiples interactions entre les molécules d'eau et celle de l'alizarine. Dans le cadre de ce travail, nous utilisons la dynamique moléculaire de Car-Parrinello. A cet effet, nous faisons usage de la même structure d'équilibre et la boîte de simulation de l'alizarine utilisées dans le cas du modèle PCM. Dans cette boîte, nous ajoutons 56 molécules d'eau à la pression ambiante. La fonctionnelle d'échange-corrélation, les

pseudopotentiels ainsi que les énergies de coupure des ondes planes nécessaires pour représenter des orbitales de Kohn-Sham et la densité électronique sont les mêmes que précédemment. L'évolution dynamique du système s'effectue à la température ambiante.

La première étape de simulation consiste à porter le système moléculaire sur la surface de Born-Oppenheimer en minimisant les degrés de liberté électroniques (fonctions d'onde mono-électroniques) par l'emploi d'une force de frottement sur le mouvement de celles-ci. Une fois que l'équilibre électronique est réalisé, la dynamique moléculaire peut alors commencer en propageant simultanément les degrés de liberté ioniques et électroniques avec l'algorithme de Verlet. Une masse fictive associée aux degrés de liberté électroniques de 400 a.u. (soit environ 3.64×10^{-28} Kg), et un pas temps de 0.14 fs sont nécessaires pour le contrôle de l'adiabacité. La température moyenne des ions est maintenue autour de 300 K grâce au thermostat de Nosé-Hoover [58, 59] dont la fréquence d'oscillations est fixée à 50 terahertz (tHz). Il est très important que la température des électrons soit très basse pendant la dynamique afin que le système reste proche de la surface de Born-Oppenheimer (voir la section 3.3).

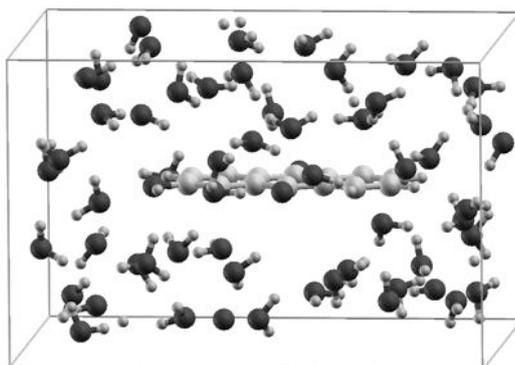


Figure 5.5 — La boîte de simulation contenant la molécule de l'alizarine entourée de 56 molécules d'eau. Le système global contient 196 atomes.

Cette évolution dynamique du système est effectuée pendant 11 ps, à l'issue de laquelle 70 configurations sont extraites aléatoirement le long de la trajectoire. De ces 70 configurations, 70 spectres optiques d'absorption sont calculés ainsi que le spectre moyen correspondant en utilisant la même méthode et les mêmes paramètres que lors du calcul du spectre de la molécule de l'alizarine à l'équilibre (voir la figure 5.7). Sur la figure 5.6, nous testons la convergence du spectre moyen par rapport au nombre de spectres pris en compte dans cette moyenne. On remarque que l'allure du spectre moyen varie très peu à partir de 42 configurations.

Le spectre moyen résultant de la dynamique moléculaire diffère très largement avec son équivalent obtenu par le modèle PCM. Cette différence est probablement due aux multiples interactions soluté-solvant, telles que les interactions dipôle-dipôle ainsi qu'aux liaisons hydrogènes qui se forment entre les molécules d'eau et la molécule d'alizarine. En effet, toutes

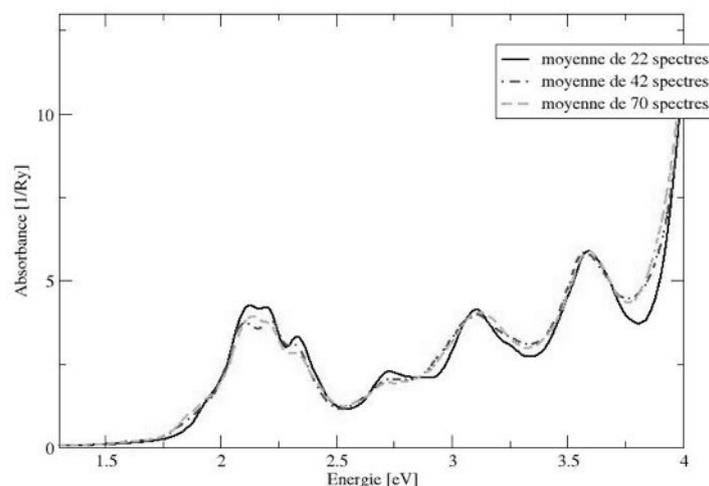


Figure 5.6 — Le test de convergence du spectre moyen par rapport au nombre de spectres des configurations de l'alizarine prises le long de la trajectoire fournie par la dynamique moléculaire en présence de l'eau.

ces interactions associées aux vibrations moléculaires font apparaître de nouvelles transitions électroniques qui ne peuvent pas être observées dans le modèle PCM. Ces nouvelles transitions électroniques conduisent à un élargissement des bandes d'absorption, avec un premier pic nettement décalé par rapport à la position de son équivalent calculé dans le vide. Hormis le décalage causé par la fonctionnelle PBE, on constate que le spectre optique calculé avec le modèle explicite reste formellement proche de l'expérimental.

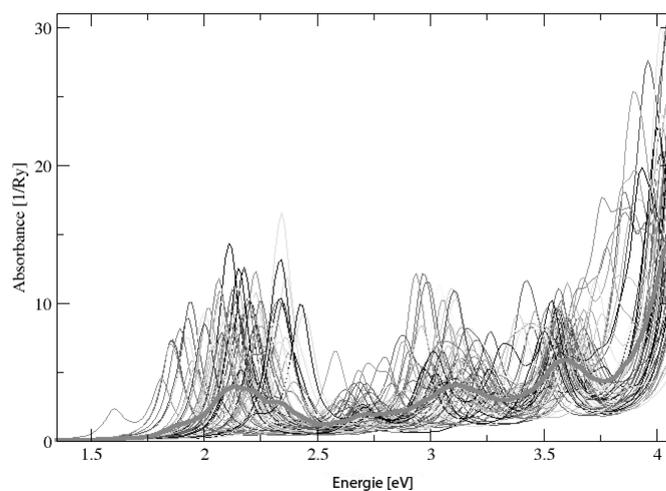


Figure 5.7 — Les 70 spectres optiques d'absorption de l'alizarine dans l'eau sont représentés par les multiples courbes. La courbe rouge et épaisse représente le spectre moyen.

5.4 Spectre optique d'absorption de l'alizarine en phase gazeuse

Dans le but de comprendre l'influence de l'eau sur la photoabsorption de l'alizarine, nous supprimons les molécules d'eau dans chacune des 70 configurations précédentes issues de la dynamique moléculaire. Cela nous permet de calculer 70 nouveaux spectres optiques d'absorptions en utilisant les mêmes paramètres que lors des calculs précédents. Le spectre moyen qui en résulte est très différent de son équivalent calculé en présence de l'eau (voir figure 5.8). Son analyse montre un déplacement hypsochrome associé à un effet hypochrome de celui-ci par rapport au spectre moyen calculé en présence de l'eau. Ce changement s'explique par le fait que la suppression des molécules d'eau fait passer l'alizarine d'un milieu polaire (l'eau) à un milieu non polaire (le vide), c'est à dire une diminution de la polarité du solvant. Ce phénomène est décrit en annexe de ce document.

