

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la technologie Houari Boumedienne

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade
Magister
(option Chimie Théorique)

par

Mademoiselle AMMAR AOUCICHE Hafida

sur

**Etude Quantique de la Structure et des Propriétés Electroniques
de Polymères Organiques**

Soutenue le 26 mai 2001 devant le jury suivant :

F Amrani	Professeur	USTHB	Président
A. Boucekkine	Professeur	U. Rennes1	Examineur
B. Maouche	Professeur	USTHB	Examineur
H. Meghezzi	Maître de conférences	USTHB	Examineur
M. Nait Achour	Maître de conférences	USTHB	Examineur
S. Djennane- Bousmaha	Maître de conférences	USTHB	Directeur de thèse



REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Abdou BOUCEKKINE d'avoir accepté de m'intégrer à son équipe de recherche et pour sa collaboration permanente. Qu'il soit assuré de notre souci de préserver le capital scientifique et moral dont nous avons eu le privilège d'hériter...

Je tiens particulièrement à remercier Madame Sema DJENNANE, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, d'avoir bien voulu diriger ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a apporté à mon travail, pour son soutien et pour les conseils dont elle m'a si généreusement fait bénéficier.

Je remercie très respectueusement Monsieur Farouk AMRANI, Professeur à L'U.S.T.H.B pour le grand honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Abdou BOUCEKKINE, Professeur à l'Université de RENNES 1, pour avoir bien voulu faire partie de ce jury malgré ses nombreuses responsabilités.

Monsieur Boubekour MAOUCHE Professeur à L'U.S.T.H.B me fait l'honneur de participer à mon jury de thèse et d'examiner mon travail. Je lui exprime mes sincères remerciements.

Monsieur Hacène MEGHEZZI Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, fait partie de mon jury de thèse. J'en suis très honoré.

Je remercie vivement Monsieur Madjid NAIT ACHOUR, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de juger ce travail.

Je suis très heureuse de pouvoir exprimer mon admiration et ma reconnaissance à Madame le Professeur Ghania BOUCEKKINE pour les riches enseignements qu'elle m'a dispensés.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements tous les membres de notre laboratoire, Mme Yamina AKACEM et Melle Dalila HAMMOUTENNE Maîtres de Conférences à l'U.S.T.H.B, Mme Nabila AZZOUZ Chargée de cours à l'U.S.T.H.B, Melle Frikhia CHEIKH Maître assistante à l'U.S.T.H.B, Mr Idir HADJEBAR Maître assistant à l'U.S.T.H.B, Mr Réda BELMECHERI Maître assistant au centre universitaire de Laghouat, Melle Nadia DJABRA et Mr Abdelkader LADJARAFI pour leur soutien moral et leur collaboration fructueuse.

Nous saisissons cette occasion pour exprimer notre reconnaissance à toute l'équipe du Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire (L.C.S.I.M) de l'Université de RENNES 1, dirigé par Monsieur Jean François HALET pour leur collaboration fructueuse.

J'adresse également mes remerciements à la direction, à l'administration et à l'équipe du centre de calcul de notre faculté, pour l'aide apportée lors de la réalisation matérielle de cette thèse. J'associe dans cette pensée tous mes amis et collègues de la faculté.

Enfin je remercie mon père, ma mère, mes frères et sœurs , de m'avoir soutenue moralement, de m'avoir accompagnée dans mon parcours, et de m'avoir donnée l'affection nécessaire pour cela.

Sommaire

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

I	-	1.	ETAT	DE	LA	5
QUESTION.....						9
I - 2. BIBLIOGRAPHIE.....						

CHAPITRE II

METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE

II - 1. METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE MOLECULAIRE.....	16
II - 1 - 1. Equation de Schrödinger pour un système polyélectronique.....	17
II - 1 - 2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	20
II - 1 - 3. Méthode de Hartree - Fock - Roothaan.....	20
II - 1 - 3 - 1. Le cadre de Hartree - Fock	23
II - 1 - 3 - 2. Equations de Roothaan - Hall.....	25
II - 1 - 4. Méthodes Post - SCF.....	26
II - 1 - 4 - 1. Méthode d'Interaction de Configuration	26
II - 1 - 4 - 2. Méthode Möller - Plesset	27
II - 1 - 5 . Méthodes semi-empiriques.....	27
II - 1 - 5 - 1. Introduction.....	30
II - 1 - 5 - 2. Approximation NDDO	31
II - 1 - 5 - 3. Méthode MNDO	34
II - 1 - 5 - 4. Méthode AM1.....	35
II - 1 - 5 - 5. Méthode PM3	36
II - 2. METHODES QUANTIQUES D'ETUDE DES POLYMERES.....	36
II - 2 - 1. Introduction.....	36
II - 2 - 2. Méthode LCAO – SCF – CO.....	37
II - 2 - 2 - 1. Orbitales Cristallines.....	39
II - 2 - 2 - 2. Equations de Hartree-Fock-Roothaan.....	46
II - 2 - 3. Méthode MNDO adaptée pour le solide.....	47
II - 2 - 4. Définition des grandeurs calculés.....	49
II - 3. BIBLIOGRAPHIE.....	

CHAPITRE III

ETUDE QUANTIQUE DU POLYPYRROLE, DU POLYTHIOPHENE, DU POLYFURANNE, DU POLYPARAPHENYLENE ET DE LA

POLYPYRIDINE	53
III - 1. INTRODUCTION	54
III - 2. CHOIX DE LA METHODE	54
III - 2 - 1. Présentation des composés et mode d'enchaînement	56
III - 2 - 2. Etude conformationnelle AM1, PM3 et Ab initio STO-3G du bipyrrole, bifuranne, bithiophène et du biparaphénylène.....	57
III - 2 - 2 - 1. Etude conformationnelle AM1, PM3 et Ab initio STO-3G des dimères α - α' et du diparaphénylène	60
III - 2 - 2 - 2. Etude conformationnelle AM1, PM3 et Ab initio STO-3G des dihérocycles α - β	
III - 3. ETUDE QUANTIQUE AM1 DES POLYPYRROLE, POLYTHIOPHENE, POLYFURANNE α-α' ET α-β, DU POLYPARAPHENYLENE ET DE LA POLYPYRIDINE 2-5 ET 2-6	63
III - 3 - 1. Etude de la stabilité relative et des propriétés électroniques	
III - 3 - 2. Effet du dopage sur les propriétés électroniques des α - α' polypyrrole, polyfuranne, polythiophène, du paraphénylène et de la polypyridine 2-5	70
III - 3 - 2 - 1. Evolution des propriétés électroniques sous l'effet du dopage.....	71
III - 3 - 2 - 2. Evolution des structures géométriques et de la densité électronique de charge sous l'effet du dopage.....	73
III - 4. BIBLIOGRAPHIE	

CHAPITRE IV

ETUDE QUANTIQUE AM1 DE POLYHETEROCYCLES DERIVES DU POLYPYRROLE , DU POLYFURANNE , DU POLYTHIOPHENE, DU POLYPARAPHENYLENE ET DE LA POLYPYRIDINE	85
IV - 1. INTRODUCTION	
IV - 2. ETUDE QUANTIQUE AM1 DES POLYPYRAZOLES, POLYOXAZOLES, POLYTHIAZOLES, POLYPYRIDINE (2-5) ET POLYPYRIDAZINES	87
IV - 2 - 1. Effet de la substitution d' un carbone du cycle par un azote sur la stabilité, les propriétés électroniques et le Gap d'energie des polyhérocycles de base	89
IV - 2 - 2. Effet de la substitution d' un carbone du cycle par un azote sur la structure géométrique et la densité électronique de charges...	91

IV - 3. ETUDE QUANTIQUE AM1 DES POLY(3-ALKYL HETEROCYCLES)	94
DANS UN ENCHAINEMENT TETE A QUEUE (H-T) ET TETE A TETE (H-H)	95
.....	
IV - 3 - 1. Effet des substituants alkyles sur la stabilité des polyhétérocycles à cinq atomes.....	96
IV - 3 - 2. Effet des substituants alkyles sur les propriétés électroniques et le gap d'énergie des polyhétérocycles.....	98
IV - 3 - 3. Effet de la substitution de l'hydrogène de l'azote par un groupement alkyle sur les propriétés électroniques.	99
IV - 4. ETUDE QUANTIQUE AM1 D'UNE SERIE DE POLYHETEROCYCLES OBTENUS A PARTIR DE BIHETEROCYCLES PONTES PAR UN CARBONE SUBSTITUE.....	99
IV - 4 - 1. Etude quantique AM1 des polybithiophènes pontés par un carbone substitué.	102
IV - 4 - 2. Etude quantique AM1 des polybifurannes et des polybipyrroles pontés par un carbone substitué.....	104
IV - 5. BIBLIOGRAPHIE.....	109
CHAPITRE V	
CONCLUSION GENERALE	113
ANNEXE	
GEOMETRIES OPTIMISEES ET CHARGES ATOMIQUES AM1 DES DIMERES ET DES POLYMERES CORRESPONDANTS.....	

A mes parents

A mes frères et soeurs

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

I - 1. ETAT DE LA QUESTION

Les polymères organiques conducteurs ont commencé à susciter de l'intérêt parmi les scientifiques dès 1973, lorsque Walatka et al. [1,2] découvrent que le polynitrure de soufre $(-SN-)_n$, a les propriétés d'un métal à température ambiante. Sa conductivité électrique étant de l'ordre de $10^3(\Omega.cm)^{-1}$ alors que celle du cuivre est environ $6.10^5(\Omega.cm)^{-1}$. De plus, la découverte d'une méthode électrochimique de synthèse de film souple et mécaniquement résistant de polyacétylène, $(-CH-)_n$ par Shirakawa et al. [3] en 1974, ainsi que l'amélioration de sa conductivité par réaction avec un agent oxydant ou réducteur [4] a révolutionné les connaissances dans le domaine des polymères organiques conducteurs considérés depuis longtemps, comme des isolants. Ainsi, les pionniers des 'métaux organiques' A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger et H Shirakawa ont ouvert la voie au développement d'un type nouveau de matériaux organiques conducteurs combinant en un seul matériau les propriétés mécaniques des polymères aux propriétés électroniques des métaux ; l'impact scientifique de cette découverte, ainsi que ses retombées technologiques importantes aux applications potentielles dans le domaine de l'électronique, l'électrochimie, (blindage électromagnétique, réalisation de contacteurs, d'afficheurs électrochromes, de transistors organiques, batteries) ont d'ailleurs valu à ces auteurs le prix Nobel de Chimie 2000 [5]. Une attention particulière est alors accordée aux polymères organiques conjugués et à leur propriété de transport électrique. Les polymères à liaisons conjuguées, qui sont à l'état neutre des isolants, doivent en fait leur conduction à leur faculté d'être oxydés ou réduits par réaction avec des composés électroaccepteurs (tel AsF_5) ou des composés électrodonneurs (tels les métaux alcalins...). Ce processus est appelé "dopage" selon la terminologie de la physique de l'état solide. Il consiste donc à créer des charges sur la chaîne polymérique. La conduction intrinsèque du polymère est due, non pas au polymère neutre mais à l'ion polymérique. La

neutralité de charge globale est préservée par l'incorporation dans le réseau (ou matrice) de contre-ions qui sont les formes réduites ou oxydées de l'agent dopant. Ainsi, toute une classe de nouveaux matériaux, à base de polypyrrole, polyaniline, polyparaphénylène et polythiophène sont synthétisés par polymérisation électrochimique ou chimique [6]. Ces polyhétérocycles, généralement stables à l'air présentent souvent des difficultés de mise en oeuvre, qui limitent leurs applications industrielles. Depuis une dizaine d'années, différentes recherches sont effectuées pour le développement industriel d'un nouveau type de polymères hétérocycliques obtenus par électropolymérisation du monomère substitué. La fonctionnalisation de la chaîne polymérique [7,8] ou sa rigidification [9,10] par introduction d'un substituant font partie des voies utilisées pour pouvoir moduler les propriétés. L'idée est de développer un matériau qui doit associer à la propriété de conductivité électronique, les avantages classiques d'un polymère, facilité de mise en oeuvre, stabilité, et coût peu élevé.

Parallèlement à cette intense activité des expérimentateurs, un grand nombre de travaux théoriques ont vu le jour afin de tenter d'expliquer les propriétés intrinsèques de différents polymères. Un intérêt particulier a été accordé à la propriété de conductivité électronique des polymères conjugués et à sa relation avec la structure. Les différentes méthodes quantiques d'étude de l'état solide ont été appliquées pour l'interprétation des propriétés électroniques et pour l'étude de leur relation avec la structure. Les principaux systèmes étudiés sont le polyacétylène [11,14,15], la polyaniline [12], le polyparaphénylène [13-15], le polythiophène [15-18], le polypyrrole [15-18, 19] et le polyfuranne [15,17,20] ainsi que quelques polymères dérivés de ces composés.

Au cours de notre recherche bibliographique nous avons constaté que peu de calculs ont été effectués sur les composés dérivés des polyhétérocycles [21]. A notre connaissance aucune étude d'une série complète de polymères à intérêt technologique n'a été réalisée. Il nous a donc semblé

intéressant d'entreprendre, au moyen d'une méthode semi-empirique une étude théorique systématique d'une série de polyhétérocycles potentiellement conducteurs en vue de la détermination de leur structure et de leurs propriétés électroniques. Pour cela nous nous sommes proposés de procéder dans un premier temps [22a] à la comparaison des deux méthodes semi-empiriques AM1[23] et PM3 [24] pour entreprendre ce type d'étude. Une comparaison à l'expérience [8,10,25] et à des résultats de calculs ab initio [13-20]obtenus par d'autres auteurs sur les polyhétérocycles de base (polypyrrole, polythiophène, polyfuranne et polyparaphénylène) sera faite pour cela. Une étude conformationnelle sera également entreprise. Les grandeurs calculées sont les enthalpies de formation, les énergies d'ionisation, les affinités électroniques et le gap d'énergie. La méthode retenue sera appliquée pour étudier l'effet du dopage sur la structure et la conductivité du polypyrrole, polythiophène, polyfuranne, polypyridine et polyparaphénylène dans leur forme la plus stable.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons procédé à une étude quantique AM1 de l'effet de la substitution d'un carbone de l'hétérocycle par un azote, sur la structure, la stabilité, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et le gap d'énergie [22b]. Une comparaison aux quelques valeurs expérimentales ou théoriques existantes pour le polypyrazole, le polythiazole et la polypyridazine, est faite. Nous avons ensuite, appliqué la méthode AM1 à l'étude d'une série de polymères obtenus par électropolymérisation de monomère hétérocyclique (pyrrole, thiophène, furane) fonctionnalisé par introduction d'un substituant alkyle en position 3 par rapport à l'hétéroatome et ce, dans un enchaînement en tête à queue ou tête à tête[22c]. L'effet de la nature du groupement R, sur les propriétés électroniques est analysé. Une comparaison aux valeurs expérimentales de l'énergie d'ionisation, de l'affinité électronique et de la conductivité est faite. La même approche est utilisée pour étudier l'effet de la substitution de l'hydrogène de l'azote du polypyrrole par un alkyle.

Dans la dernière partie [22d] , nous nous sommes

particulièrement intéressés aux propriétés d'un nouveau type de matériaux que sont des polymères dérivés du polythiophène[8-10]. La synthèse de ces polymères par électropolymérisation de bithiophène ponté par un carbone porteur de groupements électroattracteurs ou électrodonneurs [9] a constitué une des stratégies d'accès à des semi-conducteurs à faible bande interdite. Ainsi et compte tenu de la disponibilité de valeurs expérimentales pour ce type de composés nous avons procédé à l'étude quantique AM1 de ces polyhétérocycles. Une extension de cette étude a été effectuée sur les polymères obtenus à partir du bipyrrrole, du bifurane et de la bipyridine pontés, qui à notre connaissance n'ont pas été synthétisés et pour lesquels une prédiction théorique de leurs propriétés électroniques et de leur conductivité est faite [22e].