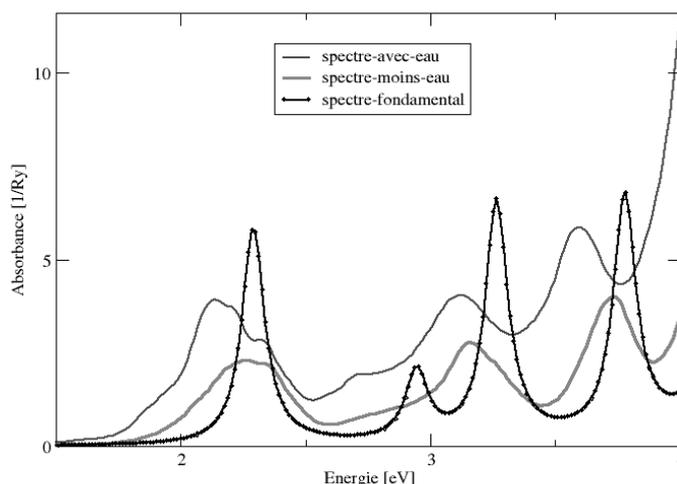


Figure 5.8 — La courbe bleue représente le spectre moyen de l'alizarine dans l'eau tandis que la rouge représente le spectre moyen sans eau, calculé à partir de la suppression des molécules d'eau des structures issues de la dynamique de l'alizarine dans l'eau. Le spectre optique de la molécule de l'alizarine dans sa géométrie d'équilibre est représenté par la courbe noire.

5.4.1 Dynamique moléculaire de l'alizarine en phase gazeuse et spectre moyen

Il est connu que dans un solvant polaire comme l'eau, la molécule du soluté est stabilisée par les interactions soluté-solvant qui l'empêchent de mouvoir librement. La suppression des molécules d'eau telle que nous l'avons fait précédemment n'annihile pas complètement l'influence de celles-ci sur le spectre moyen de l'alizarine sans eau dans la mesure où les 70 structures utilisées à cet effet sont issues directement de la dynamique moléculaire en présence de l'eau. En principe, le spectre moyen sans influence totale de l'eau devrait impérativement être calculé à partir des structures issues de la dynamique moléculaire de l'alizarine sans la

présence des molécules d'eau. Raison pour laquelle nous effectuons une dynamique moléculaire de l'alizarine isolée.

Nous faisons usage de la structure d'équilibre de l'alizarine et la boîte de simulation utilisées précédemment. Cela nous permet de ne plus effectuer une minimisation sur les degrés de liberté ioniques, hormis sur les fonctions d'onde mono-électroniques. Une fois que l'équilibre électronique est réalisé, le système se trouve alors sur la surface de Born-Oppenheimer. Pour que la simulation de dynamique moléculaire soit possible pour une telle structure à l'équilibre ionique, les atomes doivent d'abord être légèrement déplacés de manière aléatoire autour de leurs positions d'équilibre.

Il convient de rappeler que la structure de départ doit être sur la surface de Born-Oppenheimer avant d'effectuer la dynamique afin que le résultat final soit physiquement acceptable. Par conséquent, le déplacement aléatoire des atomes doit toujours être suivi par une minimisation des degrés de liberté électroniques.

Dans le but de faire une comparaison avec les calculs précédents, nous faisons usage des mêmes paramètres et du même temps de simulation (11 ps) que lors de la dynamique moléculaire en présence de l'eau. L'analyse de la trajectoire nous révèle une nette augmentation de mouvements de vibration par rapport au cas où la molécule d'alizarine est immergée dans l'eau. Comme dans le cas de la dynamique moléculaire en présence de l'eau, on extrait d'une manière aléatoire 70 configurations de la molécule de l'alizarine. Cela nous permet de calculer 70 spectres optiques d'absorptions et le spectre moyen correspondant (voir figure 5.9).

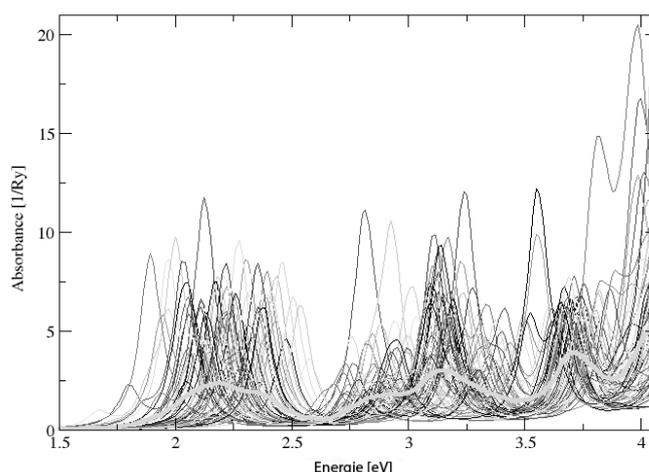


Figure 5.9 — Les 70 spectres optiques d'absorption de l'alizarine en phase gazeuse sont représentés par les multiples courbes. La courbe verte et épaisse représente le spectre moyen.

Le spectre moyen qui résulte de ce calcul (spectre A de la figure 5.10) reste formellement proche de son équivalent calculé à partir de la suppression des molécules d'eau des structures issues de la dynamique en présence de l'eau (spectre B de la figure 5.10). Cependant, il y a un léger décalage bathochromique du premier pic au niveau du spectre A par rapport à celui du spectre B. On observe un effet hyperchrome sur le deuxième et troisième pic du spectre A par rapport à leurs équivalents sur le spectre B (voir la figure 5.10).

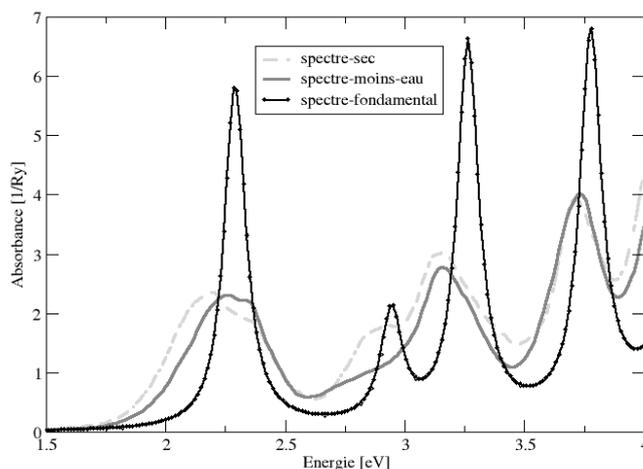


Figure 5.10 — Le spectre optique moyen de l'alizarine sans eau calculé à partir des structures issues de la dynamique sans eau est représenté par la courbe verte (spectre A), celui calculé à partir de la suppression des molécules d'eau des structures issues de la dynamique avec l'eau est représenté par la courbe rouge (spectre B). Nous présentons en couleur noire, le spectre optique de l'alizarine dans sa géométrie d'équilibre.

Cette légère différence entre les deux spectres est donc due à l'augmentation des mouvements de rotations et vibrations atomiques et à de multiples élongations de liaisons atomiques observés lors de la dynamique moléculaire de l'alizarine isolée. Ces mouvements affectent d'une manière non négligeable la structure électronique de la molécule, et par conséquent ses propriétés optiques. Ceci nous permet de démontrer l'importance des mouvements interatomiques sur le spectre optique des molécules en générale et de l'alizarine en particulier.

5.4.2 Corrélation entre la structure de l'alizarine et l'énergie d'absorption

En rapport avec la section précédente, il est évident que l'on peut trouver une corrélation entre le changement structural du soluté avec la position et l'intensité du pic spectral. Afin de mettre en évidence une telle corrélation, nous nous focalisons par exemple sur le pic indiqué (a) sur la figure (5.3) qui conduit à une large bande d'absorption sur le spectre moyen de la figure 5.9.

L'observation de la trajectoire fournie par la dynamique moléculaire sans eau montre un phénomène de transfert de l'hydrogène H1 entre les oxygènes O1 et O2 (voir la figure 5.11).