Enfin, des conclusions ont été tirées et des perspectives projetées.

I - 2. BIBLIOGRAPHIE

1. V.V. Walatka, M.M. Labes et J.H. Perlsteur, Phys. Rev. Let., 31, 1139 (1973)
2. M.M. Labes, P. Love et L.F. Nichols, Chem. Rev. 79,1 (1979)
3. T.Ito, H.Shirakawa, et S. Ikeda, J.Polym. Soc.,11,12 (1974)

4 - a . H.Shirakawa, F.I. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang et A.J. Heeger, J. Chem. Soc.Chem. Com.,578 (1977)

b . C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, C. Gau et A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Let, 39, 1098 (1977)

c . C. Mathis et B. François, Synt. Met., 9, 347 (1984)

5. A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid and Hideki Shirakawa, The Nobel Prize in Chemistry 2000, The Royal Swedish Academy of Sciences. Stockholm, Sweden (Octobre 2000)

6 - a . D.M. Ivory, G.G. Miller, J.M. Sowa, L.W. Shacklette, R.R. Chance, et R.H. Baughman, J. Chem. Phys. 71,1506 (1979)

b . J.F. Rabolt, T.C. Clarke, K.K. Kanazawa, J.R. Reynolds et G.B. Street, J. Chem. Soc. Chem. Com.,347 (1980)

c. R.R. Chance, L.W. Shacklette, G.G. Miller, D.M. Ivory, J.M. Sowa, R.L. Elsenbaumer et R.H. Baughman, J. Chem. Soc. Chem. Com., 348 (1980)

d. K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwark, J. A. Logan, J.F. Rabolt et G.B. Street, J. Chem. Soc. Chem. Com.,854 (1979)

e. D. McInnes, M. A. Druy, P. J. Nigry, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, et A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Com.317 (1981)

f. G.E. Wnek, J.C.W. Chien, F.E. Karasz et L.P. Lillya, Polym. Bull. 20, 1441 (1979)

g. R.R. Chance, L.W. Shacklette, R.L. Elsenbaumer, G.G. Miller, D.M. Ivory, J.M. Sowa, et R.H. Baughman, J. Chem. Soc. Chem. Com.361 (1982)

7 - a. K.Y. Jen, G. G. Miller, R.L. Elsenbaumer, J. Chem. Soc., Chem. Com. 1346(1986)

b. J. Roncali, A. Garreau, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, J. Phys. Chem.,91, 6706, (1986)

c. R.D. Mc Cullough, R.D. Lowe, J. Chem. Soc., Com. 70, (1992)

d. W. Büchner, R. Garreau, M. Lemaire, J. Roncali, J. Elect.Chem., 277, 355, (1990)

- e . P. Audebert, G. Bidan, M. Laprowski, *J. Chem. Soc., Chem. Com.*, 887, (1986)
- f . M. Salmon, G. Bidan, *J. Elect. Soc.*, 132, 1897 (1985)
- 8 - a . T.C. Chung, J.H. Kaufman, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B*, 30 (2), 702 (1984)
- b. R.D. Mc Cullough, S. Tristram-Nagle, S.P. Williams, R.D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 4910 (1993)
- c. B. Pépin-Donat, E. Rebourt, A. Viallat, *J. Chim. Phys.* 92, 779 (1995)
- d. E. Schulz, V. Bethmont, K. Fahmi, F. Fache, M. Lemaire, *J. Chim. Phys.* 92, 783 (1995)
- e. F. Demanze, F. Garnier, *J. Chim. Phys.* 92, 835 (1995)
- f. J.L. Ciprelli, C. Clarisse, *J. Chim. Phys.* 92, 871 (1995)
- g. M. Costa, F. Chao, E. Museux, C. Tian, *J. Chim. Phys.* 92, 839 (1995)
- h. C. Sentein, B. Mouanda, A. Rosilio, C. Rosilio, *J. Chim. Phys.* 92, 883 (1995)
- i. P.F. VanHutter, R.E. Gill, J.K. Herrema, G. Hadziioannou, *J. Phys. Chem.*, 99, 3218 (1995)
- j. J. Mardalem, E. J. Samuelsen, O. R. Konestabo, M. Hanfland, M. Lorenzen, *J. Phys. Cond. Mat.* 10, 7145 (1998)
- k. T. Kaneko, H. Suzuki, N. Matsui, T. Shimidzu, *Synt. Met.*, 41-43, 393 (1991)
- l. P. Buvat, P. Hourquebie, *Macromolecule*, 30, 2685 (1997)
- m. T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolo, L. Trimarco, G. Zotti, *Synt. Met.* 83, 57 (1996)
- n. J. Roncali, *Chem. Rev.* 92, 711 (1992)
- o. J. Roncali, F. Garnier, *New Journal of Chemistry*, Vol 10, No 4-5 (1986)
- p. K. Müller, P. Novak, K.S.V. Santhanam, O. Haas, *J. Am. Chem. Soc.* 207 (1997)
- q. M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc. Chem. Com.* 873 (1986)

- r. S.Hotta, S. D. D. V.Rughooputh, A. J. Heeger, F. Wudl, *Macromolecule* 20 (1987)
- s. C. Botta, P.C. Stein, Bolognesi, M. Catellani, et Z. Geng, *Am. Phys. Soc.*99,3331 (1994)
- t. N.S. Sariciftci, M. Mehring, K.U. Gaudi, P. Bäueril, *J. Chem. Phys.*, 96, 9, 7164 (1992).
- 9 - a. F. Wudl, M. Kobayashi et A. J. Heeger, *J. Org. Chem.* 49, 3382, (1984)
- b. J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, and J. H. Perlstein, *J.Am.Chem.Soc.* 95, 948, (1973)
- c. M. Mizuno, A.F. Garito, and M.P. Cava, *J.Chem. Soc., Chem.Com.* 18, (1978)
- d. E. E. Havinga, W.ten Hoeve, and H. Wynberg, *Polym.Bull.* 29, 119, (1992)
- e. E.E. Havinga, W.ten Hoeve, and H. Wynberg, *Synt.Met.* 55, 299, (1993)
- f. A.J.W. Toe, *Chem. Phys.* 100, 8463,(1994)
- 10 - a. J. Roncali, H. Brisset, C. Thobie-Gautier, M. Jubault, A. Gorgues, *J. Chim. Phys.*, 92, 771 (1995)
- b. J. Roncali, C. Thobie-Gautier, M. Jubault, A. Gorgues, *J. Chim. Phys.*, 92, 767 (1995)
- c. H. Brisset, C. Thobie-Gautier, M. Jubault, A. Gorgues, J. Roncali, *J. Chem. Soc.Chem.Com.* 1305 (1994)
- d. T.M. Lambert et J.P.Ferraris, *J.Chem. Soc. Chem. Com.*,752 (1991)
- 11 - a. T. Yamanobe, I. Ando, et G.A. Webb, *J. Mol. Struct.(Theochem)*, 151,191 (1987)
- b. K. Yoshizawa, A. Ito,K. Tanaka, et T. Yamabe, *Int. J. Quant. Chem.*, 45,391 (1993)
- c. C. Kollmar et H. Sixl, *J. Chem. Phys.* 88,2,1343(1988)
- d. C.X. Cui, M. Kertesz, M. Dupuis, *J. Chem. Phys.* 93,8,5890(1990)
- e. J. L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey, G. G. Nicolas et Ph. Durand, J.

Chem. Phys. 75, 1, 266 (1981)

12 - a. S. Stafström, J.L. Brédas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang, et A.G. MacDiarmid, Phys. Rev. Let., vol 59, n13, 1464 (1987)

b. D.S. Boudreaux, R.R. Chance, J.F. Wolf, L.W. Shackelette, J.L. Brédas, B. Thémans, J.M. André, et R. Silbey, J. Chem. Phys. 85, 8, 45584 (1986)

c. J. G. Masters, J. M. Ginder, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, J.Chem.Phys., Vol 96, No. 6, 4768 (1992)

d. J.G.Masters, J.M. Ginder, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Synt. Met. 37,45 (1990)

e. J.G. Masters, J.M. Ginder, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Solid State Com. 72, 987 (1989)

13 - a. J.L. Brédas, R.R. Chance, R.H. Baughman, R.Silbey, Int. J. Quant. Symposium 1S. 231 (1981)

b. T. Hughbanks, J. K. Burett, J. Chem. Phys. 88,2,1328 (1988)

14 . J.L. Brédas, R.R. Chance, H.H. Baughman, R. Silbey, J.Chem. Phys. 76,7, (1982)

15 - a. Y.S. Lee, M. Kertesz, J. Chem. Phys., 88, 4 (1988)

b. S. Jenekhe, Nature, 322, 345 (1986)

c. S. Jenekhe, Macromolecule, 19, 2663 (1986)

d. J.L Brédas, J. Chem. Phys. 82, 3808 (1985)

e. J.L. Brédas, A.J. Heeger, F. Wudl, J. Chem. Phys. 85, 4, 73 (1986)

16 - a. J.L. Brédas, G.B. Street, B. Thémans, et J.M. André, J. Chem. Phys. 83, 3, 1323 (1985)

b. J.L. Brédas, B. Themans, J.G. Fripiat, J.M. André, R.R. Chance, Phys. Rev. B29, 6761, (1984)

17 - a. A. Onipko, Y. Klymenko, et L. Malysheva, J. Chem. Phys.107,13, 5032 (1997)

b. A.K. Bakshi, N.K. Ray, J. Chem. Phys.88,1,386 (1988)

c. J. Kagan , S.K. Arora, Heterocycles 20,1937, (1983)

- d. J. Kagan , S.K. Arora, Tetrahedr. Let.1983,20,(1987)
- e. D.D. Cunningham, L. Lagurn- Davidson ,H.B. Mark, C.V.Pham, H. Zimmer, J. Chem Soc, Chem. Com.,1021, (1987)
- f. Ch. Ehrendorfer et A. Karpfen J. Phys.Chem., 99, 5341 (1995)
- 18 - a. V. Hernandez, J.T. Lopez Navarrete, J.L. Marcos, Synt. Met., 41-43, 789, (1991)
- b. P.Otto, A. K. Bakhshi, et J.Ladik, J. Mol. Struct. (Theochem) 135, 209 (1986)
- c. A. K. Bakhshi, J. Ladik, et M. Seel, Phys. Rev. B 35, 704 (1987)
19. T.L. Porter, D. Minor, D. Zhang, J. Phys. Chem., 99, 13213, (1995)
- 20 - a. B.Thémans, J.L. brédas, M. Catellani, S. Destri et W. Porzio, Synt. Met., 26, 259, (1988)
- b. R. Colle, A. Curioni, J. Am. Chem. Soc., 120.,4832, (1998)
- 21 - a. A.K. Bakshi, J. Chem. Phys., Vol. 96, No. 3, 2339 (1992)
- b. J.M. Toussaint, B. Thémans, J.M. André, J.L. Brédas, Synt. Met., 28, C205, (1989)
- c. H. Subramanian, J.B. Lagowski, Int. J. Quant. Chem. Vol 66, 229, (1998)
- d. A.K. Bakhshi, Deepika, J. Ladik, Solid State Com., Vol. 101, No. 5, 347, (1997)
- e. J.M. Toussaint, J.L. Brédas, Synth. Met. 61, 103, (1993)
- 22 - a. H. Ammar Aouchiche, S. Djennane, 1^o Journées Scientifiques et Pédagogiques de l'Institut de Chimie (U.S.T.H.B) Alger, Algérie (Juin 1999).
- b. H. Ammar Aouchiche, S. Djennane, 2^o Journées Scientifiques et Pédagogiques de l'Institut de Chimie (U.S.T.H.B) Alger , Algérie (Mai 2000)
- c. H. Ammar Aouchiche, S. Djennane, Colloque Trans-méditerranéen sur la chimie des hétérocycles TRAMECH , Marseille (Février 2000).
- d. H. Ammar Aouchiche, S. Djennane, IV^{èmes} Journées d' Etudes sur les Polymères JEP 2000, Taghit, Algérie, (Avril 2000).
- e. H. Ammar Aouchiche, S. Djennane, A. Boucekkine, publication

internationale en préparation à soumettre à une revue des matériaux

23. M.J.S.Dewar, E.G.Zoebish, E.F.Healy et J.J.P.Stewart, *J.Am.Chem.Soc.*, 107, 3902, (1985)
24. J.J.P.Stewart, *J.Comput.Chem.*10, 209, (1989)
- 25 - a. T. Yamamoto, T. Maruyama, Z.H. Zhou, T. Kanbara, M. Hishinuma, K. Kubota, *Synt. Met*, 41-43, 1587, (1991)
 - b. A. Bolognesi, M. Catellani, S. Desti, W. Porzio, *Synth. Met.*, 18, 129, (1987)
 - c. T. Hagiwara, K. Iwata, *Synt. Met*, 14, 61, (1986)
 - d. M. Kobayashi, J. Chen, T.C. Chung, F. Moraes, A.J. Heeger, F. Wudl, *Synt. Met.* 9, 77, (1984)
 - e . G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, 135, 173, (1982)

II - 1. METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE MOLECULAIRE

II - 1 - 1. Equation de Schrödinger pour un système polyélectronique

L'équation de Schrödinger [1] décrivant les états stationnaires d'une molécule à n électrons et L noyaux s'écrit :

$$\hat{H}\Psi = E_T\Psi$$

(1)

où :

Ψ est la fonction d'onde .

E_T l'énergie totale.

\hat{H} l'opérateur Hamiltonien du système.

Compte tenu de l'approximation non relativiste qui consiste à ne pas tenir compte de la variation de la masse avec la vitesse et à négliger les termes de couplage spin-orbitales et spin-spin l'opérateur Hamiltonien du système , s'écrit :

$$\hat{H}(1,2,\dots,n,1,2,\dots,L) = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{k=1}^L -\frac{Z_k e^2}{r_{ik}} + \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right] + \sum_{k=1}^L \left[-\frac{\hbar^2}{2M_k} \Delta_k + \sum_{l>k}^L \frac{Z_k Z_l e^2}{R_{kl}} \right]$$

(2)

avec :

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{Opérateur Laplacien})$$

Z_k : charge du noyau k .

r_{ik} : distance entre l'électron i et le noyau k .

r_{ij} : distance entre les électrons i et j .

R_{kl} : distance entre les noyaux k et l.

x_i, y_i, z_i : coordonnées cartésiennes de l'électron i.

M_k : masse du noyau k.

m_e : masse de l'électron.

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h: constante de Planck.)

II - 1 - 2. Approximation de Born-Oppenheimer [2] et résolution de l'équation électronique

Basée sur le fait que la masse des noyaux est très grande par rapport à celle des électrons, l'approximation de Born-Oppenheimer consiste à supposer les noyaux fixes et à décrire le mouvement des électrons indépendamment de celui des noyaux. Le terme d'énergie cinétique des noyaux est nul et le terme relatif à l'énergie de répulsion entre les noyaux est supposé constant.

\hat{H} devient alors en u.a :

$$\hat{H}(1,2,\dots,n,1,2,\dots,L) = \sum_i^n \left[\left(-\frac{\Delta_i}{2} + \sum_k^L -\frac{Z_k}{R_{ik}} \right) + \sum_{j|i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] + V_{\text{Noyaux}}$$

(3)

Si on introduit l'hamiltonien de coeur $h^c(i)$ qui décrit l'électron i seul dans le champ des L noyaux, l'équation (3) devient :

$$\hat{H}(1,2,\dots,n,1,2,\dots,L) = \sum_i^n \left[h^c(i) + \sum_{j|i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] + V_{\text{Noyaux}}$$

(4)

ou encore :

$$\hat{H}(1,2,\dots,n,1,2,\dots,L) = \hat{H}_e(1,2,\dots,n) + V_{\text{Noyaux}}$$

(5)

\hat{H}_e qui est l'Hamiltonien électronique du système s'écrit en u.a :

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^L \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

(6)

Afin de séparer le mouvement des électrons de ceux des noyaux , on approche la fonction d'onde totale Ψ par un produit de 2 fonctions, Ψ_e et Ψ_N relatives respectivement au mouvement des électrons dans un champ de noyaux fixes et à celui des noyaux.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}) \Psi_N (\mathbf{R})$$

(7)

Ainsi l'équation (1) se sépare en deux équations l'une relative au mouvement des noyaux :

$$\hat{H}_N \Psi_N = E_N \Psi_N$$

(8)

et l'autre , aux électrons :

$$\hat{H}_e \Psi_e(\mathbf{r}) = E_e \Psi_e(\mathbf{r})$$

(9)

La résolution de l'équation (9) nous donnera les énergies électroniques et les fonctions propres Ψ_e associées qui restent fonctions propres de l'opérateur \hat{H} du système moléculaire dans une configuration nucléaire selon:

$$\hat{H} \Psi_e(1,2,\dots,n) = E_T \Psi_e(1,2,\dots,n)$$

(10)

avec

$$E_T = E_e + E_{\text{repulsion noyaux}} = E_e + V_N$$
(11)

La résolution de l'équation (8) qui concerne le mouvement des noyaux nécessite la connaissance de l'énergie E_e qui est utilisée comme énergie potentielle dans \hat{H}_N selon :

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{E}_e$$
(12)

où \hat{T}_N est l'opérateur associé à l'énergie cinétique des noyaux.

$$\hat{T}_N = \sum_{k=1}^L -\frac{\hbar^2}{2M_k} \Delta_k$$
(13)

La résolution préalable de l'équation de Schrödinger électronique est par conséquent nécessaire, lors de toute étude quantique d'un système moléculaire. Cependant le terme de répulsion électronique qui existe dans \hat{H}_e empêche la séparation analytique de l'équation (9). Pour cela des approximations supplémentaires ont été introduites, qui consistent :

- Soit à développer la fonction d'onde polyélectronique sous forme de fonctions d'onde monoélectroniques selon le modèle à particules indépendantes de Hartree-Fock. Ce qui a donné naissance aux différentes méthodes :
 - Les méthodes non empiriques (méthode de Hartree-Fock-Roothaan) où tous les termes sont calculés analytiquement.

- Les méthodes semi-empiriques issues du cadre de Hartree-Fock-Roothaan dans lesquelles on introduit en plus l'approximation du Recouvrement Différentiel Nul (RDN) et où certaines grandeurs sont évaluées au moyen de paramètres ajustés pour reproduire l'expérience.

- Soit à décomposer l'hamiltonien \hat{H}_e en une somme d'hamiltoniens effectifs monoélectroniques où les différents termes sont évalués empiriquement. (méthodes empiriques de Huckel et de Huckel Etendue par exemple).
- Dans les méthodes plus récentes de la fonctionnelle de la densité électronique, DFT (Density Functional Theory), toutes les caractéristiques d'un système quantique sont exprimées à l'aide de la fonction densité électronique $\rho(r)$, l'énergie électronique étant décrite par :

$$E = E[\rho(r)] \quad (14)$$

II - 1 - 3. Méthode de Hartree - Fock - Roothaan

II - 1 - 3 - 1. Le cadre de Hartree - Fock [3]

Le modèle de Hartree - Fock (modèle à particules indépendantes), consiste à associer à chaque électron une fonction d'onde $\Phi(i)$ et à développer la fonction d'onde polyélectronique Ψ_e sous la forme d'un déterminant de Slater qui est un produit antisymétrisé des fonctions d'onde monoélectroniques $\Phi(i)$, encore appelées spin-orbitales car elles font intervenir la fonction de spin $\alpha(i)$ ou $\beta(i)$ associée à chaque électron et qui s'écrivent :

$$\Phi(i) = \phi(i) \alpha(i)$$

(15)

$$\Phi(i) = \phi(i) \beta(i)$$

$\phi(i)$ étant la fonction d'espace .

Pour un système à couches fermées , comportant n électrons , le nombre d'orbitales occupées est $m = n/2$, le déterminant de Slater [4] s'écrit :

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1)... & \phi_m(1)\alpha(1) & \phi_m(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2)... & \phi_m(2)\alpha(2) & \phi_m(2)\beta(2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n)... & \phi_m(n)\alpha(n) & \phi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix}$$

(16)

La fonction Ψ_e étant normée, l'énergie du système polyélectronique est calculée au moyen de la relation :

$$E_e = \langle \Psi_e | H_e \Psi_e \rangle$$

(17)

H_e étant défini selon l'équation (6)

Le développement de l'équation (17) conduit à :

$$E_e = \sum_{k=1}^m \left[2h_{kk}^c + \sum_{l=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \quad (18)$$

h_{kk}^c est l'intégrale monoélectronique de cœur :

$$h_{kk}^c = \langle \phi_k | h^c | \phi_k \rangle \quad (19)$$

J_{kl} est l'intégrale coulombienne qui représente la répulsion entre les distributions électroniques $\phi_k^*(1)\phi_k(1)$ et $\phi_l^*(2)\phi_l(2)$.

$$J_{kl} = \left\langle \phi_k(1)\phi_k(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_l(2)\phi_l(2) \right\rangle \quad (20)$$

K_{kl} est l'intégrale d'échange qui exprime la répulsion entre les distributions électroniques $\phi_k^*(1)\phi_l(1)$ et $\phi_l^*(2)\phi_k(2)$.

$$K_{kl} = \left\langle \phi_k(1)\phi_l(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_l(2)\phi_k(2) \right\rangle \quad (21)$$

Les meilleures orbitales (OM) ϕ_k sont déterminées variationnellement en minimisant l'énergie par rapport à ces fonctions . Cette condition d'énergie minimale ($\delta E = 0$ et $\delta^2 E > 0$) doit être réalisée avec la contrainte de la condition d'orthonormalité des fonctions d'onde .

$$\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl} \quad \begin{cases} \delta_{kl} = 0 & \text{si } k \neq l \\ \delta_{kl} = 1 & \text{si } k = l \end{cases} \quad (22)$$

δ_{kl} étant le symbole de Kronecker

L'utilisation de multiplicateurs de Lagrange permet de

résoudre simplement ce problème d'extremum avec contraintes et conduit aux équations monoélectroniques de Hartree - Fock suivantes :

$$\hat{F}(i) \phi_k(i) = \epsilon_k(i) \phi_k(i) \quad (23)$$

\hat{F} est l'opérateur monoélectronique de Fock , donné par l'expression :

$$\hat{F}(i) = h^c(i) + \sum_1 (2J_1(i) - K_1(i)) \quad (24)$$

Où

$h^c(i)$ est l'Hamiltonien de cœur relatif à l' électron (i) .

$J_1(i)$ est l'opérateur de coulomb défini selon :

$$\hat{J}_1(i) = \int_{\tau_j} \frac{1}{r_{ij}} \phi_1^*(j) \phi_1(j) d\tau_j \quad (25)$$

$K_1(i)$ est l'opérateur d'échange défini par son action sur une OM $\phi_k(i)$:

$$\hat{K}_1(i) \phi_k(i) = \phi_1(i) \int \frac{1}{r_{ij}} \phi_1(j) \phi_k(j) d\tau_j \quad (26)$$

$K_1(i)$ " échange " l'électron i entre les OM ϕ_k et ϕ_1 .

La résolution des équations (23), pour déterminer les OM ϕ_k , ne peut s'effectuer que de façon itérative , selon la méthode du champ autocohérent ou Self Consistent Field en anglais (SCF). Le jeu des OM de départ, pouvant être les fonctions propres de l'hamiltonien de coeur h^c .

II - 1 - 3 - 2 . Equations de Roothaan – Hall (1951) [5-7]

Dans les équations de Hartree- Fock , Roothaan [5] a introduit l'approximation LCAO[7] (Linear Combination of Atomic Orbitals), qui consiste à décomposer chaque orbitale moléculaire ϕ_k sur une base d'orbitales atomiques (OA) φ_r :

$$\phi_k = \sum_{r=1}^{n'} C_{rk} \varphi_r \quad (27)$$

n' étant la dimension de la base utilisée , qui doit en principe être infinie pour obtenir la solution exacte de HF . En pratique la base est limitée.

L'introduction de la relation (27) dans les équations de Hartree - Fock transforme ces dernières en un système d'équations linéaires à n inconnues de la forme :

$$\sum_{r=1}^{n'} C_{rk} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \quad (28)$$

dont la forme matricielle est :

$$\mathbf{FC}_k = e_k \mathbf{SC}_k \quad (29)$$

\mathbf{C}_k est le vecteur dont les composantes sont les coefficients C_{rk} de l'orbitale moléculaire ϕ_k décomposée sur la base des orbitales atomiques $\{\varphi_r\}$.

e_k est l'énergie de l'OM ϕ_k .

\mathbf{S} est la la matrice de recouvrement dont les éléments sont :

$$S_{rs} = \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle$$

(30)

\mathbb{F} est la matrice de Fock dont les éléments sont donnés par la relation suivante:

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_t \sum_u P_{tu} \left[(rs / tu) - \frac{1}{2} (rt / su) \right]$$

(31)

où

$$h_{rs}^c = \langle \varphi_r | \mathbf{h} | \varphi_s \rangle$$

(32)

(rs/tu) et (ru/ts) sont les intégrales de répulsion biélectronique :

$$(rs / tu) = \left\langle \varphi_r(i) \varphi_s(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_t(j) \varphi_u(j) \right\rangle$$

(33)

et P_{tu} est un élément de la matrice densité.

$$P_{tu} = 2 \sum_1^m C_{t1} C_{u1}$$

(34)

La résolution de l'équation (29) nécessite une transformation unitaire afin d'aboutir au problème aux valeurs propres suivant :

$$\mathbb{F}' \mathbf{C}'_k = e_k \mathbf{C}'_k$$

(35)

où \mathbb{F}' est la matrice symétrique :

$$\mathbb{F}' = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbb{F} \mathbf{S}^{1/2}$$

(36)

La résolution de l'équation (35) donnera les e_k et les C'_k qui sont reliés aux C_k par :

$$C'_k = S^{-1/2} C_k$$

(37)

Les éléments F_{rs} dépendant des C_{kr} , la résolution est itérative; pour démarrer celle-ci on peut partir, par exemple des vecteurs propres de l'hamiltonien h^c et on procède à une succession de calculs jusqu'à autocoherence.

Dans le cadre de Hartree - Fock – Roothaan , nous distinguons deux formalismes:

- le formalisme RHF (Restricted Hartree –Fock) où chacun des électrons de spin opposés sont représentés par la même fonction d'espace . Ce formalisme est dit ROHF lorsqu'il s'adresse à un système à couches ouvertes tel qu'un monoradical .
- le formalisme UHF (Unrestricted Hartree –Fock) développé pour traiter les systèmes à couches ouvertes. La méthode UHF sans contrainte de spin n'impose plus la contrainte de la double occupation des OM . L'électron de spin α est décrit par une fonction d'espace différente de celle de l'électron de spin β .

La résolution des équations de Hartree - Fock – Roothaan , fait intervenir des calculs complexes d'intégrales qui demandent un temps calcul important. Dans les méthodes de type SCF ab initio , les intégrales (rs/tu) sont calculées exactement. Le nombre d'intégrales à calculer dépend essentiellement de la taille du système considéré , de la base choisie [8] pour construire les orbitales moléculaires et de la précision souhaitée .

II -1 - 4 . Méthodes Post – SCF

Dans le cadre du modèle de Hartree- Fock, modèle à particules indépendantes, l'énergie due à la corrélation des mouvements relatifs des électrons est ignorée, la résolution du système aboutit donc à une énergie HF supérieure à la valeur exacte. La différence entre l'énergie exacte et l'énergie Hartree – Fock du système est appelée énergie de corrélation. Pour le calcul de l'énergie exacte , il est nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger au delà de la limite de Hartree – Fock ; cela est possible au moyen de méthodes plus élaborées et qui sont par exemple :

- La méthode d'interaction de Configuration (IC).
- La méthode de perturbation Möller - Plesset (MP) .

II -1 - 4 -1. Méthode d'Interaction de Configuration (IC) [9]

L'origine du défaut du procédé Hartree – Fock, réside dans la structure de la fonction d'onde qui est formé d'un seul déterminant de Slater et qui ne s'annule pas lorsque deux électrons de spins opposés sont situés au même point de l'espace.

La fonction d'onde IC est développée sur une base de plusieurs déterminants de Slater , obtenus par excitation d'un ou plusieurs électrons des OM occupées vers les virtuelles dans la fonction d'onde Ψ_{HF} de l'état fondamental.

$$\Psi_{IC} = \sum_K C_K \Psi_K$$

(38)

les Ψ_K sont les configurations excitées , de même symétrie et même multiplicité.

Les coefficients C_K des différents déterminants intervenant dans la

fonction d'onde IC sont déterminés par la méthode des variations.

II - 1 - 4 -2. Méthode Möller - Plesset (MP)[10]

La méthode de perturbation Möller - Plesset considère l'Hamiltonien total exact du système comme la somme de l'Hamiltonien d'ordre zéro $H^{(0)}$ et d'un opérateur de perturbation $H^{(1)}$.

$$H_{\text{exact}} = H^0 + H^1$$

(39)

avec

$$H^0 = \sum_{i=1}^n \left[h^c(i) + \sum_{j|i} 2J_j(i) - K_j(i) \right]$$

(40)

L'énergie totale E_0 de l'état fondamental est donnée par l'expression

$$E_0 = E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 + E_0^3 + E_0^4 + \dots$$

(41)

E_0^0 étant l'énergie à l'ordre 0, donnée par :

$$E_0^0 = \sum_k^{\text{occ}} e_k$$

(42)

E_0^1 , E_0^2 , E_0^3 et E_0^4 sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second, troisième et quatrième ordre , obtenues en appliquant la méthode des perturbations.

Après la correction au 1er ordre on aboutit à l'énergie dite " Hartree - Fock " E_{HF}

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1$$

(43)

L'énergie de corrélation est donnée par la somme des corrections énergétiques d'ordre supérieur à un. On aboutit par exemple à l'énergie dite "MP2" après correction au second ordre selon :

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^2$$

(44)

I - 1 - 5. Méthodes semi-empiriques

I - 1 - 5 - 1. Introduction

La théorie générale SCF nécessite des calculs longs et assez laborieux. Malgré l'évolution du matériel informatique, l'étude des systèmes contenant plus d'une vingtaine d'atomes demande un temps calcul très important. Lorsqu'on s'intéresse à l'évolution des propriétés moléculaires dans une série homologue de composés, il est tout à fait raisonnable d'avoir recours aux méthodes semi-empiriques, dans lesquelles des simplifications sont apportées aux équations de Hartree-Fock-Roothaan par introduction des approximations suivantes:

- L'approximation du Recouvrement Différentiel Nul (RDN) ou ZDO (Zero Differential Overlap) introduite pour la première fois par Parr[11] en 1952 qui permet de réduire le nombre d'intégrales de répulsion interélectronique et d'annuler les intégrales de recouvrement et les intégrales de répulsion électronique à trois et quatre centres.

- La base d'orbitales atomiques est constituée par uniquement les orbitales de Slater de la couche de valence.

- Des relations contenant des paramètres empiriques sont utilisées

pour estimer certains termes de la matrice de coeur. Les intégrales monoélectroniques et biélectroniques à un centre sont évaluées à partir des données tirées des spectres électroniques des atomes ou des ions.

L'application plus ou moins stricte du RDN a donné naissance aux méthodes semi-empiriques, CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap)[13], INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [14] et NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [12] et à leurs différentes paramétrisations qui sont regroupés dans le tableau I pour comparaison.

Lors de nos calculs nous avons utilisé les méthodes AM1 [18] et PM3 [19] qui sont des versions améliorées de la méthode MNDO [16,17]. Basées sur l'approximation NDDO celles-ci sont les moins approchées des méthodes semi-empiriques.