Une analyse approfondie de ce phénomène appelé parfois transfert protonique révèle une forte corrélation entre la position de l'atome d'hydrogène vagabond avec l'intensité et la position du premier pic du spectre optique d'absorption de l'alizarine. Il convient de rappeler qu'en réalité, la forme du spectre dépend du mouvement global des atomes constituant la molécule d'alizarine au cours de la dynamique.

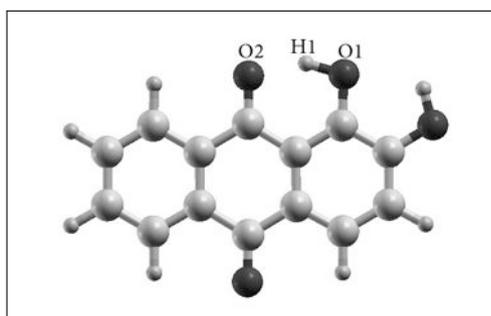


Figure 5.11 — La molécule de l'alizarine dans son état fondamental. Les atomes de couleurs rouge, bleu et jaune sont respectivement des oxygènes, des hydrogène et des carbones. Les atomes notés O1, O2 et H1 sont ceux concernés par le transfert protonique.

Afin d'isoler ce mouvement de transfert protonique du reste des mouvements de la molécule, nous déplaçons manuellement et d'une manière progressive l'hydrogène H1 de l'oxygène O1 jusqu'à l'oxygène O2. Chaque déplacement étant suivi par une relaxation du reste des atomes de la molécule (les atomes O1 et O2 étant fixés).

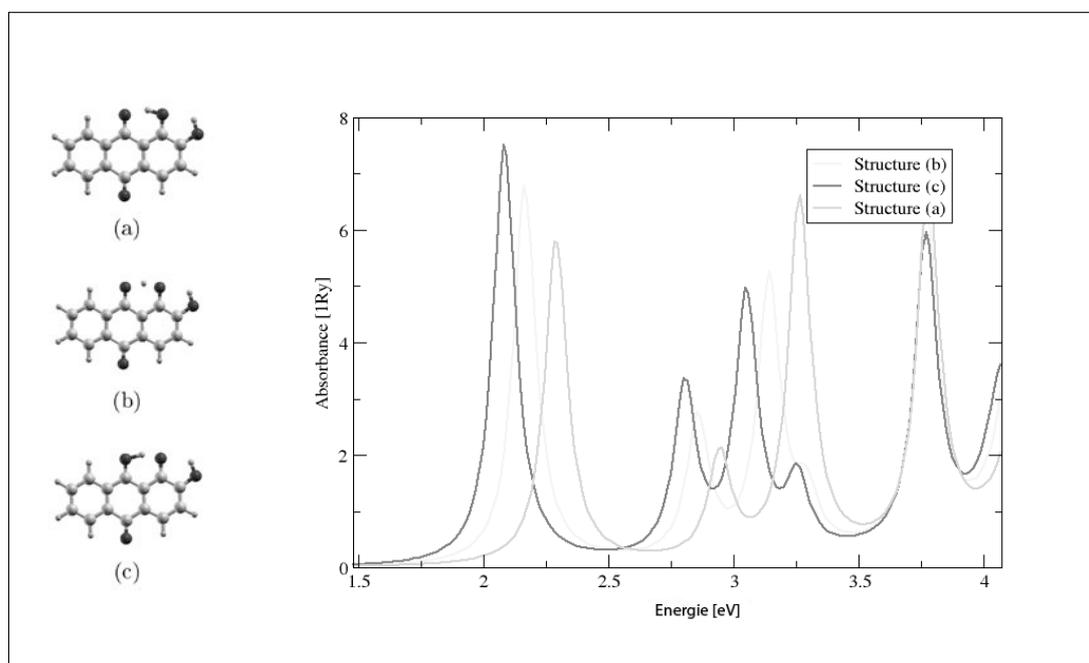


Figure 5.12 — Les structures moléculaires (a), (b), et (c) alignées à gauche montrent le passage entre les deux formes tautomériques de la molécule d'alizarine. Les trois courbes placées à droite représentent leurs spectres optiques d'absorption.

Cette opération est effectuée jusqu'à ce que l'hydrogène H1 se détache complètement de

l'oxygène O1 et passe sur l'oxygène O2. Cela nous permet d'établir 13 nouvelles configurations de l'alizarine représentant le déplacement de l'hydrogène H1 entre les atomes d'oxygène O1 et O2. Nous calculons ainsi 13 nouveaux spectres optiques d'absorption en utilisant la même méthode et les mêmes paramètres de calcul que dans le paragraphe 5.2.2. Nous avons reporté dans la figure 5.12 que 3 cas extrêmes des 13 configurations ainsi que leur spectres optiques respectifs, montrant bien la corrélation entre la variation de la distance entre l'hydrogène H1 et l'oxygène O1.

On peut voir à travers la figure 5.12 que le passage de la forme (a) à la forme (c) de la molécule de l'alizarine s'accompagne d'un déplacement bathochromique associé à un effet hyperchromique du premier pic du spectre d'absorption. Ce changement spectral peut s'expliquer par le fait que le passage de la première à la troisième forme de la molécule d'alizarine tel qu'indiqué sur la figure 5.12 conduit à une réduction du gap entre les orbitales HOMO et LUMO. Afin de le démontrer, nous représentons dans un diagramme (la figure 5.13), les énergies des orbitales HOMO et LUMO des différentes structures. Ce diagramme montre que le passage de la forme (a) à la forme (c) s'accompagne d'une stabilisation du LUMO et d'une déstabilisation du HOMO de la molécule d'alizarine, réduisant ainsi, le gap HOMO-LUMO. Ce phénomène de transfert de proton, bien que se produisant de manière brève pendant la dynamique, est sans doute responsable de la coexistence des deux formes de la molécule d'alizarine à la température ambiante : c'est la tautomérisation de l'alizarine.

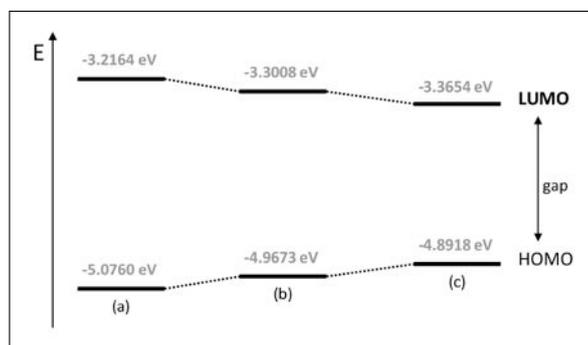


Figure 5.13 — Ce diagramme montre la variation de la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO lors du passage de la forme (a) à la forme (c) de l'alizarine. On peut effectivement constater que le passage de l'hydrogène noté H1 de l'oxygène O1 à l'oxygène O2 provoque une stabilisation de l'orbitale LUMO et une déstabilisation de l'HOMO conduisant à un effet bathochrome (voir en annexe).

5.5 Conclusion

Nous avons utilisé la TDDFT pour calculer le spectre optique d'absorption de l'alizarine avec deux modèles du solvant (l'eau), dont le modèle implicite (PCM) et le modèle explicite. Le modèle PCM peut aider à comprendre les effets du solvant sur la photoabsorption de l'alizarine et des molécules en générale. Cependant, il n'est pas très efficace pour décrire

les effets de distorsions géométriques induites par la présence des molécules du solvant. La combinaison de la TDDFT et la dynamique moléculaire dans le calcul du spectre optique conduit à une approche beaucoup plus réaliste. En effet, les variations structurelles dues aux mouvements de la molécule du soluté au cours de la dynamique sont très importantes et peuvent conduire à la tautomérisation du soluté, accompagnée d'une profonde modification du spectre optique. Une telle observation n'est pas possible avec le modèle PCM.

Conclusion Générale et Perspective

L'introduction des nanofils d'oxydes semiconducteurs dans la conception des cellules photovoltaïques à pigments photosensibles a un apport non négligeable dans le processus d'amélioration du rendement de conversion photovoltaïque de ces dites cellules. L'étude théorique entreprise au cours de cette thèse nous a permis d'approfondir nos connaissances sur les mécanismes qui gèrent la photoabsorption au sein de ces systèmes photosensibilisés d'oxydes semiconducteurs en générale et l'anatase en particulier. Nous sommes parvenu à démontrer théoriquement que certaines molécules organiques telle que le catéchol, bien que n'absorbant pas dans le domaine du visible, sont capables de photosensibiliser les nanofils d'anatase pour une application photovoltaïque grâce à la transition électronique directe. Ceci augure une perspective d'extension de la liste des pigments photosensibles aux molécules insensibles à la lumière du visible.

L'association de la TDDFT avec la dynamique moléculaire a permis d'évaluer les spectres optiques moyens de la molécule de l'alizarine dans l'eau et dans le vide. Cette nouvelle approche s'est révélée plus efficace et beaucoup plus réaliste que le modèle PCM qui ne tient pas compte de l'influence des distorsions géométriques de la molécule sur le spectre optique d'absorption. Un examen approfondi des différentes structures issues de la dynamique a révélé une corrélation entre ces distorsions géométriques et les propriétés optiques de la molécule d'alizarine. Une telle observation s'avère impossible dans le cas du modèle PCM.

Plusieurs projets basés sur l'étude des propriétés optiques d'anatase photosensibilisé vont être entrepris au sein de notre groupe de recherche, allant de l'emploi des nanofils de directions autres que celle utilisée dans cette présente thèse à la combinaison de la dynamique moléculaire et la TDDFT pour l'étude des systèmes en présence de solvants autres que l'eau. En effet, les électrolytes utilisés dans les cellules solaires à pigments photosensibles sont souvent non aqueux. L'influence d'un tel solvant dans la photoabsorption du pigment attaché aux surfaces ou aux nanofils d'anatase pourrait faire l'objet d'une étude.

Nous avons étudié les propriétés optiques en faisant usage des fonctionnelles d'échange-corrélation PBE. Cependant, ces fonctionnelles ne sont pas très appropriées pour décrire avec

précision les propriétés optiques des matériaux. Avec le développement de l'outil informatique, il serait possible d'envisager l'utilisation des fonctionnelles très coûteuses numériquement telles que les hybrides afin d'entreprendre avec une excellente précision, le même travail que nous avons effectué dans cette thèse.

Annexes

Annexe A.

Photoabsorption dans les matériaux

D'une manière générale, un matériau peut se définir comme une matière d'origine naturelle ou artificielle formée par un assemblage régulier ou irrégulier d'atomes. Selon le type d'atomes, ou bien leur disposition géométrique, le matériau peut être isolant, conducteur ou semiconducteur. Lorsqu'une onde électromagnétique (un photon de la lumière) de fréquence ν irradie un matériau, celui-ci peut réagir de deux manières, selon sa composition et la fréquence de la radiation reçue :

- si la fréquence ν de la radiation reçue ne correspond pas à une fréquence de transition entre les niveaux d'énergies permis du matériau, la radiation traverse le matériau sans interagir avec ce dernier. On dit que celui-ci est transparent à cette radiation ;
- si par contre la fréquence ν correspond à une fréquence de transition entre les niveaux d'énergies permis du matériau, un électron peut alors passer sur un niveau excité. On dit qu'il y a absorption de la radiation par le matériau, c'est *la photoabsorption*.

Le domaine spectral le plus important dans la photoabsorption de la matière est celui de l'UV-visible. C'est un intervalle de radiations compris entre 10 nm et 800 nm, il se subdivise en trois parties :

- l'UV-lointain : compris entre 10 nm et 200 nm
- le proche UV : compris entre 200 nm et 400 nm
- le visible : compris entre 400 nm (indigo) et 800 nm (rouge)

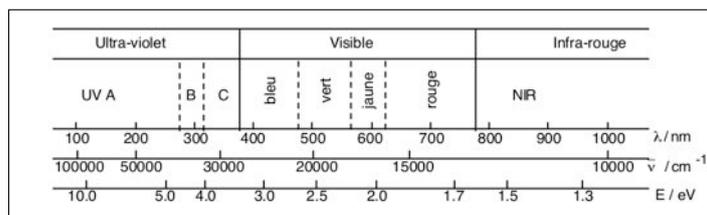


Figure A.1 – Le spectre électromagnétique de la lumière.

A.1 Photoabsorption dans les semiconducteurs

L'aptitude d'un matériau à absorber le rayonnement électromagnétique peut s'expliquer par la théorie des bandes. En effet, la répartition périodique des atomes dans un solide conduit à une structure de bandes d'énergies. La bande d'énergie la plus haute occupée par les électrons est appelée *bande de valence* (elle est remplie par les électrons), tandis que la plus basse non occupée est appelée *bande de conduction* (elle est vide). Entre la bande de conduction et la bande de valence se trouve une zone appelée *bande interdite* (gap), où aucun électron ne peut résider.

En général, selon la largeur du gap (E_g), un matériau peut être considéré comme un isolant, un semiconducteur, ou bien un conducteur. A cet effet, on retiendra qu'un matériau est dit isolant si son gap est très large de manière à ce qu'il soit quasiment impossible qu'un électron puisse se déplacer de la bande de valence, à la bande de conduction. Par contre il est dit conducteur si le gap est nul, les électrons de valence sont faiblement liés aux atomes et peuvent se déplacer librement. Dans le cas d'un semiconducteur, il apparait une situation intermédiaire, c'est à dire que le gap est ni trop grand et ni trop petit, de manière à ce qu'il soit possible de déplacer un électron de la bande de valence à la bande de conduction, et ainsi de créer une paire d'électron-trou.

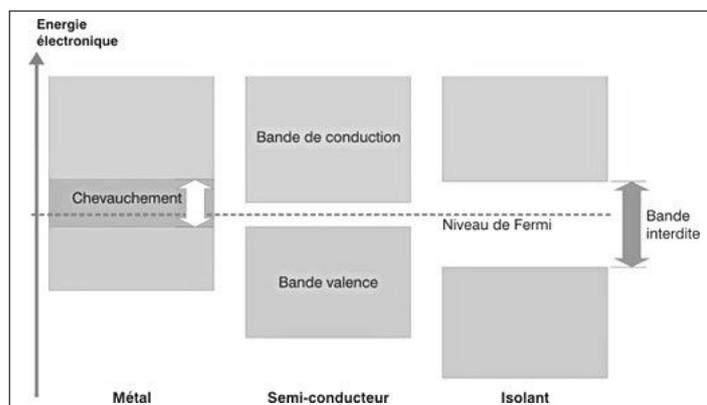


Figure A.2 – La disposition des bandes d'énergies et la bande interdite dans un métal, un semiconducteur et un isolant. La bande interdite est nulle dans le métal, il y a donc chevauchement entre les états de valence et les états de conduction.

Nous répertorions dans le tableau ci-dessous, les valeurs des gaps de quelques semiconducteurs utilisés dans l'industrie du photovoltaïque. Chaque semiconducteur n'absorbe que sur une gamme précise du spectre électromagnétique selon la largeur de sa bande interdite. C'est ainsi que les semiconducteurs dont le gap est inférieur à 3 eV (tels que le Ge, Si, GaAs, CdTe, Cu_2O , Se, etc ...) absorbent dans la gamme optique du visible, alors que ceux dont le gap est supérieur à cette valeur (tels que le ZnO, TiO_2 , SnO_2 , etc ...) sont transparents dans la gamme du visible, et n'absorbent que dans l'ultraviolet (UV).