II -1 - 5 - 2. Approximation NDDO [12]

Dans l'approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), toutes les intégrales dans lesquelles intervient le recouvrement différentiel de deux orbitales atomiques appartenant à deux atomes différents sont nulles. Compte tenu de cette approximation , les éléments de la matrice de Fock et de la matrice de coeur prennent la forme :

a / Éléments non diagonaux de la matrice Fock ($r \neq s$) :

- Si r et s sont centrés sur l'atome R .

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} P_{tu} \left[(rs/tu) - \frac{1}{2}(rt/su) \right] + \sum_{S \neq R} \sum_{t(S)} \sum_{u(S)} P_{tu} (rs/tu)$$

(45)

– Si r est centré sur R et s sur S .

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{t(R)} \sum_{u(S)} P_{tu} \left[-\frac{1}{2}(rt/su) \right]$$

(46)

b / Eléments diagonaux de la matrice de Fock ($r = s$):

$$F_{rr} = h_{rr}^c + \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} P_{tu} \left[(rr/tu) - \frac{1}{2}(rt/ru) \right] + \sum_{S \neq R} \sum_{t(S)} \sum_{u(S)} P_{tu} (rr/tu)$$

(47)

c / Eléments de la matrice de coeur.

– Les éléments non diagonaux de la matrice de coeur .

$$h_{rs}^c = \langle \varphi_r | h^c | \varphi_s \rangle = \left\langle \varphi_r \left| \left(-\frac{\Delta}{2} - \sum_k V_k \right) \varphi_s \right. \right\rangle$$

(48)

avec

$$V_k = Z_k e^2 / R_k$$

(49)

où

V_k est le potentiel auquel est soumis l'électron, qui est créé par le coeur k constitué par le noyau k et tous les autres électrons internes de l'atome k .

Les éléments non diagonaux h_{rs}^c s'écrivent alors

$$h_{rs}^c = - \sum_{k \neq R} V_{k,rs} \quad (\text{si } \varphi_r \text{ et } \varphi_s \text{ appartiennent à } R)$$

(50)

$$h_{rs}^c = \beta_{rs} - \sum_{k \neq R} V_{k,rs} \quad (\text{si } \varphi_r \in R \text{ et } \varphi_s \in S)$$

(51)

avec

$$\beta_{rs} = \langle \varphi_r | (\hat{T} - \hat{V}_R) \varphi_s \rangle$$

(52)

$$V_{k,rs} = -\langle \varphi_r | (-\hat{V}_k) \varphi_s \rangle$$

(53)

– Les éléments diagonaux h_{rr}^c de la matrice de coeur.

$$h_{rr}^c = U_{rr} - \sum_{k \neq R} V_{k,rr} \quad (\varphi_r \in R)$$

(54)

avec

$$U_{rr} = \langle \varphi_r | (\hat{T} - \hat{V}_R) \varphi_r \rangle$$

(55)

La première version modifiée de la méthode NDDO est la méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) élaborée par Dewar et Thiel en 1977 [16,17] .

II -1 - 5 - 3. Méthode MNDO [16,17]

Dewar et Thiel ont utilisé des paramètres basés sur des données expérimentales et sur des résultats ab initio élaborés afin de pouvoir évaluer les termes intervenant dans la matrice de Fock et dans l'expression de l'énergie de répulsion entre les coeurs .

Dans le but de compenser les différentes erreurs dues aux approximations , et à la non prise en compte de la corrélation d'électronique , Dewar et Thiel ont attribué à chaque atome plusieurs

paramètres caractéristiques. La première paramétrisation a concerné des composés contenant les atomes C, H, N et O [16] , elle a été ensuite étendue par extrapolation, à d'autres atomes[20]. Les différentes intégrales intervenant dans les éléments de la matrice de Fock sont évaluées de la manière suivante :

a- Intégrales monoélectroniques monocentriques de coeurs U_{rr} sont évaluées au moyen d'un procédé [21] basé sur la méthode semi-empirique de Oleari [22] . Les paramétrisations relatives à ces intégrales ont été adaptées de façon à reproduire les énergies des différents états de valence de l'atome et de ses ions .

b- Les intégrales de résonance de cœur β_{rs} sont calculées selon la formule suivante :

$$\beta_{rs} = \frac{1}{2} (\beta_{r(R)} + \beta_{s(S)}) S_{rs}$$

(56)

Les paramètres atomiques $\beta_{r(R)}$ et $\beta_{s(S)}$ dépendent de la nature des orbitales atomiques r et s . S_{rs} représente l'élément de la matrice des recouvrements.

c- les intégrales de recouvrement sont déterminées analytiquement sur une base d'OA de valence de Slater. Les exposants ξ_r de Slater sont des paramètres adaptés empiriquement.

d- Les intégrales biélectroniques monocentres (rr/ss) et d'échange (rs/rs) sont évaluées selon le procédé [21] basé sur la méthode d'Oleari[22].

e- Les intégrales de répulsion biélectroniques bicentriques (rs/tu) qui représentent l'énergie d'interaction multipole-multipole entre une distribution de charge $e\varphi_r\varphi_s$ centrée sur A et $e\varphi_t\varphi_u$ centrée sur B sont évaluées de manière empirique selon la formule suivante:

$$(rs / tu) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B]$$

(57)

avec , l'expression des interactions multipole-multipole :

$$[M_{l_1 m}^A, M_{l_2 m}^B] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(R_{ij})$$

(58)

où

R_{ij} représente la distance entre les deux charges ponctuelles i et j .

$f_1(R_{ij})$ est une fonction semi-empirique qui doit avoir un bon comportement asymptotique , et dont l'évaluation est donnée par une relation de type Dewar-Sabelli-Klopman (DSK)[23] et l'approximation Matago-Nishimoto (MN).

$$f_1(R_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^K \rho_{l_2}^L)^2}}$$

(a-59)

$$f_1(R_{ij}) = \left[R_{ij} + \frac{1}{\rho_{l_1}^A + \rho_{l_2}^B} \right]^{-1}$$

(b-59)

$\rho_{l_1}^A$ et $\rho_{l_2}^B$ sont des paramètres correspondant respectivement à un monopole ($l=0$), à un dipôle ($l=1$), et à un quadrupôle ($l=3$).

f - Les intégrales d'attraction monoélectroniques bicentriques $V_{A,tu}$ qui représentent l'attraction entre la distribution électronique OA $\varphi_t \varphi_u$ de l'atome B et le noyau A sont évaluées selon la formule suivante :

$$V_{A,tu} = -Z_A \langle t(B)u(B) | s(A)s(A) \rangle$$

(60)

Z_A est le numéro atomique de l'atome A.

$\langle t(B)u(B) | s(A)s(A) \rangle$ représente l'intégrale de répulsion biélectronique où s est l'OA de type s.

g- L'énergie de répulsion nucléaire est aussi corrigée . Elle est évaluée à partir de la formule suivante :

$$E_{AB} = Z_A Z_B (s_A s_A | s_B s_B) + f(R_{AB})$$

(61)

avec

$$f(R_{AB}) = Z_A Z_B \langle s_A s_A | s_B s_B \rangle [\exp(-\alpha_A R_{AB}) + \exp(-\alpha_B R_{AB})]$$

(62)

$f(R_{AB})$ est une fonction ajustée par Dewar . Elle représente la répulsion entre les deux atomes A et B considérés neutres .

α_A et α_B sont des paramètres caractéristiques du type des atomes A et B, ils sont adaptés empiriquement tel que la fonction $f(R_{AB})$ s'annule quand R_{AB} tend vers l'infini.

La méthode MNDO a été paramétrée pour reproduire certaines grandeurs moléculaires expérimentales de l'état fondamental , telles que les énergies de formation , les chaleurs de réaction , les barrières de rotation , les potentiels d'ionisation , les géométries moléculaires. Elle a connu un grand succès et reste largement utilisée . Cependant la méthode MNDO ne décrit pas correctement les interactions intermoléculaires et la liaison hydrogène.

II - 1 - 5 - 4. Méthode AM1 (Austin Model 1)

En 1985, Dewar proposa la version AM1 (Austin Model 1) [24] afin de mieux décrire la liaison hydrogène . Pour cela un terme contenant des fonctions gaussiennes est ajouté à la fonction de répulsion nucléaire , qui devient :

$$E_{AB}^c = Z_A Z_B \langle S_A S_A | S_B S_B \rangle [I + F(A) + F(B)]$$

(63)

avec :

$$F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i k_{Ai} \exp [L_{Ai} (R_{AB} - M_{Ai})^2]$$

(64)

$$F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_j k_{Bj} \exp [L_{Bj} (R_{AB} - M_{Bj})^2]$$

(65)

α_A , α_B , K_{Ai} , K_{Bj} , L_{Ai} , L_{Bj} , M_{Ai} et M_{Bj} sont des paramètres adaptés empiriquement qui caractérisent le type des atomes A et B .

II - 1 - 5 - 5. Méthode PM3 (Parametric Method 3)

Dans le but de réduire davantage les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales, Stewart [25] proposa en 1989 une nouvelle procédure d'optimisation dans la méthode PM3. Sa paramétrisation est basée sur le même formalisme que celui de AM1. Stewart définit 18 paramètres pour chaque élément sauf pour l'hydrogène qui sera défini par 11 seulement et pour l'optimisation de ces paramètres, il utilisa un procédé automatique faisant appel à un grand jeu de données moléculaires de référence [26] et qui consiste à minimiser la fonction erreur S , calculée selon :

$$S = \sum_i (q_i(\text{calc}) - q_i(\text{exp}))^2$$

(66)

II - 2. METHODES QUANTIQUES D'ETUDE DES POLYMERES

II – 2 - 1. Introduction

Les systèmes périodiques tels que les polymères peuvent être considérés comme des molécules de très grande taille que l'on peut étudier théoriquement grâce aux méthodes classiques de la chimie quantique convenablement modifiées afin de tenir compte de la périodicité caractéristique de ces édifices. L'introduction des concepts de la théorie de l'état solide (fonctions de Bloch, conditions de périodicité, zones de Brillouin..) dans les méthodes quantiques d'étude des molécules, a donné le jour aux différentes méthodes d'étude des polymères. On peut citer la méthode LCAO-SCF-CO (Linear Combination of Atomic Orbitals –Self Consistent Field - Cristalline Orbitals) [27-29], les différentes méthodes approchées d'étude des polymères ne prenant en considération que les électrons de valence [27-30], la méthode LCAO-SCF-HCO (Linear Combination of Atomic Orbitals –Self Consistent Field – Huckel Cristalline Orbitals) [27,30,31], ainsi que la méthode EHT-TB (Extended Huckel Theory –Tight Binding) [32]. La principale différence entre ces méthodes et les méthodes d'étude des molécules est la définition de l'orbitale dite cristalline (CO) associée à l'électron dans le système périodique ; la périodicité du potentiel imposant à cette orbitale de satisfaire au théorème de Bloch [33].

II - 2 - 2. Méthode LCAO – SCF – CO

Dans le cadre de l'approximation non relativiste et l'approximation de Born Oppenheimer [2], les fonctions d'onde et les énergies des états stationnaires d'un système périodique à $2M$ électrons et L noyaux s'obtiennent en résolvant l'équation d'onde électronique :

$$\left[\sum_{i=1}^{2M} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_j \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \right) + \sum_{i \langle i' \rangle} \frac{e^2}{r_{ii'}} \right] \Psi = E \Psi \quad (67)$$

où Δ_i est le laplacien du système,

h est la constante de Planck,

Z est la charge nucléaire, la sommation sur j est étendue à tous les noyaux du système. r désigne une distance électron -noyau (r_{ij}) ou électron - électron ($r_{ii'}$). e et m sont respectivement la charge élémentaire et la masse de l'électron.

Si l'on adopte le formalisme du modèle indépendant qui consiste à associer à chaque électron du système périodique une spin - orbitale cristalline, la fonction d'onde polyélectronique s'exprime par un produit antisymétrisé de ces fonctions d'onde monoélectroniques (spin - orbitales cristallines Φ). Dans le cas où l'on n'envisage qu'une seule configuration, la fonction d'onde totale du système s'écrit ,

$$\Psi = \det \left| \Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \dots \Phi_i \bar{\Phi}_i \dots \Phi_M \bar{\Phi}_M \right| \quad (68)$$

les spin-orbitales cristallines (SCO) Φ et $\bar{\Phi}$ sont respectivement le produit de la fonction de spin α ou β et de la fonction d'espace ϕ qui est l'orbitale cristalline (CO).

II - 2 - 2 - 1 . Orbitales Cristallines

Selon la théorie de l'état solide [33,34], les orbitales cristallines doivent satisfaire aux conditions de périodicité qui caractérisent le réseau.

Dans un système périodique, le potentiel dans lequel est plongé un électron est tel que :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) \quad (69)$$

$\mathbf{r} + \mathbf{R}_j$ est la position de l'électron après translation de vecteur \mathbf{R}_j

Ce potentiel impose aux orbitales ϕ de satisfaire au théorème de Bloch qui énonce que les fonctions propres de l'équation d'onde relative à un électron d'un cristal soumis à un potentiel périodique ont la forme du produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ par une fonction $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ayant la périodicité du réseau et donc d'avoir la forme suivante:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (70)$$

La condition

$$U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) \quad (71)$$

conduit après une translation de vecteur \mathbf{R}_j à :

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j)} U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) \quad (72)$$

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (73)$$

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (74)$$

ou encore :

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (75)$$

Les fonctions $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ qui sont appelées **fonctions de Bloch** dépendent du vecteur d'onde \mathbf{k} de composantes k_x , k_y et k_z . Celles-ci ne peuvent prendre que certaines valeurs qui sont obtenues en appliquant les conditions aux limites périodiques aux fonctions $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ à savoir:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathcal{N} \mathbf{R}_0) \quad (76)$$

$$k_x = [0, +2\pi/\mathcal{N}a, +4\pi/\mathcal{N}a, +6\pi/\mathcal{N}a, \dots, +\mathcal{N}\pi/\mathcal{N}a] \quad (77)$$

$$k_y = [0, +2\pi/\mathcal{N}b, +4\pi/\mathcal{N}b, +6\pi/\mathcal{N}b, \dots, +\mathcal{N}\pi/\mathcal{N}b] \quad (78)$$

$$k_z = [0, +2\pi/\mathcal{N}c, +4\pi/\mathcal{N}c, +6\pi/\mathcal{N}c, \dots, +\mathcal{N}\pi/\mathcal{N}c] \quad (79)$$

\mathcal{N} étant le nombre de mailles élémentaires qui est un nombre très grand et \mathbf{R}_0 est le vecteur qui repère l'électron dans la maille d'origine.

La zone délimitée par les valeurs limites de k_x , k_y , et k_z , respectivement $+\pi/a$, $+\pi/b$, et $+\pi/c$, est la première zone de Brillouin.

a , b , c étant les paramètres de la maille.

Dans le cas d'un polymère, édifice unidimensionnel, cette dernière se réduit au domaine d'une seule composante de \vec{k} (k_x , par exemple).

II - 2 - 2 - 2. Equations de Hartree-Fock-Roothaan

Le calcul de l'énergie totale du système et sa minimisation par rapport aux CO $\phi_{\mathbf{k}}$ aboutit aux équations aux valeurs propres de Hartree-Fock :

$$\hat{\mathbf{F}} \phi_{\mathbf{k}\mathbf{n}} = \varepsilon_{\mathbf{k}\mathbf{n}} \phi_{\mathbf{k}\mathbf{n}} \quad (80)$$

L'opérateur $\hat{\mathbf{F}}$ a la même signification qu'en chimie quantique moléculaire; c'est l'opérateur associé à l'énergie d'un électron dans le champ de tous les noyaux et des autres électrons du système périodique qui s'écrit :

$$\hat{\mathbf{F}} = \mathbf{h}^c + \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{n}'} (2\mathbf{J}_{\mathbf{k}'\mathbf{n}'} - \mathbf{K}_{\mathbf{k}'\mathbf{n}'}) \quad (81)$$

avec,

$$\mathbf{h}^c = -\frac{\hbar^2}{2\mathbf{m}} \Delta_i - \sum_j \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \quad (82)$$

$\mathbf{J}_{\mathbf{k}'\mathbf{n}'}$, $\mathbf{K}_{\mathbf{k}'\mathbf{n}'}$ sont les opérateurs de Coulomb et d'échange définis par les relations

$$\mathbf{J}_{\mathbf{k}'\mathbf{n}'} \phi_{\mathbf{k}\mathbf{n}}(1) = \left[\int \left| \phi_{\mathbf{k}'\mathbf{n}'}(2) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi_{\mathbf{k}\mathbf{n}}(1) \quad (83)$$

$$\mathbf{K}_{\mathbf{k}'\mathbf{n}'} \phi_{\mathbf{k}\mathbf{n}}(1) = \left[\int \phi_{\mathbf{k}'\mathbf{n}'}(2) \phi_{\mathbf{k}\mathbf{n}}(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \phi_{\mathbf{k}'\mathbf{n}'}(1) \quad (84)$$

Comme en chimie quantique moléculaire, on peut développer les orbitales cristallines selon une base d'orbitales atomiques centrées sur les différents noyaux du cristal et donc dans le cadre de l'approximation LCAO, les orbitales ϕ_{kn} sont de la forme :

$$\phi_{kn}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_l^p e^{ikR_j} c_{knl} \phi_l(r - R_j) \quad (85)$$

avec

$$\phi_{kn}(r - R_j) = \sum_l^p C_{knl} \phi_l(r - R_j) \quad (86)$$

où ϕ_l désigne une orbitale atomique centrée sur l'atome l de la maille j .

Dans l'expression (86) n représente le numéro d'une bande d'énergie, k la position d'un niveau énergétique dans la bande considérée, N le nombre de mailles du cristal et les sommations sur l et j sont respectivement étendues aux différentes orbitales atomiques de la maille élémentaire et aux différentes mailles du cristal.

En introduisant la relation (86) dans les équations de Hartree-Fock, il vient :

$$\hat{F} \sum_j \sum_l C_{knl} e^{ikR_j} \phi_l(r - R_j) = \varepsilon_{kn} \sum_j \sum_l C_{knl} e^{ikR_j} \phi_l(r - R_j) \quad (87)$$

En multipliant à gauche les deux membres de la relation (87) par $\phi_t^*(r - R_0)$ et en intégrant sur tout l'espace, nous obtenons :

$$\sum_j \sum_l C_{knl} e^{ikR_j} \left\langle \phi_t(r - R_0) \left| \hat{F} \right| \phi_l(r - R_j) \right\rangle = 0 \quad (88)$$

En posant,

$$(F_{lt})^j = \left\langle \phi_t(r - R_0) \left| \hat{F} \right| \phi_l(r - R_j) \right\rangle \quad (89)$$

et

$$S_{lt}^j = \left\langle \varphi_t(\mathbf{r}-\mathbf{R}_0) \middle| \varphi_1(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \right\rangle \quad (90)$$

on aboutit ainsi au système d'équations de la méthode LCAO- SCF-CO, analogue au système d'équations pseudo-linéaires de Roothaan :

$$\sum_1 C_{knl} \left\{ \sum_j e^{ikR_j} \left[(F_{lt})^j - e_{kn} S_{lt}^j \right] \right\} = 0 \quad t=1,2,3,\dots,p \quad (91)$$

afin d'obtenir des solutions physiquement satisfaisantes on annule le déterminant :

$$\left| \sum_j e^{ikR_j} \left[(F_{lt})^j - \varepsilon S_{lt}^j \right] \right| = 0 \quad (92)$$

Le développement de ce déterminant fournit les valeurs propres ε_{kn} associées aux orbitales cristallines ; celles ci se groupent par bandes correspondant chacune à une valeur de n . Dans un système périodique illimité, les valeurs propres ε_{kn} forment une suite continue de niveaux à l'intérieur de chaque bande. Il est à signaler que l'on aboutit aux mêmes équations (91) et (92) lorsqu'on développe les orbitales cristallines ($\phi_{kn}(\mathbf{r})$) selon un jeu de fonctions de base constituées d'orbitales de Bloch, ($\phi_{knl}(\mathbf{r})$) construites à partir des orbitales atomiques ($\varphi_1(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$) centrées sur les atomes homologues des différentes mailles j et pondérées par le facteur de phase e^{ikR_j} de la manière suivante :

$$\phi_{knl}(\mathbf{r}) = \sum_j e^{ikR_j} \varphi_1(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \quad (93)$$

$$\phi_{kn}(\mathbf{r}) = \sum_1^p C_{knl} \phi_{knl}(\mathbf{r}) \quad (94)$$

La méthode qui découle de cette approche et qui est basée sur l'approximation

des électrons quasi-atomiques ou ‘ tight binding approximation ’ est formellement équivalente à la méthode LCAO-SCF-CO.

le système (91) peut aussi se mettre sous la forme matricielle :

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE} \quad (95)$$

ou \mathbf{F} désigne la matrice d'éléments :

$$F_{lt} = \sum_j e^{ikR_j} (F_{lt}^j) \quad (96)$$

\mathbf{S} , la matrice d'éléments :

$$S_{lt} = \sum_j e^{ikR_j} S_{lt}^j \quad (97)$$

et \mathbf{E} , la matrice diagonale des valeurs propres .

Comme en méthode de Roothaan et après passage à un problème aux valeurs propres, les meilleures orbitales LCAO c'est à dire les meilleurs coefficients \mathbf{c}_{knl} s'obtiennent en résolvant, selon le procédé itératif traditionnel (méthode du champ auto-cohérent), le système d'équations (91). Il est donc nécessaire de calculer les éléments (F_{lt}^j) dont la forme explicite est la suivante :

$$(F_{lt}^j) = \int \varphi_l^*(r) \left\{ h^c + \sum_{kn} (2J_{kn} - K_{kn}) \right\} \varphi_t(r - R_j) d\tau \quad (98)$$

ou encore :

$$(F_{lt}^j) = \int \varphi_l^*(r) h^c \varphi_t(r - R_j) d\tau + \sum_{kn} 2 \int \varphi_l^*(r) J_{kn} \varphi_t(r - R_j) d\tau - \sum_{kn} \int \varphi_l^*(r) K_{kn} \varphi_t(r - R_j) d\tau \quad (99)$$

où

$$\int \varphi_1^*(r) J_{kn} \varphi_t(r - R_j) d\tau = \iint \varphi_1^{*0}(1) \left| \phi_{kn}(2) \right|^2 \frac{1}{r_{12}} \varphi_t^j(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (100)$$

et

$$\int \varphi_1^*(r) K_{kn} \varphi_t(r - R_j) d\tau = \iint \varphi_1^{*0}(1) \left| \phi_{kn}(2) \varphi_t(2) \right| \frac{1}{r_{12}} \phi_{kn}(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (101)$$

si on développe les CO ϕ_{kn} sur la base des OA φ on obtient :

$$\int \varphi_1^*(r) K_{kn} \varphi_t(r - R_j) d\tau = \frac{1}{N} \sum_i \sum_h \sum_q \sum_r e^{-ikR_i} e^{ikR_h} C_{knq}^* C_{knr} \iint \varphi_1^0(1) \varphi_q^{i*}(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_r^h(2) \varphi_t^j(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (102)$$

et,

$$\int \varphi_1^*(r) K_{kn} \varphi_t(r - R_j) d\tau = \frac{1}{N} \sum_i \sum_h \sum_q \sum_r e^{-ikR_i} e^{ikR_h} C_{knq}^* C_{knr} \left\langle 1^0 t^j \middle| r^h q^i \right\rangle \quad (103)$$

On montre de même que :

$$\int \varphi_1^*(r) K_{kn} \varphi_t(r - R_j) d\tau = \frac{1}{N} \sum_i \sum_h \sum_q \sum_r e^{-ikR_i} e^{ikR_h} C_{knq}^* C_{knr} \left\langle 1^0 r^h \middle| q^i t^j \right\rangle \quad (104)$$

Il s'en suit la forme générale des éléments de matrice de l'opérateur du champ auto-cohérent, dans une base d' orbitales atomiques :

$$(F_{tl})^j = (h^c)_{tl}^j + \sum_{kn} \sum_i \sum_h \sum_q \sum_r \frac{C_{knq}^* C_{knr}}{N} e^{ik(R_i - R_h)} \left[2 \langle 1^0 t^j / r^h q^i \rangle - \langle 1^0 r^h / q^i t^j \rangle \right] \quad (105)$$

En plus des problèmes liées à la taille des composés, le

traitement quantique ab initio SCF des systèmes périodiques engendre les mêmes difficultés que celles rencontrées au cours de l'étude des molécules (grand nombre d'intégrales à calculer, choix de la base...). Pour ces raisons les procédés d'approximation empiriques ou semi-empiriques qui se sont avérés satisfaisants en chimie quantique moléculaire peuvent être appliqués. En particulier, dans le cas de systèmes conjugués comme les polyènes ou les polyacènes, il est raisonnable d'admettre l'approximation des électrons de valence (méthodes MNDO, AM1, PM3 adaptées pour le solide) ou bien les approximations de Huckel (méthode LCAO – HCO) et de Huckel étendue (méthode EHT-TB, Extended Huckel Theory – Tight Binding). Les relations les plus importantes de la méthode LCAO-HCO sont comparées dans le tableau II à celles de la méthode de Hückel moléculaire (LCAO-HMO) alors que nous donnons dans le paragraphe qui suit les expressions des éléments de la matrice de Fock dans le cadre de la méthode semi-empirique MNDO adaptée pour l'étude des chaînes linéaires.

II -2 - 3. Méthode MNDO adaptée pour le solide [35]

Dans la méthode MNDO adaptée pour le traitement d'une chaîne linéaire d'atomes dans l'approximation des plus proches voisins qui consiste à ne prendre en considération que les deux mailles les plus proches (celle qui précède et celle qui suit), les éléments de la matrice de Fock entre l'OA φ_l de la maille d'origine 0 et l'OA φ_t de la maille j s'écrivent :

$$F_{lt}^{oj} = h_{lt}^{oj} + \sum_{i,h=j-1}^{j+1} \sum_q \sum_r^{N_v N_v} P_{qr}^{ih} [(1^o t^j / q^i r^h) - \frac{1}{2} (1^o q^i / t^j r^h)] \quad (106)$$

dans cette expression P_{qr}^{ih} est un élément de la matrice des ordres de liaison entre l'OA φ_q de la maille i et l'OA φ_r de la maille h qui s'écrit :

$$P_{qr}^{ih} = \sum_{kn} \frac{2}{N} C_{knq}^{i*} C_{knr}^h e^{ik(R_i - R_h)} \quad (107)$$

h_{lt}^{oj} représente l'élément de la matrice monoélectronique de cœur qui s'écrit :

$$h_{lt}^{oj} = \int \varphi_l^0(1) h^c \varphi_t^j(1) \delta \tau_1 \quad (108)$$

N_v est le nombre d'orbitales atomiques de valence.

$(1^o t^j / q^i r^h)$ et $(1^o q^i / t^j r^h)$ sont les intégrales biélectroniques qui dans le cadre de l'approximation NDDO deviennent :

$$(1^o t^j / q^i r^h) = \delta_{oj} \delta_{lt} \delta_{ih} \delta_{qr} (1^o t^j / q^i r^h) \quad (109)$$

$$(1^o q^i / t^j r^h) = \delta_{oi} \delta_{lq} \delta_{jh} \delta_{tr} (1^o q^i / t^j r^h) \quad (110)$$

ou encore

$$(1^o t^j / q^j r^h) = \delta_{lt} \delta_{qr} (1^j t^j / q^i r^i) \quad (111)$$

$$(I^o q^i / t^j r^h) = \delta_{lq} \delta_{tr} (I^j q^j / t^i r^i) \quad (112)$$

L'introduction de cette approximation dans les éléments de la matrice de Fock entraîne les simplifications suivantes:

1 - Les éléments diagonaux:

* Si φ_1 est centré sur l'atome L de la maille j:

$$F_{ll}^j = h_{ll}^j + \sum_{i=j-1}^{j+1} \left[\sum_{i=j}^L \sum_{q^i}^L \sum_{r^i}^L P_{qr}^i [(I^j I^j / q^i r^i) - \frac{1}{2} (I^j q^j / I^i r^i)] + \sum_{i \neq j}^A \sum_{q^i}^A \sum_{r^i}^A P_{qr}^i [(I^j I^j / q^i r^i)] \right] \quad (113)$$

2- Les éléments non diagonaux :

* Si φ_1 et φ_t sont centrées sur un même atome L de la maille j :

$$F_{lt}^j = h_{lt}^j + \sum_{i=j-1}^{j+1} \left[\sum_{i=j}^L \sum_{q^i}^L \sum_{r^i}^L P_{qr}^i [(I^j t^j / q^i r^i) - \frac{1}{2} (I^j q^j / t^i r^i)] + \sum_{i \neq j}^A \sum_{q^i}^A \sum_{r^i}^A P_{qr}^i [(I^j t^j / q^i r^i)] \right] \quad (114)$$

* Si φ_1 et φ_t n'appartiennent pas au même atome (φ_1 centrée sur L et φ_t centrée sur Q dans la maille j)

$$F_{lt}^j = h_{lt}^j + \sum_{q^i}^L \sum_{r^i}^Q P_{qr}^i [-\frac{1}{2} (I^j q^j / t^j r^j)] \quad (115)$$

Les mêmes paramètres que ceux introduits pour étudier des molécules au moyen des méthodes MNDO, sont utilisés pour traiter des chaînes linéaires d'atomes simplifiant considérablement le calcul des intégrales.

II - 2 - 4. Définition des grandeurs calculées

Connaissant les valeurs propres ϵ_{kn} et les vecteurs propres C_{knl} , il est aisé d'en déduire les différents grandeurs qui en dépendent et qui sont définies de la manière suivante:

- Le potentiel d'ionisation (I) s'identifie à l'énergie changée de signe de la dernière orbitale occupée dans l'état fondamental.

$$I = - \epsilon_{\text{HOCO}}$$

la valeur calculée de cette grandeur peut être une bonne indication pour savoir si le polymère se prête ou non à un dopage de type p (Réaction avec un dopant électroaccepteur).

- L'affinité électronique (A) s'identifie à l'énergie changée de signe de la première orbitale vide.

$$A = - \epsilon_{\text{LUCO}}$$

Cette grandeur est importante si on s'intéresse à un dopage de type n (Réaction avec un dopant électrodonneur).

- La largeur de la bande interdite (ou gap d'énergie) est égale :

$$E_g = \epsilon_{\text{LUCO}} - \epsilon_{\text{HOCO}}$$

Cette grandeur calculée détermine les propriétés électroniques intrinsèques du matériau polymérique.

- La largeur de la bande de valence s'obtient en faisant la différence entre l'énergie de la dernière orbitale occupée et l'énergie de la première orbitale occupée. Celle-ci peut donner une idée sur la délocalisation électronique le long de la chaîne.

- La largeur de la bande de conduction est la différence entre les énergies de la dernière et de la première orbitale inoccupée.

- le niveau de Fermi est défini comme le dernier niveau occupé.

- Les fonctions de densité d'état (Density of States DOS) donnent le nombre d'états permis par unité d'énergie.

$$\text{DOS} (\varepsilon_k) = \frac{dk}{d\varepsilon_k}$$

Le produit $\text{DOS} (\varepsilon_k) * d\varepsilon_k$ étant donc le nombre de niveaux permis entre l'intervalle ε_k et $\varepsilon_k + d\varepsilon_k$ peut être une source d'informations pour l'étude des spectres électroniques des polymères.