Semiconducteur	E_g (eV)
Ge	0.7
Si	1.1
GaAs	1.4
CdTe	1.6
Cu ₂ O	2.1
Se	2.3
ZnO	3.4
TiO ₂	3.2
SnO ₂	3.6

TABLE A.1 – Les gaps des principaux semiconducteurs utilisés dans l’industrie du photovoltaïque

A.2 Photoabsorption dans les molécules organiques

La plupart des molécules organiques absorbent les radiations de longueurs d’onde comprises dans le domaine UV-visible du spectre électromagnétique. Ces radiations sont donc capables de provoquer des transitions électroniques entre les différents niveaux d’énergies d’une molécule. Lorsqu’une molécule absorbe un photon d’énergie $h\nu$, un électron peut alors passer d’un niveau d’énergie inférieur à un niveau d’énergie supérieur (niveau excité). L’énergie du photon absorbé doit être égale à la différence d’énergie entre les niveaux fondamental et excité de la molécule.

Dans une molécule, le plus haut niveau occupé par les électrons est appelé HOMO (*Highest Occuped Molecular Orbital*), tandis que le plus bas niveau vide est appelé LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Dans une molécule organique, les groupements d’atomes responsables de l’absorption de la lumière sont appelés *chromophores*.

Exemple : C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N . . .

La présence de plusieurs groupements chromophores conjugués au sein d’une molécule modifie sa longueur d’onde d’absorption.

Il existe certains groupements d’atomes appelés *auxochromes*, dont la présence au sein d’une molécule a aussi des effets sur la longueur d’onde d’absorption.

Exemple : NH₂, OH, Br, O-CH₃ . . .

A.2.1 Transitions électroniques dans les molécules organiques

L’absorption des photons par une molécule organique se traduit par le passage des électrons des orbitales moléculaires liantes (σ , π) ou non-liantes (n) remplies, vers des orbitales moléculaires antiliantes non remplies (σ^* , π^*). La longueur d’onde d’absorption dépend de la

nature des orbitales concernées par la transition. D'une manière générale, il existe 4 types de transitions électroniques permises dans une molécule organique : les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$.

Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Au sein d'une molécule organique, la liaison σ est la plus stable. Cette stabilité fait que l'énergie nécessaire à la transition électronique entre les orbitales moléculaires (OM) liante σ et antiliante σ^* soit élevée. Par conséquent, la bande d'absorption correspondante est très intense et se situe dans l'UV-lointain vers 130 nm (exemple : l'éthane). Raison pour laquelle les hydrocarbures saturés, n'ayant que des orbitales moléculaires σ , n'absorbent pratiquement que dans l'UV-lointain.

Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Cette transition électronique a lieu dans les molécules possédant des hétéroatomes (O, N, Cl, S...) porteurs de doublets électroniques libres n telles que les alcools, les amines, les halogènes et les éthers. Elle est due au passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante σ^* . L'intensité de la bande d'absorption est moyenne, et se situe dans la limite du proche-UV (dans l'intervalle de 150 à 250 nm).

Exemples : Les bandes d'absorption du méthanol et de l'éthylamine sont situées à 183 nm et 210 nm respectivement.

Transition $n \rightarrow \pi^*$

On rencontre ce type de transition dans les molécules qui possèdent des hétéroatomes portant des doublets électroniques libres appartenant à un système de liaisons insaturées. Elle est due au passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^* . La bande d'absorption correspondante a une intensité faible, et se situe dans le proche-UV.

Exemple : la bande carbonyle est située entre 270 et 290 nm.

Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Cette transition a lieu dans les molécules possédant une ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques. Elle est due au passage d'un électron d'une OM liante π à une OM antiliante π^* . Dans le cas d'une double liaison isolée, la bande d'absorption est moyenne, et se situe dans l'UV, vers 170 nm.

Exemple : dans le cas de l'éthylène, la bande d'absorption est à 165 nm.

Nous pouvons ainsi résumer les différentes transitions organiques précitées dans le diagramme ci-dessous :

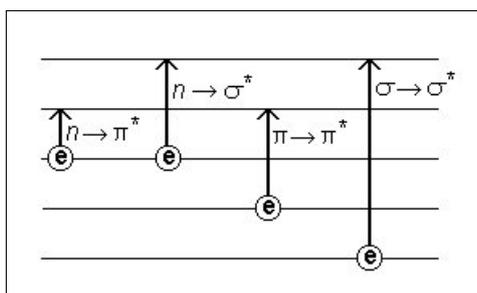


Figure A.3 – Le diagramme des transitions électroniques qui peuvent se produire dans une molécule organique.

A.2.2 Effets du solvant sur la photoabsorption

Le spectre d'absorption des molécules organiques peut être modifié par la présence d'un solvant. Selon la polarité du solvant, diverses modifications peuvent survenir. Un solvant non polaire par exemple, a très peu d'interactions avec la molécule, le spectre d'absorption qui en résulte reste très proche de celui de la phase gazeuse. Cependant, des solvants polaires tels que l'eau et l'alcool peuvent stabiliser ou déstabiliser les orbitales moléculaires à l'état fondamental ou à l'état excité, avec une conséquence directe sur le spectre d'absorption, notamment sur les positions, les intensités, et les formes des bandes d'absorption [60].

Cas d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$

La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ conduit à un état excité de la molécule plus polaire que l'état fondamental. Il en résulte une interaction dipôle-dipôle entre le solvant et la molécule, qui a pour effet de stabiliser l'état excité, ce qui baisse l'énergie nécessaire à la transition. Dans ce cas de figure, on dit que l'état excité est plus stable que l'état fondamental, et on assiste à un déplacement de la bande d'absorption vers le rouge (augmentation de la fréquence d'absorption), et ceci au fur à mesure que la polarité du solvant augmente : c'est l'effet *bathochrome*.

Cas d'une transition $n \rightarrow \pi^*$

Dans le cas de la transition $n \rightarrow \pi^*$, l'état fondamental est stabilisé par liaisons hydrogènes avec le solvant. Cette stabilisation de l'état fondamental rend la transition électronique plus difficile, car il en faut plus d'énergie. Dans ce cas de figure, l'état excité est moins stabilisé dans un solvant polaire que l'état fondamental. On observe un déplacement de la bande d'absorption vers le bleu (diminution de la fréquence d'absorption), et ceci au fur à mesure que la polarité du solvant augmente : c'est l'effet *hypsochrome*.

Tous ces changements que nous venons d'évoquer dans ces deux cas de transitions résultent des interactions intermoléculaires soluté-solvant telles que les interactions ion-dipôle, dipôle-dipôle, liaisons hydrogènes, etc ...

En résumé, un solvant influence le spectre optique d'absorption d'une molécule de 4 manières :

- une diminution de la longueur d'onde d'absorption (effet *hypsochrome*);
- une augmentation de la longueur d'onde d'absorption (effet *bathochrome*);
- une diminution de l'intensité d'absorption (effet *hypochrome*);
- une augmentation de l'intensité d'absorption (effet *hyperchrome*).

Annexe B.

Généralités sur les cellules photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque est un dispositif électronique capable de convertir la lumière en électricité grâce à l'effet photovoltaïque, c'est à dire l'émission d'électrons par un matériau exposé à la lumière. Cet effet fût observé pour la première fois par Becquerel [61].

Il existe actuellement trois générations de cellules photovoltaïques, toutes basées sur l'utilisation des semiconducteurs. Ces semiconducteurs peuvent être de nature organique, c'est à dire fabriqués à partir des matériaux organiques comme des polymères, ou bien non organiques, tels que le Silicium, le dioxyde de titane, etc. . .

B.1 Cellules photovoltaïques de première génération

Les cellules photovoltaïques de première génération forment une famille de cellules dites « cristallines ». Basées sur le principe de jonction p-n, elles sont généralement construites à base des semiconducteurs ayant une bande interdite assez faible, ce qui leur donne la possibilité d'absorber les photons dans la gamme optique du visible. Cette technologie a été mise au point en 1954 par des chercheurs de *Bell Telephone Laboratories* aux USA après avoir constaté la production d'électricité par une diode à jonction p-n lorsqu'elle est exposée à la lumière [62]. Cette découverte a véritablement marqué la naissance de l'industrie photovoltaïque.