I - 3. BIBLIOGRAPHIE

1. E. Schrödinger, Ann. Physik, 79, 361, 489, 734 (1926)
2. M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457, (1927)
- 3 - a. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, (1928)
 - b. V. Fock, Z. Physik, 61, 126, (1930)
- 4 - a. J. C. Slater, Phys. Rev., 34, 1293, (1929)
 - b. J. C. Slater, Phys. Rev., 35, 210, (1930)
 - c. J. C. Slater, Phys. Rev., 38, 38, (1931)
- 5 - a. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69, (1951)
 - b. G. G. Hall, Proc. Roy. Soc., A205, 541, (1951)
6. J.L. Rivail, " Eléments de de chimie quantique à l'usage des chimistes », Inter Editions, paris, (1989)
7. J. A. Pople et D. L. Belveridge, « Approximate Molecular Orbital Theory », McGraw-Hill, New York, 330, (1970).
- 8 - a. J.C. Slater, Phys. Rev., 36, 57, (1930)
 - b. S.F. Boys ; Proc. Roy. Soc. , A200 , 542 (1950)

- c. S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, 42, 1293, (1965)
 - d. K.O. Ohata, H. Taketa, S. Huzinaga, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 2306, (1966)
 - e. S. Huzinaga, Y. Sakai, *J. Chem. Phys.*, 50, 1371, (1969)
 - f. S. Huzinaga, C. Arnaud, *J. Chem. Phys.*, 52, 2224, (1970)
9. I. Shavitt, « *Methods of Electronic Structure Theory* », H.F. Shaefer ,Ed. Plenum Press , New York ,189 (1977)
- 10 - a. C. Moller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, 618, (1934)
- b. J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, N°10, 1 (1976)
11. R.J. Parr, *J. Chem. Phys.*, 20, 239, (1952)
12. J. A. Pople, D. P. Santry , G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, S129, (1965)
13. J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 44, 3289, (1966)
14. J. A. Pople, D.L Beveridge, P.A. Doboch, *J. Chem. Phys.*,47, 2026, (1967)
- 15 - a . N.C. Bringham, M.J.S. Dewar, *J. Chem. Phys.*, 50, 1262, (1969)
- b. M. J. S. Dewar and Z. Haselbach, *J. Am; Chem. Soc.* 92, 590, (1970)
 - c. R. C. Bingham, M. J. S. Dewar and D. S. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1285, 1294, 1302, 1307, (1975)
- 16 . M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4899, (1977)
- 17 - a . M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4907, (1977)
- b. M.J.S. Dewar, W. Thiel, *Theor.Chem. Acta*, 46, 89, (1977)
18. M.J.S.Dewar, E.G.Zoebish, E.F.Healy et J.J.P.Stewart, *J.Am.Chem.Soc.*, 107, (1985), 3902.
19. J.J.P.Stewart, *J.Comp.Chem.*10, (1989), 209.
- 20 - a. M.J.S. Dewar and H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 777, (1978)
- b. M.J.S. Dewar and M. L. Mclee, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5321, (1977)
 - c. L. P. Davis, R. M. Guidry, J. R. Williams, M.J.S. Dewar and H. S. Rzepa, *J.Comp. Chem.*, 2, 433, (1981)
 - d. M.J.S. Dewar, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, J.E. Friedheim and J.L. Grady,

- Organometallics, 5, 375, (1986)
21. M.J.S. Dewar and D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc., 94, 5296, (1972)
22. L. Oleari, L. DiSipio and G. DeMichelis, Mol. Phys., 10, 97, (1966)
- 23 -a. M.J.S. Dewar, N. L. Hojvat-Sabelli, J. Chem. Phys., 34, 1232, (1961)
b. G. Klopman, J. Am. Chem. Soc., 86, 4550, (1964)
24. M.J.S. Dewar, E. G. Zoebisch, E.F. Healy and J.J.P. Stewart, J. Am. Chem. Soc., 107, 3902, (1985)
- 25 -a. J.J.P. Stewart, J. Comp. Chem., 10, 209, (1989)
b. J.J.P. Stewart, J. Comp. Chem., 10, 221, (1989)
26. J.J.P. Stewart, J. Comp. Chem., 12, 320, (1991)
27. J. M. André, J. Delhalle, J. Ladik, " Quantum Theory of Polymers ", Edit. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston (1978)
28. J.M André, L Gouverneur, G Leroy, Int. J. Quant.Chem., vol 1, 451 (1967).
- 29 - a. G Del Re, J Ladik, G. Biczko, Phys.Rev, 155, 997 (1967).
b. J.M. André, J. Chem. Phys., 50, 1536 (1969).
c. D. L. Beveridge, I. Jano, J. Ladik, J. Chem. Phys., 56, 10, 4744, (1972)
30. J.M André, L Gouverneur, G Leroy, Intern. J Quantum Chem., vol 1, 427-450 (1967).
- 31 - a. M André, L Gouverneur, G Leroy, Bll.Soc. Chim. Belges. 76, 661-677, (1967)
b. A. Imamura, J. Chem. Phys. 52, 3168, (1970)
- 32 - a. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397, (1963)
b. R. Hoffmann, Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE), N° 30, EXTHUC, University of Illinois.
c. A. Imamura, H. Fujita, J. Chem. Phys., 61, 115, (1974)
- 33 - F. Bloch, Z. Phys. 52, 555, (1928)
- 34 - a. C. Kittel, " Physique de l'état solide." Dunod Université, Paris, (1983)
b. O. Madelung, " Introduction to Solid-State Theory. " ,ed. M. Cardona,

P. Fulde, H. J. Queisser, Springer- Verlag Berlin Heidelberg New York, (1978)

c. M. Sachs, " Solid State Theory ", Mc Graw Hill (1963)

d. A.H. Wilson " The Theory of Metals " , Cambridge University Press
(1964)

35. V. Young, S. H. Suck, E. W. Hellmuth, J. Appl. Phys. 50(10), 6088, (1979)

III - 1. INTRODUCTION

Une étude quantique semi-empirique du polypyrrole, polythiophène, polyfuranne et polyparaphénylène est effectuée au moyen des deux méthodes AM1 et PM3 qui sont toutes les deux basées sur l'approximation MNDO [1]. La paramétrisation AM1[2] a été introduite dans la méthode MNDO afin de réduire les trop grandes répulsions à moyenne distance dans les systèmes où la liaison hydrogène peut s'établir. Afin de réduire l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, une réoptimisation des paramètres MNDO-AM1 est faite dans la méthode MNDO-PM3 [3]. Les polyhétérocycles étant des composés où la liaison hydrogène est souvent présente, nous nous sommes posés la question de savoir quelle est la méthode semi-empirique la plus appropriée pour étudier la structure et les propriétés électroniques de ce type de composés. Nous avons utilisé le programme MOPAC93 pour différents calculs semi-empiriques AM1 et PM3. Ce programme qui ne permet de traiter que les chaînes monodimensionnelles, fait appel à la théorie de l'état solide [4] des 'clusters' , et utilise la symétrie de translation de ces chaînes à l'état solide pour simplifier la matrice de Fock.

Dans notre cas, et pour raison de temps de calcul, le modèle que nous avons choisi est un motif constitué de deux cycles. La valeur du vecteur de translation a été déterminée après optimisation AM1 de la géométrie des différents dimères. Cette géométrie optimisée des dimères a été réintroduite pour entreprendre les calculs sur les polymères correspondants. Des calculs ab initio STO-3G ont également été réalisés à des fins de comparaison. Nous nous sommes proposés de procéder dans un premier temps, à la comparaison des résultats obtenus au moyen des trois méthodes AM1, PM3 et ab initio STO – 3G , à l'expérience [5-8] et

à des résultats de calculs ab initio ou DFT [9,13] obtenus par d'autres auteurs sur les polyhétérocycles de base (polypyrrole, polythiophène, polyfuranne) et sur le polyparaphénylène. Une étude conformationnelle est entreprise pour cela. Les grandeurs calculées sont les enthalpies de formation, les énergies d'ionisation, les affinités électroniques et le gap d'énergie. La méthode retenue est alors appliquée pour étudier l'effet du dopage sur la structure et la conductivité du polypyrrole, du polythiophène, du polyfuranne, du polyparaphénylène et de la polypiridine dans leur forme la plus stable.

III - 2 . CHOIX DE LA METHODE

III - 2 - 1. Présentation des composés et mode d'enchaînement

Les polymères organiques étudiés sont des polymères à six atomes, le polyparaphénylène (Schéma I) et les polypyridines 2-5 et 2-6 (Schémas IIa et IIb) ainsi que des polyhétérocycles linéaires à cinq atomes (Schéma III). Dans le cas des polyhétérocycles à cinq atomes, nous avons considéré les formes cis et trans des polymères obtenus selon un enchaînement α - α' (schémas IVa, IVb), ou selon un enchaînement α - β (schémas Va , Vb).

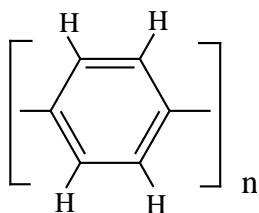


Schéma I. Polyparaphénylène

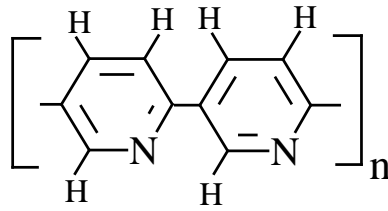


Schéma II a. Polypyridine 2-5

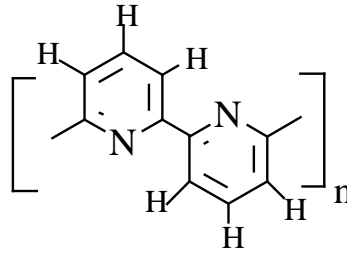


Schéma II b. Polypyridine 2-6

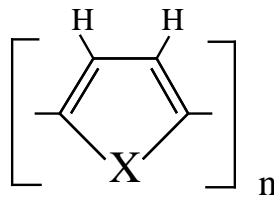
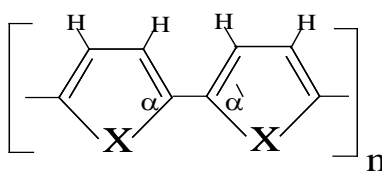
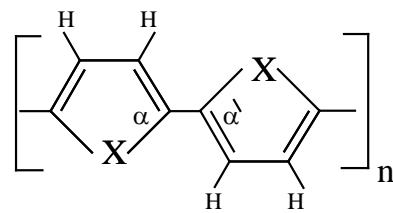


Schéma III. Polyhétérocycles à cinq atomes

X = NH : Polypyrolle , X = S : polythiophène , X = O : polyfurane

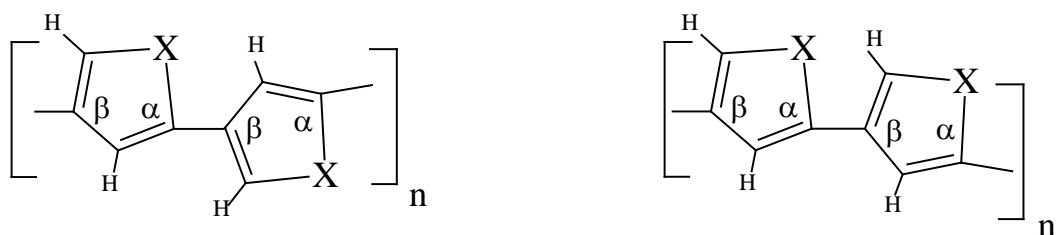


(a) forme Cis



(b) forme Trans

Schéma IV. Enchaînement α - α' des polyhétérocycles



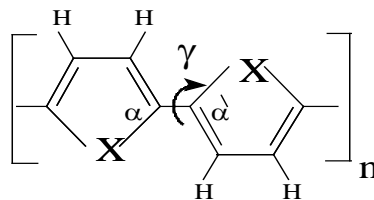
(a) forme Cis

(b) forme Trans

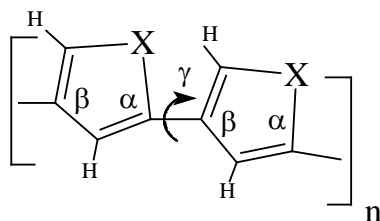
Schéma V. Enchaînement α - β des polyhétérocycles

III - 2 - 2. Etude conformationnelle AM1, PM3 et ab initio STO-3G du bipyrrrole, bifurane, bithiophène et du biparaphénylène.

Nous avons procédé à une étude de la stabilité relative des 2 formes cis et trans du bipyrrrole, bifurane, bithiophène et biparaphénylène en calculant l'énergie de formation des différents dimères en fonction de l'angle de torsion entre les plans des deux cycles (γ) (Schéma VIa et VIb) au moyen des trois méthodes AM1, PM3 et ab initio STO-3G, avec optimisation complète de la géométrie. Les deux enchaînements possibles (α - α') et (α - β) ont été considérés pour les polyhétérocycles. Les valeurs obtenues pour le bipyrrrole ($X=NH$), le bifurane ($X=O$), le bithiophène ($X=S$) et pour le biparaphénylène sont reportées dans le tableau III pour l'enchaînement en (α - α') et dans le tableau IV pour l'enchaînement (α - β).



(a) enchaînement $\alpha-\alpha'$



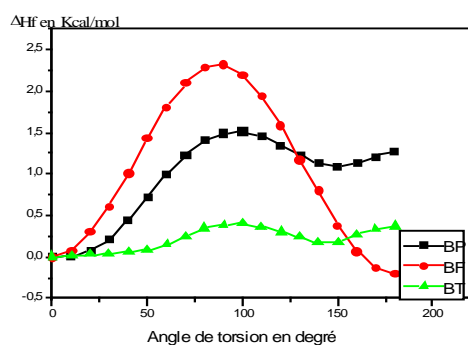
(b) enchaînement $\alpha-\beta$

Schéma VI. Angle de torsion γ entre deux cycles

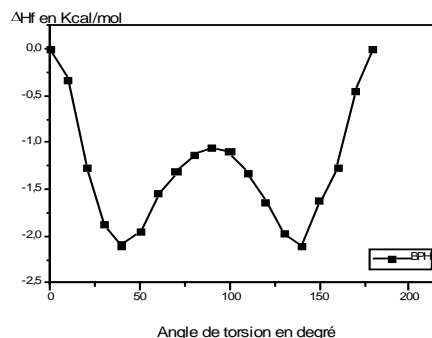
III - 2 - 2 - 1. Etude conformationnelle AM1, PM3 et Ab initio STO-3G des dimères $\alpha-\alpha'$ et du biparaphénylène

Dans le tableau III figurent les résultats bruts (non arrondis) obtenus: enthalpies de formation standard par les méthodes AM1 et PM3, et énergie totale par la méthode STO-3G. L'exploitation de ces résultats et l'examen des courbes de variation de l' énergie des dihérocycles $\alpha-\alpha'$ et du biparaphénylène en fonction de γ (figures 1, 2, 3) montrent que seules les méthodes AM1 et ab initio STO-3G permettent de retrouver les conformations trans les plus stables du bipyrrrole [5a,5g], et du bithiophène [5g,6a] prévues par l'expérience. De plus, en ce qui concerne le biparaphénylène , la forme la plus stable obtenue par les méthodes AM1 et ab initio STO-3G qui correspond à un angle de torsion de 40° est en accord avec la valeur de 42° obtenue par diffraction de RX pour le biphénylène et triphénylène [7a, 7b] et avec la valeur calculée par Bredas et Coll. au moyen de calcul ab initio [9b]. Par contre la paramétrisation PM3 semble être en défaut car d'une part , elle indique un

angle de 50° pour la conformation la plus stable du biparaphénylène qui s'éloigne de la valeur expérimentale (42°), d'autre part elle signale que la conformation cis est la plus stable pour les bihétérocycles $\alpha-\alpha'$ bithiophène et le bifurane, ce qui ne reproduit pas bien l'expérience.

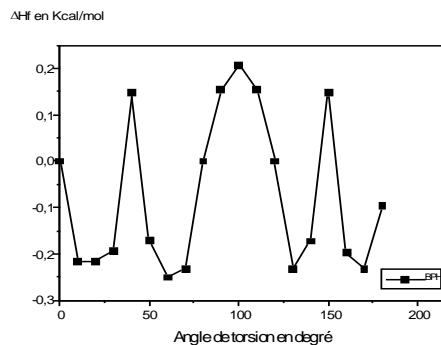
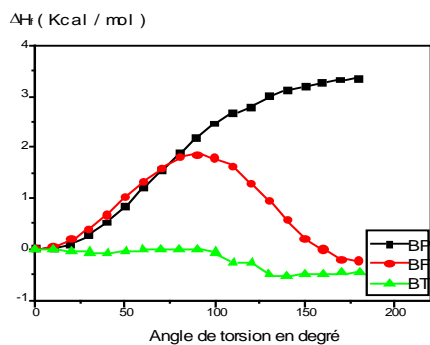


(a)



(b)

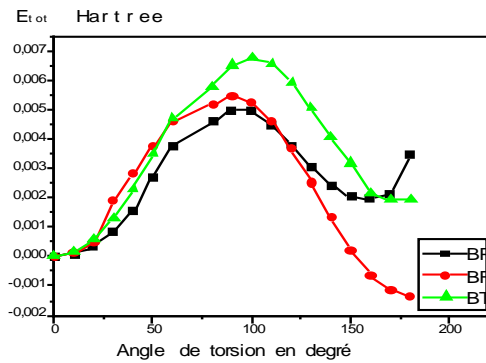
Figure 1. Courbes de variation de l'enthalpie de formation AM1 des ($\alpha-\alpha'$) bipyrrrole, bifurane, bithiophène (a) et du biparaphénylène (b) en fonction de l'angle de torsion (γ).



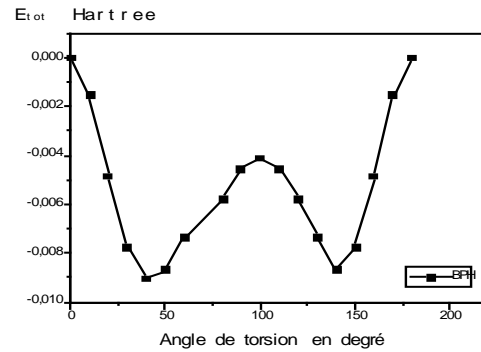
(a)

(b)

Figure 2. Courbes de variation de l'enthalpie de formation PM3 des (α - α') bipyrrrole, bifurane, bithiophène (a) et du biparaphénylène (b) en fonction de l'angle de torsion (γ).



(a)



(b)

Figure 3. Courbes de variation de l'énergie totale Ab initio STO-3G du bipyrrrole, bifurane, bithiophène (α - α') et du biparaphénylène en fonction de l'angle de torsion (γ).

. *****Insérer le tableau I (fichier tabI+II) et les figures 1,2,3

III - 2 - 2 -2. Etude conformationnelle AM1, PM3 et Ab initio STO-3G des dihérocycles α - β

Afin de mieux étudier cette question nous avons procédé à la même étude , en considérant un enchaînement (α - β). A travers les résultats du tableau IV et les figures 4, 5, 6, qui concernent le calcul de l'énergie des dihérocycles obtenus selon un enchaînement (α - β) , nous remarquons que les trois méthodes AM1 , PM3 et STO-3G permettent de retrouver la conformation coplanaire cis la plus stable donnée expérimentalement pour tous les dimères hétérocycliques α - β [5g]. On constate cependant que la différence d'énergie entre les deux formes planes est très faible, de quelques dixièmes de Kcal/mole, aussi bien en AM1 que PM3. Dans ces conditions, les effets de cristal qui ne sont pas pris en compte dans nos calculs, peuvent favoriser une conformation plutôt qu'une autre.

Compte tenu du désaccord avec l' expérience de la

méthode PM3 pour reproduire, quel que soit le mode d'enchaînement, la conformation stable du bipyrolle, du bithiophène et celle du biparaphénylène , nous retenons pour la suite de notre travail la méthode semi-empirique AM1 puisque celle-ci se rapproche le plus de l'expérience.

Figure 4. Courbes de variation de l'enthalpie de formation AM1 du bipyrrrole, bifurane et bithiophène (α - β) en fonction de l'angle de torsion (γ).

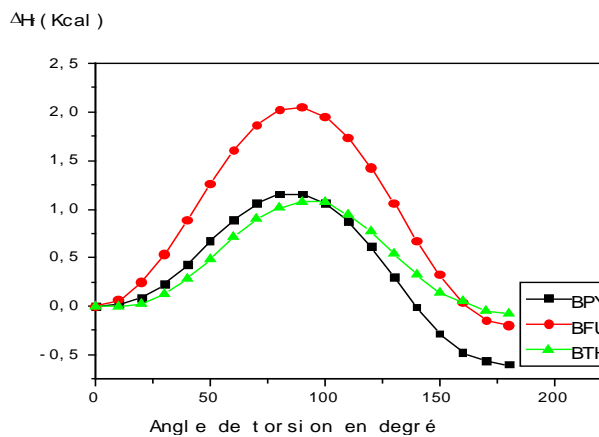


Figure 5. Courbes de variation de l'enthalpie de formation PM3 du bipyrrrole, bifurane et bithiophène (α - β) en fonction de l'angle de torsion (γ).

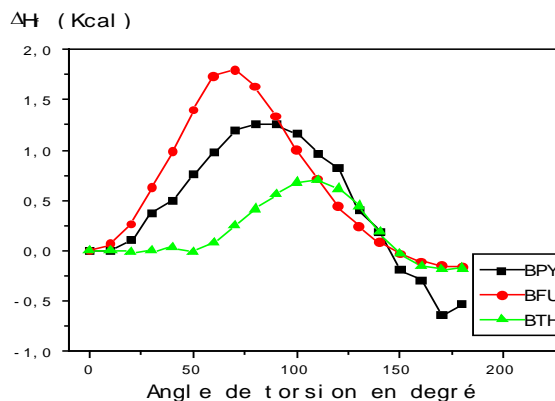
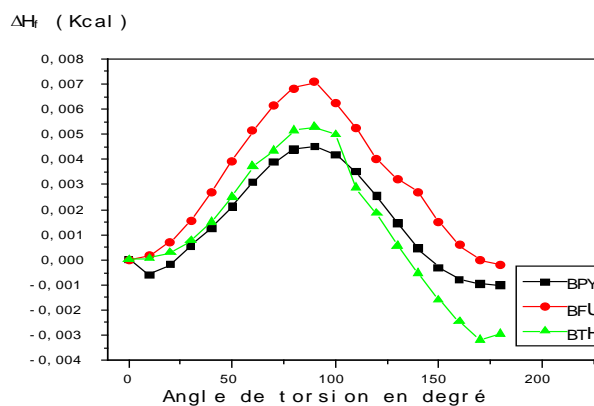


Figure 6. Courbes de variation de l'énergie totale Ab initio SCF STO-3G du bipyrrrole, bifurane et bithiophène (α - β) en fonction de l'angle de torsion (γ).
 ***insérer ici la 2° feuille du tabI+II. Et les figures 4-5-6



III - 3. ETUDE QUANTIQUE AM1 DES POLYPYRROLE, POLYTHIOPHENE, POLYFURANNE $\alpha - \beta$ ET $\alpha - \alpha'$, DU POLYPARAPHENYLENE ET DE LA POLYPYRIDINE 2-5 ET 2-6

III - 3 - 1 . Etude de la stabilité relative et des propriétés électroniques

Il nous a semblé utile de traiter au moyen de la méthode AM1 le polypyrrole, le polythiophène, le polyfuranne, dans les deux enchaînements possibles $\alpha - \beta$ et $\alpha - \alpha'$ ainsi que la polypyridine 2-5 et 2-6 et le polyparaphénylène. La détermination des grandeurs électroniques AM1 et leur comparaison aux valeurs expérimentales nous permettront d'opter pour un mode d'enchaînement dans la suite de notre travail. Nous avons procédé à une optimisation complète de la géométrie du polymère, avec comme géométrie de départ, celle relative à la conformation la plus stable du dimère. Nous reportons dans le tableau V les valeurs obtenues pour l'enthalpie de formation, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique ainsi que la valeur du gap d'énergie calculée par différence entre l'énergie de la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et celle de la HOMO (Highest Occuped Molecular Orbital). Sont reportées également dans ce tableau les valeurs de ces grandeurs mesurées [5-8], ou obtenues au moyen d'un calcul ab initio [12].

Tableau V. Enthalpies de formation (ΔH_f en Kcal/mole) , énergies d'ionisation, affinités électronique et Gap d'energie (I , A, Gap en eV) des différents polymères calculées au moyen de la méthode AM1

Polymère	enchaîn.	ΔH_f	I	A	Gap	Gap _{exp}	$\sigma(\Omega.cm)^{-1}$
PPY	($\alpha-\alpha'$)	97.82	7.50 8.83 ^(12b)	0.32 -0.28 ^(12b)	7.18 9.10 ^(12b)	3.0 ^(5d)	10 ^{-10 (8d)}
	($\alpha-\beta$)	103.45	7.63 8.98 ^(12a)	-0.14 -2.39 ^(12a)	7.77 11.37 ^(12a)		
PFU	($\alpha-\alpha'$)	28.02	8.16 9.74 ^(12b)	1.18 0.89 ^(12b)	6.98 8.85 ^(12b)	2.7 ^(8a)	10 ^{-8(8d)}
	($\alpha-\beta$)	39.05	8.37 10.26 ^(12a)	0.59 -0.86 ^(12a)	7.79 11.16 ^(12a)		
PTH	($\alpha-\alpha'$)	60.73	7.84 9.50 ^(12b)	0.92 1.36 ^(12b)	6.91 8.14 ^(12b)	2.0 ^(6d)	10 ^{-7(8c)}
	($\alpha-\beta$)	67.88	8.20 9.66 ^(12a)	0.89 -0.65 ^(12a)	7.31 10.31 ^(12a)		
PPP	Para	54.23	9.68	-0.02	9.7	3.4 ^(7f)	10 ^{-7(8c)}
PPYR	(2-5)	79.35	8.97	1.16	7.81	3.25 ^(8b)	2.10 ^{-8 (8d)}
	(2-6)	88.11	9.16	1.19	7.97		

Abréviations :

enchain. : enchainement

PPY : Polypyrrole

PFU : Polyfuranne

PTH : Polythiophène

PPP : Polyparaphénylène

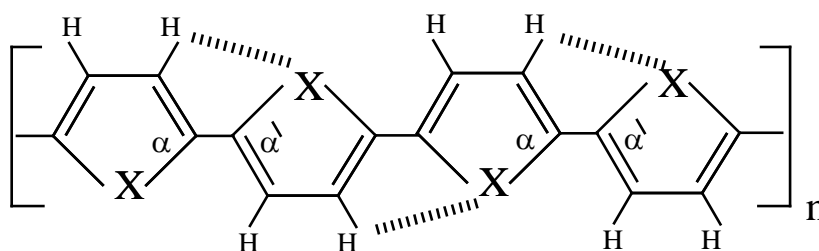
PPYR : Polypyridine

De l'interprétation des résultats de ce tableau nous relevons que :

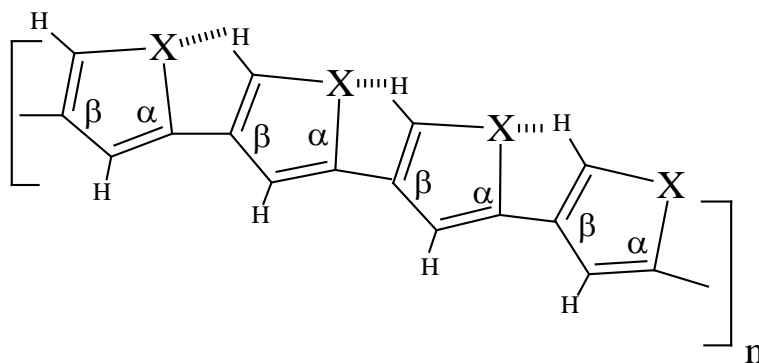
- l'ordre des valeurs AM1 des énergies d'ionisation , est le même que celui obtenu par un calcul Ab initio, et ce, quelque soit l'enchaînement considéré.
- La méthode AM1 permet de retrouver l'ordre des Gaps d'énergie et des conductivités mesurées expérimentalement, ainsi que l'ordre des gaps obtenus en Ab initio, malgré une mauvaise reproduction de l'ordre Ab initio des affinités électroniques .

De plus nous remarquons que les valeurs AM1 des gaps d'énergie obtenues avec un enchaînement $\alpha-\alpha'$ sont inférieures aux valeurs obtenues avec un enchaînement $\alpha-\beta$. En total accord avec les résultats des calculs ab initio de Bakshi et al. [12], ces valeurs AM1 permettent de retrouver la meilleure conductivité avancée expérimentalement [13] des polyhétérocycles $\alpha-\alpha'$ par rapport à celles des polyhétérocycles $\alpha-\beta$, ainsi que leur plus grande stabilité que nous attribuons à l'alternance des interactions stabilisantes intramoléculaires de type liaison hydrogène (Schéma VIIa) que l'on ne retrouve pas dans l'enchaînement $\alpha-\beta$ (Schéma VIIb). Pour ces raisons, le modèle retenu pour la suite de notre étude sur les polyhétérocycles à cinq atomes est celui correspondant à deux hétérocycles coplanaires enchaînés $\alpha-\alpha'$, les deux hétéroatomes étant en trans par rapport à la liaison intercycle (Schéma VIIIa). Les modèles relatifs au polyparaphénylène et à la polypyridine sont les dimères correspondants dans leur forme la plus stable dans laquelle les deux cycles ne sont pas dans le même plan (Schémas VIIIb et VIIIc). Dans les tableaux VI et VII sont rassemblées les valeurs optimisées AM1 des principaux angles et longueurs de liaison, relatifs à la géométrie de ces modèles , en même temps que les valeurs théoriques obtenues par d'autres auteurs au moyen de méthodes ab initio [9,10] ou DFT [11] et les valeurs expérimentales disponibles, mesurées par diffraction de RX effectuée sur des oligomères [4, 5a, 6a, 7a, 7b]. Nous notons que les angles et longueurs de liaison calculés par la méthode AM1 sont pour la plupart en bon accord avec les données expérimentales ; par exemple, les valeurs obtenues pour le bipyrolle ($\alpha_2 = 107,29$ degrés ; $l_2 = 1,412$ Å ; $l_3 = 1,388$ Å) sont proches des valeurs observées en diffraction de RX pour ce dimère ($\alpha_2 = 107,40$ degrés ; $l_2 = 1,430$ Å ; $l_3 = 1,388$ Å) . L'ordre des longueurs de

liaison intercycle est également bien reproduit puisque nous retrouvons que les longueurs de liaison (l_5) dans les dihétero cycles sont inférieures à celles du biparaphénylène ($l_5 = 1,50 \text{ \AA}$) prévue expérimentalement [7a, 7b]. Nous relevons de plus que la planéité des dihétero cycles à cinq atomes est sauvegardée lorsqu'on passe aux polymères analogues, la valeur de l'angle de torsion (γ) entre deux cycles reste proche de zéro. Les valeurs expérimentales différentes de zéro (42° et 36°) des angles de torsion entre les deux cycles du biparaphénylène et de la bipyridine 2-5 sont retrouvées pour la méthode AM1 (γ égal respectivement à 40° et $36,7^\circ$). Ces valeurs sont sauvegardées lorsqu'on passe aux polymères analogues. Il faut souligner le fort caractère π de la liaison intercycle dans le polyfurane ($l_5 = 1,334 \text{ \AA}$ et $a_4 = 120,75$ degrés) en faveur d'une forme quinoïdale prédominante dans le polyfurane, alors que le dimère correspondant semble être de structure aromatique ($l_5 = 1,423 \text{ \AA}$ et $a_4 = 118$ degrés).