Ce type de cellule est constitué d'une juxtaposition de deux couches de silicium dont l'une est de type n, c'est à dire enrichie en électrons grâce au dopage avec un élément possédant cinq électrons de valence tel que l'arsenic tandis que l'autre est de type p, c'est à dire déficitaire en électrons (excès de trous) grâce au dopage avec un élément ayant trois électrons de valence comme le bore. La juxtaposition des couches p et n conduit à une diffusion spontanée des électrons et des trous de part et d'autre de la jonction. Sous l'effet de la lumière du soleil, les électrons sont décrochés de leurs atomes et laissant derrière eux des trous. Les électrons et les trous se déplacent vers la jonction. Une fois au niveau de la jonction, une tension est générée, et si une connexion extérieure est établie, un courant électrique est ainsi créé. Cette première génération a donné naissance à deux types de cellules : les cellules monocristallines

et les cellules polycristallines.

B.1.1 Les cellules monocristallines

Elles peuvent atteindre en laboratoire, un rendement de conversion photovoltaïque de 24.7% [63]. Cependant, elles sont très coûteuses.

B.1.2 Les cellules polycristallines

Elles ont un rendement de conversion d'environ 19.8% en laboratoire [64], elles sont cependant moins coûteuses que les monocristallines.

Ces cellules de première génération nécessitent un silicium d'une grande pureté, dont la réalisation demande une grande quantité d'énergie, ce qui les rend très coûteuses. En effet, 50% du coût de production de ces cellules est attribué au procédé de traitement du silicium nécessaire à leur fabrication [9].

B.2 Cellules photovoltaïques de deuxième génération

Cette génération de cellules photovoltaïques constitue la famille des cellules dites à « couches minces ». Leur principe est basé sur l'utilisation d'une fine couche mince de semi-conducteur, déposée sur un substrat tel que le verre. Leur coût de fabrication est moindre comparé à leurs homologues de la première génération, dans la mesure où elles sont conçues à partir de fines couches de matériaux semiconducteurs, elles peuvent être souples. Cependant, leur rendement est inférieur à ceux des cellules de la première génération. Cette deuxième génération a donné naissance à trois types de cellules : les cellules amorphes, les cellules CIGS et les cellules à base de Tellure de Cadmium.

B.2.1 cellules amorphes

Elles ont été mises sur le marché au début des années 1980. Leur rendement de conversion photovoltaïque est très faible, il est compris entre 6 et 8% [9]. Elles sont composées de fines couches minces de silicium posées sur un support en acier ou en verre. Elles utilisent seulement 1% de silicium par rapport à leurs homologues cristallines, ce qui permet de réduire considérablement leur coût. Il convient de souligner que ces cellules peuvent fonctionner même par temps nuageux.

B.2.2 Les cellules CIGS

Elles utilisent un matériau semiconducteur conçu à partir d'un assemblage de quatre métaux, à savoir le cuivre, l'indium, le gallium et le sélénium. Contrairement aux cellules cristallines basées sur la jonction p-n, les cellules CIGS sont basées sur l'hétérojonction, c'est

à dire une jonction entre plusieurs matériaux semiconducteurs. Leur rendement de conversion photovoltaïque en laboratoire est de 19.9% [65, 66].

B.2.3 Les cellules à base de Tellure de Cadmium

Elles sont basées sur le même principe que les cellules amorphes, à part le fait que le silicium est remplacé par le tellure de cadmium. Le rendement énergétique record pour ces cellules est de 16.5% en laboratoire [67].

B.3 Cellules photovoltaïques de troisième génération

Cette génération de cellules constitue ce qu'on appelle l'avenir du photovoltaïque, puisqu'elle tente de prendre en compte les manquements observés sur les cellules de première et deuxième générations. Actuellement, ces cellules ne sont qu'en phase expérimentale, et l'objectif visé est d'atteindre un rendement de plus de 30%. Cette troisième génération a engendré trois types de cellules, qui pour le moment sont encore en phase expérimentale : *les cellules photovoltaïques à multi-jonctions, les cellules photovoltaïques organiques et les cellules photovoltaïques à pigments photosensibles.*

B.3.1 cellules photovoltaïques à multi-jonctions

Elles sont composées de plusieurs couches de matériaux semiconducteurs dont chacune récupère les photons que la couche précédente a laissé passer, ceci pour différentes gammes optiques de la lumière allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Ces cellules captent donc plus de photons qu'une cellule ordinaire. Leur rendement de conversion photovoltaïque est d'environ 34% [68]

B.3.2 cellules photovoltaïques organiques

Elles sont fabriquées à partir des semiconducteurs organiques, principalement des polymères placés sur des substrats. Leur rendement de conversion photovoltaïque est compris entre 3,3 et 7,4 % [9, 69].

B.3.3 cellules photovoltaïques à pigments photosensibles

Elles sont inspirées de la photosynthèse. Elles sont composées d'une couche de nanoparticules d'un semiconducteur à large bande interdite tel que le dioxyde de titane chargées de transporter les électrons, recouverte par un pigment photosensible (un sensibilisateur) qui est chargé de séparer les charges, le tout baigné dans un électrolyte permettant de régénérer le colorant. Le rendement maximum en laboratoire pour ces cellule est d'environ 11% [9, 70].

B.4 Cellules photovoltaïques à pigments photosensibles (DSSC)

L'idée de base à l'origine de ces cellules provient du principe d'absorption de la lumière par les végétaux (la photosynthèse). Elles sont constituées de deux électrodes :

- une contre-électrode (la cathode), souvent constituée d'une couche de platine (Pt), déposée sur un substrat conducteur tel que le dioxyde d'étain (SnO_2) dopé avec le fluor, ou le In_2O_3 dopé avec l'étain ;
- une électrode transparente de SnO_2 (TCO), recouverte d'une couche de nanoparticules d'un semiconducteur à large bande interdite, photosensibilisée par un pigment.

Les deux électrodes sont assemblées l'une contre l'autre, et l'espace entre elles est rempli par un électrolyte liquide contenant un couple redox.

B.4.1 Principe de fonctionnement d'une DSSC

Contrairement à une cellule solaire classique à jonction p-n où le même matériau assure les fonctions d'absorption de la lumière, ainsi que celles de la collecte et le transport des charges, dans une DSSC la lumière est absorbée par le pigment (comme la chlorophylle dans la photosynthèse) tandis que la collecte et le transport d'électrons sont assurés par le semiconducteur à large bande interdite (le même rôle que joue la membrane lipidique des feuilles de plantes dans la photosynthèse).

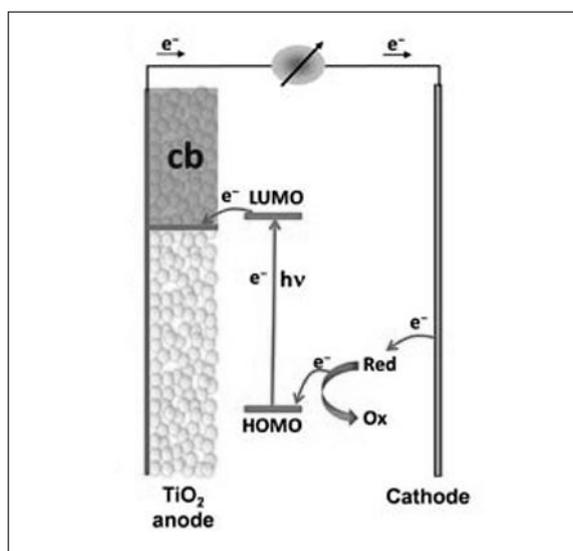


Figure B.1 – Le schéma de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque à pigment photosensible. Un électron du pigment absorbe un photon d'énergie $h\nu$, lui faisant passer de l'orbitale HOMO à l'orbitale LUMO. Celui-ci peut alors s'injecter dans la bande de conduction de l'anatase (TiO_2), afin de débiter dans le circuit extérieur jusqu'à la cathode. La présence du couple redox dans l'électrolyte liquide, permet de régénérer le pigment déficitaire en électrons.

Le principe de fonctionnement d'une DSSC est le suivant :

Un pigment P^0 , imprégné sur un réseau nanoporeux de nanoparticules d'un semiconducteur à large bande interdite (ZnO , TiO_2 ou SnO_2), absorbe un photon d'énergie $h\nu$ issu du soleil, passe dans un état excité P^* et cède un électron à la bande de conduction du semiconducteur chargé de transporter les électrons vers un circuit externe. En perdant son électron, le pigment comporte alors un déficit électronique, il est noté P^+ . La présence d'un couple redox (le médiateur) dans l'électrolyte liquide baignant l'espace entre les deux électrodes, permet de régénérer le pigment. La forme oxydée du couple redox est ensuite réduite à la cathode, bouclant ainsi le circuit.

Nous reportons sur la figure B.2, le schéma d'une DSSC où le semiconducteur employé est un réseau nanoporeux de nanoparticules de l'anatase (TiO_2), avec un médiateur composé du couple redox (I^-/I_3^-). Le pigment organique utilisé à cet effet, est un complexe du ruthénium, offrant un rendement de conversion photovoltaïque d'environ 11% [9].

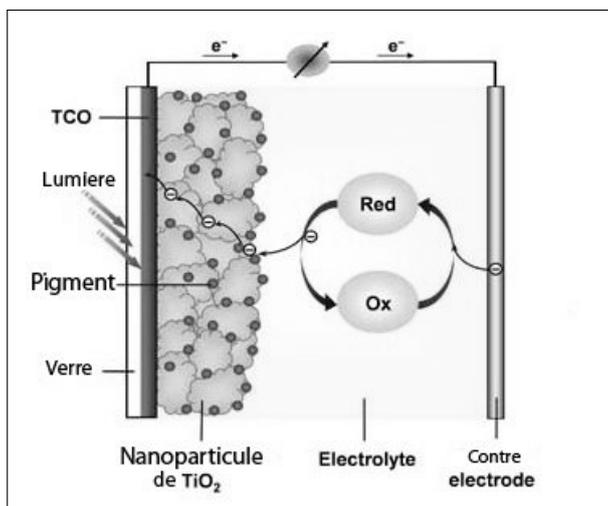
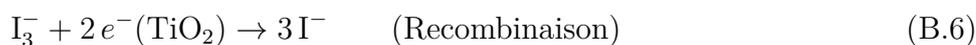
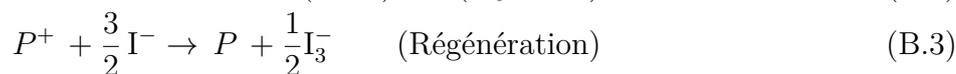
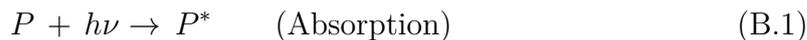


Figure B.2 – Le schéma d'une cellule photovoltaïque à pigment photosensible, à base de nanoparticules de l'anatase TiO_2 .

Lors du fonctionnement d'une DSSC, plusieurs phénomènes physico-chimiques sont mis en jeu. Nous résumons par les équations ci-dessous ces différents phénomènes.



La maîtrise de tous ces phénomènes permet d'améliorer le rendement de conversion photovoltaïque d'une DSSC. Ainsi, plusieurs conditions doivent être respectées dans l'élaboration d'une DSSC afin d'optimiser son rendement de conversion photovoltaïque :

- le pigment utilisé pour la photosensibilisation du semiconducteur doit absorber le maximum de photons dans la gamme optique du visible afin de générer un grand nombre de paires électron-trou ;
- les paires électron-trou générées doivent être rapidement séparées avant que le pigment ne se désexcite, afin de minimiser la recombinaison ;
- les électrons générés doivent être rapidement acheminés vers l'anode, pour débiter dans le circuit extérieur avant une recombinaison par réduction de l'oxydant du couple redox en solution dans l'électrolyte, ou bien avec un éventuel trou porté par un pigment P^+ situé le long de son trajet vers l'anode.

B.4.2 Avantages des nanofils d'anatase dans une DSSC

Dans une DSSC, la morphologie du semiconducteur (TiO_2) est très importante dans le processus de transport électronique [11]. En effet, le transport électronique à travers le réseau de nanoparticules de TiO_2 est de nature diffusive [12]. Cela augmente des pertes électroniques par recombinaison, et affecte profondément l'efficacité d'une DSSC.

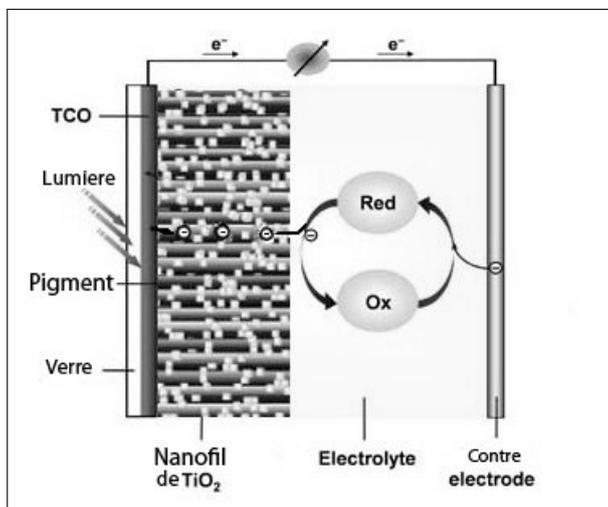


Figure B.3 – Le schéma d'une cellule photovoltaïque à pigment photosensible, dans laquelle le réseau de nanoparticules est remplacé par le réseau de nanofils de TiO_2 .

Afin d'améliorer le transport électronique et par conséquent minimiser ces pertes, il est possible de remplacer le réseau nanoporeux de nanoparticules par un réseau dense de nanofils de TiO_2 [13]. La forme géométrique fine et allongée du nanofil offre aux électrons injectés dans la bande de conduction un canal direct vers l'anode. Ce canal permet aux électrons de voyager beaucoup plus vite à travers le semiconducteur, réduisant les pertes dues aux recombinaisons.

Il s'ensuit donc une augmentation de la probabilité qu'un grand nombre d'électrons puisse atteindre l'anode, augmentant ainsi les performances de la cellule.

Bibliographie

- [1] Michele Lazzeri, Andrea Vittadini, and Annabella Selloni. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Phys. Rev. B*, 63 :155409, Mar 2001.
- [2] J.K. Burdett, T. Hughbanks, G.J. Miller, J.W. Richardson Jr, and J.V. Smith. Structural-electronic relationships in inorganic solids : powder neutron diffraction studies of the rutile and anatase polymorphs of titanium dioxide at 15 and 295 k. *Journal of the American Chemical Society*, 109(12) :3639–3646, 1987.
- [3] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11) :7892, 1990.
- [4] M. Grätzel. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365(1853) :993–1005, 2007.
- [5] T. Muneer, M. Asif, and S. Munawwar. Sustainable production of solar electricity with particular reference to the indian economy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(5) :444–473, 2005.
- [6] DM Chapin, CS Fuller, and GL Pearson. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5) :676–677, 1954.
- [7] B. O'Regan and M. Grätzel. *Nature (London)*, 353 :737, 1991.
- [8] M. Grätzel. The artificial leaf, molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight. *Comments on Inorganic Chemistry*, 12(2-3) :93–111, 1991.
- [9] Gerhard Willeke Adolf Goetzberger, Joachim Luther. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 74 :1–11, 2002.
- [10] S.H. Ko, D. Lee, H.W. Kang, K.H. Nam, J.Y. Yeo, S.J. Hong, C.P. Grigoropoulos, and H.J. Sung. Nanoforest of hydrothermally grown hierarchical ZnO nanowires for a high efficiency dye-sensitized solar cell. *Nano letters*, 11(2) :666–671, 2011.

- [11] KD Benkstein, N. Kopidakis, J. Van de Lagemaat, and AJ Frank. Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(31) :7759–7767, 2003.
- [12] J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Rühle, and A. Zaban. Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(24) :8106–8118, 2004.
- [13] J.B. Baxter and E.S. Aydil. Nanowire-based dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 86(5) :053114–053114, 2005.
- [14] D. Hartmann Douma and R. Gebauer. Optical properties of dye sensitized TiO₂ nanowires from time-dependent density functional theory. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 5(8) :259–261, 2011.
- [15] C. Lanczos. *An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators*. United States Governm. Press Office, 1950.
- [16] Y. Saad. *Iterative methods for sparse linear systems*. Society for Industrial Mathematics, 2003.
- [17] O.B.I. Malcioglu, R. Gebauer, D. Rocca, and S. Baroni. turbotddft-a code for the simulation of molecular spectra using the liouville-lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation theory. *Computer Physics Communications*, 2011.
- [18] T.N. Truong and E.V. Stefanovich. A new method for incorporating solvent effect into the classical, ab initio molecular orbital and density functional theory frameworks for arbitrary shape cavity. *Chemical physics letters*, 240(4) :253–260, 1995.
- [19] O.B. Malcioglu, A. Calzolari, R. Gebauer, D. Varsano, and S. Baroni. Dielectric and thermal effects on the optical properties of natural dyes : A case study on solvated cyanin. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39) :15425–15433, 2011.
- [20] M. Born and R. Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Annalen der Physik*, 84(20) :457–484, 1927.
- [21] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965.
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.

- [23] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 26, page 376, 1930.
- [24] D.M. Ceperley and BJ Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7) :566–569, 1980.
- [25] J.P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23) :13244, 1992.
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865–3868, 1996.
- [27] M.R. Pederson, R.A. Heaton, and C.C. Lin. Local-density hartree–fock theory of electronic states of molecules with self-interaction correction. *The Journal of chemical physics*, 80 :1972, 1984.
- [28] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10) :5048, 1981.
- [29] RW Godby, M. Schlüter, and LJ Sham. Accurate exchange-correlation potential for silicon and its discontinuity on addition of an electron. *Physical review letters*, 56(22) :2415–2418, 1986.
- [30] Yan Zhao and Donald G Truhlar. Calculation of semiconductor band gaps with the M06-L density functional. *The Journal of chemical physics*, 130 :074103, 2009.
- [31] C.L. Fu and K.M. Ho. First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals : Applications to Nb and Mo. *Physical Review B*, 28 :5480–5486, 1983.
- [32] P.E. Blöchl, O. Jepsen, and OK Andersen. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 49(23) :16223, 1994.
- [33] J. Ihm, A. Zunger, and M.L. Cohen. Momentum-space formalism for the total energy of solids. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 12 :4409, 1979.
- [34] P. Pulay. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Molecular Physics*, 17(2) :197–204, 1969.
- [35] DR Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20) :1494–1497, 1979.
- [36] L. Kleinman and DM Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20) :1425–1428, 1982.

- [37] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt. Car-parrinello molecular dynamics with vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, 47(16) :10142, 1993.
- [38] RP Feynman. Forces in molecules. *Physical Review*, 56(4) :340, 1939.
- [39] E. Runge and E.K.U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12) :997–1000, 1984.
- [40] E.K.U. Gross and K. Burke. Basics. *Time-dependent density functional theory*, pages 1–13, 2006.
- [41] M.E. Casida. *Time-dependent density functional response theory for molecules*, volume 1. World Scientific : Singapore, 1995.
- [42] A. Royer. Galilean space-time symmetries in liouville space and wigner-weyl representations. *Physical Review A*, 45(2) :793, 1992.
- [43] D. Rocca, R. Gebauer, Y. Saad, and S. Baroni. Turbo charging time-dependent density-functional theory with lanczos chains. *The Journal of chemical physics*, 128 :154105, 2008.
- [44] Jinghan Wang, Sidney Yip, S. R. Phillpot, and Dieter Wolf. Crystal instabilities at finite strain. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :4182–4185, Dec 1993.
- [45] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2471–2474, Nov 1985.
- [46] L. Verlet. Computer. *Physical Review*, 159 :98–103, 1967.
- [47] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, et al. Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(39) :395502, 2009.
- [48] <http://www.quantum-espresso.org>.
- [49] H. Tang, H. Berger, PE Schmid, F. Levy, and G. Burri. Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals. *Solid state communications*, 87(9) :847–850, 1993.
- [50] B. Walker and R. Gebauer. Ultrasoft pseudopotentials in time-dependent density-functional theory. *The Journal of chemical physics*, 127 :164106, 2007.

- [51] A. Nauts and R.E. Wyatt. New approach to many-state quantum dynamics : The recursive-residue-generation method. *Physical review letters*, 51(25) :2238–2241, 1983.
- [52] W.R. Duncan and O.V. Prezhdo. Electronic structure and spectra of catechol and alizarin in the gas phase and attached to titanium. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(1) :365–373, 2005.
- [53] D.H. Douma, B. M’Passi-Mabiala, and R. Gebauer. Optical properties of an organic dye from time-dependent density functional theory with explicit solvent : The case of alizarin. *The Journal of Chemical Physics*, 137 :154314, 2012.
- [54] L.G.C. Rego and V.S. Batista. Quantum dynamics simulations of interfacial electron transfer in sensitized tio₂ semiconductors. *Journal of the American Chemical Society*, 125(26) :7989–7997, 2003.
- [55] Peng Wang, Shaik M. Zakeeruddin, Jacques-E. Moser, and Michael Grätzel. A new ionic liquid electrolyte enhances the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(48) :13280–13285, 2003.
- [56] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model. *The Journal of chemical physics*, 110 :6158, 1999.
- [57] F. Tran, P. Blaha, K. Schwarz, and P. Novák. Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons : Applications to transition-metal monoxides. *Physical Review B*, 74(15) :155108, 2006.
- [58] D. Marx and M. Parrinello. Ab initio path integral molecular dynamics : Basic ideas. *The Journal of chemical physics*, 104 :4077, 1996.
- [59] M.E. Tuckerman, D. Marx, M.L. Klein, and M. Parrinello. Efficient and general algorithms for path integral car-parrinello molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*, 104 :5579, 1996.
- [60] AE Lutskii, VV Prezhdo, LI Degtereva, and VG Gordienko. Spectroscopy of intermolecular field interactions in solutions. *Russian Chemical Reviews*, 51(8) :802–817, 1982.
- [61] A. E. Becquerel. *C. R. Acad. Sci.*, 9 :561, 1839.
- [62] G.L. Pearson D.M. Chapin, C.S. Fuller. *J. Appl. Phys*, 25 :676, 1954.
- [63] et al. M.A. Green. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 9 :49, 2001.
- [64] P. Campbell M. A. Green Jianhua Zhao, Aihua Wang. *Electron Devices, IEEE Transactions*, 46 :1978–1983, 1999.

- [65] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, et al. Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 11(4) :225–230, 2003.
- [66] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla. New world record efficiency for Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 19(7) :894–897, 2011.
- [67] T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, et al. 16.0% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells. *Japanese journal of applied physics*, 36(10) :6304–6305, 1997.
- [68] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E.D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(1) :12–20, 2012.
- [69] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu. For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Advanced Materials*, 22(20) :E135–E138, 2010.
- [70] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, and L. Han. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters*, 45(24/28) :638, 2006.