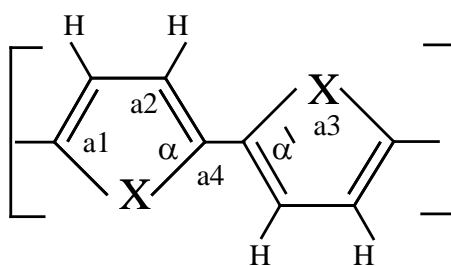


(a)

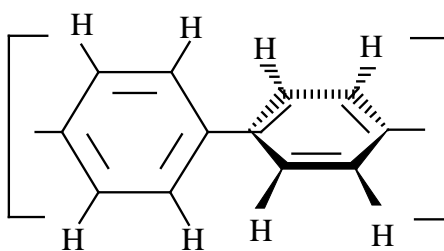


(b)

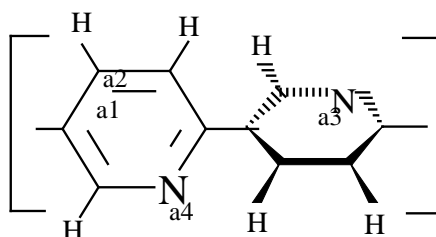
Schémas VII. Liaisons Hydrogène dans les trans polyhétérocycles à cinq atomes.



(a) : polyhétérocycle à cinq atomes



(b) : polyparaphénylène



(c) : polypiridine 2-5

Schémas VIII. Modèle d'étude des polymères.

Tableau VI. Géométrie optimisée AM1 des bihétérocycles et des polymères α - α' correspondants. Longueurs de liaison en Angströms

Composé	Méthode	C=C (l_1)	C-C (l_2)	C-X (l_3)	C-H (l_4)	C*-C*(l_5)
Bipyrrole	AM1	1.403	1.430	1.388	1.084	1.439
	Exp ^(5g, 5a)	1.360	1.412	1.388	1.083	1.453
	Exp ^(5b)	1.373	1.418	1.384	1.080	1.448
Polypyrrole	AM1	1.403	1.433	1.395	-----	1.474
	Ab initio ⁽⁹⁾	1.363	1.424	1.385	1.080	1.474
	Ab initio ⁽¹⁰⁾	1.405	1.433	1.406	1.095	1.462
	DFT ⁽¹¹⁾	1.395	1.423	1.390	1.091	1.437
Bifurane	AM1	1.380	1.443	1.393	1.086	1.423
Polyfurane	AM1	1.482	1.350	1.421	1.089	1.334
Bithiophène Polythiophène	AM1	1.378	1.426	1.665	1.092	1.424
	AM1	1.395	1.417	1.632	1.090	1.429
	Ab initio ⁽⁹⁾	1.346	1.444	1.721	1.080	1.480
	Exp ^(6a)	1.380	1.430	1.670	-----	-----
	Exp ^(5g)	1.357	1.433	1.717	-----	1.480
Biparaphénylène	AM1	1.394	1.394	-----	1.099	1.492
	Exp ^(7a)	1.404	1.404	-----	1.110	1.500

Polyparaphénylène	Exp ^(7b)	1.400	1.400	-----	1.050	1.500
	AM1	1.399	1.402	-----	1.099	1.464
	Ab initio ⁽⁹⁾	1.393	1.384	-----	-----	1.507
Bipyridine	AM1	1.393	1.396	1.347	1.099	1.469
Polypyridine (2-5)	AM1	1.400	1.400	1.350	1.099	1.473

Tableau VII. Géométrie optimisée AM1 des bihétérocycles et des polymères α - α' correspondants. Angles de liaison en degrés

Composé	Méthode	a1	a2	a3	a4	γ
Bipyrrole	AM1	108.2	107.3	108.7	122.8	4.5
	Exp ^(5g, 5a)	107.5	107.9	109.3	121.2	0.0
Polypyrrole	Exp ^(5b)	107.5	108.0	109.0	-----	0.0
	AM1	108.3	107.2	108.7	122.4	1.0
	Ab initio ⁽⁹⁾	106.2	108.2	111.0	-----	0.0
	Ab initio ⁽¹⁰⁾	107.2	107.8	110.2	-----	0.0
	DFT ⁽¹¹⁾	107,7	107,4	109,9	-----	0.0
Bifurane	AM1	110.4	106.8	106.4	117.7	0.0
Polyfurane	AM1	110.1	107.9	105.0	120.7	2.1
Bithiophène	AM1	111.8	111.6	93.9	122.9	0.001
	Exp ^(6a)	112.3	110.5	94.4	121.4	7.1
Polythiophène	AM1	112.1	112.2	91.4	120.7	0.0
	Ab initio ⁽⁹⁾	110.0	116.0	91.5	-----	-----
Biphénylène	AM1	120.1	119.9	-----	120.2	40.0
	Exp ^(7a)	120.1	119.2	-----	120.4	42.0
	Exp ^(7b)	120.0	120.0	-----	-----	-----

Polyparaphénylène	AM1	120.0	118.6	-----	115.8	48.1
	Ab initio ⁽⁹⁾	121.0	118.0	-----	-----	37.8
Bipyridine	AM1	119.1	118.9	117.4	119.1	36.7
Polypyridine (2-5)	AM1	120.4	121.1	119.7	119.0	140.0

III - 3 - 2. Etude du dopage sur les propriétés électroniques des α - α' polypyrrole, polyfuranne, polythiophène, du polyparaphénylène et de la polypyridine 2-5

Les polymères organiques qui sont à l'état neutre des isolants, doivent leur propriété de conduction à leur faculté d'être oxydés ou réduits par réaction avec des composés électroaccepteurs (tels BF_4^- , Cl_2 ou ClO_4^-) ou des composés électrodonneurs (tels les métaux alcalins Na...). Afin de mieux comprendre les phénomènes à l'origine de ces modifications nous avons procédé à l'étude de l'effet de différents agents dopants sur les propriétés électroniques en traitant au moyen de la méthode quantique AM1 le complexe polymérique obtenu par incorporation dans la chaîne du polymère neutre de l'agent dopant non

chargé. Le modèle choisi correspond à une approche du dopant suivant un plan parallèle au plan d'un des deux hétérocycles (Schéma IX). A cause des contraintes du programme MOPAC et pour des raisons de temps calcul nous n'avons pu envisager qu'un dopage à 50% ; l'expérience [5,6,8,14,15] prévoyant pour ce type de polymères un dopage de l'ordre de 25 %, qui correspondrait à une mole d'agent dopant pour un motif constitué de 4 hétérocycles. Ce modèle n'a pu être utilisé car il dépasse largement les capacités du programme MOPAC 93 installé sur notre micro-ordinateur. Tous les calculs ont été effectués avec optimisation complète de la géométrie ; Dans la géométrie de départ, l'agent dopant a été placé à la distance 2 Angströms du centre du cycle. L'emplacement exact du dopant a également été optimisé. Ce modèle a été appliqué en considérant le polypyrrole , le polyfuranne , et le polythiophène dans un enchaînement α - α' et dans leur forme trans la plus stable. Le dopage de la polypyridine a été étudié en considérant également la forme trans la plus stable des deux cycles dans un enchaînement 2-5.

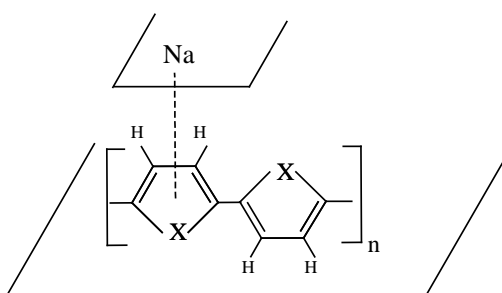


schéma IX. Position initiale du dopant vis à vis du polymère (dopage de typen)

III - 3 - 2 - 1. Evolution des propriétés électroniques sous l'effet du dopage

La conduction intrinsèque des polymères organiques étant principalement gouvernée par la valeur du gap d'énergie, nous reportons dans le tableau VIII les valeurs relatives à cette grandeur, obtenues pour chacun des polymères en interaction avec différents dopants ; Y figurent également, les valeurs AM1 des énergies d'ionisation et affinités électroniques ainsi que les valeurs expérimentales relatives aux polymères dopés et non dopés, à des fins de comparaison. Il faut noter que le souci de cette présentation est de faire apparaître l'évolution des propriétés après dopage dans une série, la comparaison directe de nos résultats aux valeurs expérimentales étant impossible, à cause des données expérimentales disponibles qui dépendent fortement des conditions opératoires, et du niveau d'approximation de la méthode de calcul utilisée. La meilleure conductivité des polymères `dopés` est bien reproduite par la méthode AM1 puisque nous notons que les valeurs des gaps d'énergie AM1 obtenues pour les complexes polymère-dopant sont toutes plus petites que celles relatives à leurs analogues neutres. De plus, la valeur du gap d'énergie AM1 (6.15 eV) obtenue pour le polyparaphénylène dopé au ClO_4^- , étant inférieure aux valeurs obtenues pour tous les polyhétérocycles dopés permet de reproduire la meilleure conductivité de ce composé. La tendance du polypyrrole et du polythiophène à un dopage de type p (dopage par des halogénures par exemple, créant des charges positives sur la chaîne) plutôt qu'à un dopage de type n (dopage par des alcalins donnant des chaînes porteuses de charges négatives) est bien exprimée par les valeurs respectives des énergies d'ionisation (7,5 eV et 7,84 eV) plus élevés que celles des affinités électroniques (0,32 eV et 0,92 eV) de ces composés avant dopage. De plus nous remarquons que le dopage de type p a pour effet de provoquer un abaissement important des niveaux de la HOMO et de la

LUMO alors qu'une augmentation de ces niveaux est notée lorsque le dopant est le sodium. En ce qui concerne le polyparaphénylène on remarque une stabilisation notable de la LUMO après dopage et ce, quelque soit la nature du dopant. Celle ci semble être à l'origine des valeurs calculées relativement faibles du gap d'énergie, en accord avec l'expérience qui annonce une bonne conductivité de ce polymère aussi bien par dopage de type n que par un dopage de type p [7f]. Il faut noter que les valeurs AM1 élevées de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique de la polypyridine non dopée reproduisent le fait expérimental que ce polymère se prête mieux à un dopage de type n qu'à un dopage de type p ; de plus des constatations expérimentales font état que le dopage de type n de ce polymère aboutit à un matériau légèrement conducteur alors qu'aucune amélioration de la conductivité n'apparaît après dopage de type p [8b] . Les valeurs AM1 des gaps d'énergie calculées, dans ce cas, avec les deux types d'agent dopant donnant le résultat inverse, ne reproduisent pas correctement l'expérience.

Tableau VIII. Enthalpie de formation (ΔH_f en Kcal/mole) , grandeurs électroniques et Gap d'energie (I , A, Gap en eV) des differents polymères .

Poly.	Ench.	dopant	ΔH_f	I(-E _{HOMO})	A (-E _{LUMO})	Gap	Gap _{ex} (5-9,15)	$\sigma(\Omega.cm)^{-1}$ (7,8,14,16)
PPY	$(\alpha-\alpha')$	-----	97.82	7.503	0.32	7.18	3.0	10^{-10}
		Na	28.90	6.02	-1.10	7.12		
		Na	-----	5.88 ^(9c)	2.77 ^(9c)	3.11 ^(9c)		
		ClO4 ⁻	252.18	9.50	3.20	6.50		
PFU	$(\alpha-\alpha')$	-----	39.05	8.16	1.18	6.98	2.7	10^{-8}

		Na	83.11	7.69	1.56	6.14		-
		ClO ₄ ⁻	167.65	9.65	3.44	6.21		10 ^{-80^β}
PTH	(α-α')	-----	60.73	7.84	0.92	6.91	2.0	10 ⁻⁷
		Na	6.39	7.18	0.44	6.74	1.6 ^γ	-
		Na		7.13 ^(9c)	5.46 ^(9c)	1.67 ^(9c)		
		ClO ₄ ⁻	218.13	9.01	2.50	6.51		~100 ^β
PPH	Para	-----	54.23	9.68	-0.02	9.7	3.4	10 ⁻⁷
		Na	301.92	8.02	2.21	5.81	2.1 ^δ	30 ^γ
		Na		7.19 ^(9c)	4.54 ^(9c)	2.65 ^(9c)		
		ClO ₄ ⁻	192.67	9.32	3.17	6.15		~500 ^λ
PPYR	(2-5)	-----	79.35	9.16	1.19	7.97	3.25	10 ⁻⁸
		Na	103.13	9.95	0.38	9.56		10 ⁻¹
		ClO ₄ ⁻	323.28	9.28	2.95	6.33		

β: dopé au ClO₄⁻ à 33%.

γ :dopage de type n (K).

δ :dopé au Na à 50%.

λ : dopage de type p (AsF₅)

III - 3 - 2 - 2. Evolution des structures géométriques et de la densité électronique de charge sous l'effet du dopage

Les géométries optimisées AM1 des différents polyhétérocycles avant et après dopage sont présentées sur les figures 7 à 12 en même temps que les charges nettes sur les atomes des cycles, en unités de charge élémentaire e. Nous obtenons pour tous les polyhétérocycles dopés par le Sodium un transfert de charge de cet atome vers les cycles, de 0,96e à 0,98e; la majorité de cette charge (~70 %) est retrouvée sur le cycle d'approche avec une plus forte localisation sur l'hétéroatome et sur les carbones en β par rapport à celui ci . Ce résultat va dans le même sens que celui obtenu par d'autres auteurs au moyen de méthodes plus sophistiquées ou DFT [9c,11]. En ce qui concerne les polyhétérocycles dopés par ClO₄ , nous remarquons que le transfert de charge qui a lieu dans ce cas, du polymère vers le dopant, se fait de façon à peu près équivalente à partir des deux cycles. Ce déplacement de charge (de ~0,89e pour le polypyrrole à 0,60e pour la polypyridine) se fait surtout à partir de l'hétéroatome et des carbones en β du cycle, en

faveur des oxygènes du dopant.

En ce qui concerne les principales modifications géométriques qui résultent de ce transfert de charge, nous notons que l'optimisation de la géométrie des différents polyhétérocycles dopés, maintient la position du dopant au dessus du plan du cycle d'approche avec un angle qui reste proche de 90 degrés sauf pour le système polypyrrole-Na ($\alpha=104$ degrés), et à une distance de 2,2 à 2,5 Angstroms de l'hétéroatome et des carbones en β . Nous relevons également que la planéité de la chaîne des polymères est conservée pour tous les polyhétérocycles à cinq atomes dopés, (angle de torsion γ entre les deux cycles très petit), ou rétablie puisque une diminution notable de la valeur de cet angle γ , est obtenue après dopage de la polypyridine (de 34,1 à 5,40 ou 7,20 degrés) et du polyparaphénylène (de 48,1 à 14,7 et 10,2 degrés); cet écart à la planéité prédite par d'autres auteurs [9c] du polyparaphénylène dopé, est attribué au modèle exhaustif (dopage à 50%) que nous avons considéré. De plus nous remarquons que la nature simple ou double des liaisons carbone-carbone est inversée après dopage ; en accord avec les calculs antérieurs [9c,11], la diminution des longueurs de liaison intercycle ainsi que l'augmentation des longueurs de liaison entre les carbones α et β intracycles, confèrent aux polypyrrole, polyparaphénylène et au polythiophène dopés des structures quinoidales et ce, quelque soit le type de dopage. Par contre la structure aromatique de la polypyridine est sauvegardée après dopage.

FIG III-1 à FIG III-6 à insérer

III - 4. BIBLIOGRAPHIE

- 1- a- M.J.S.Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc., 99, 4907, (1977)
b- M.J.S.Dewar, W. Thiel, Theor. Chim. Acta, 46, 89, (1977)
- 2- M.J.S.Dewar, E.G.Zoebish, E.F.Healy, J.J.P.Stewart, J.Am.Chem.Soc.,
107, 3902, (1985)
- 3 - J.J.P.Stewart, J.Comp.Chem.,10, 209, 221, (1989)

- 4 - a. C. Kittel, " Physique de l'état solide." Dunod Université, Paris, (1983)
- b. O. Madelung, " Introduction to Solid-State Theory. " ,ed. M. Cardona, P. Fulde, H. J. Queisser, Springer- Verlag Berlin Heidelberg New York, (1978)
- c. M. Sachs, " Solid State Theory ", Mc Graw Hill (1963)
- d. A.H. Wilson " The Theory of Metals " , Cambridge University Press (1964)
- 5 - a - G.B.Street and A. Nazzal in Handbook of conducting polymers, edit. T.A.Skotheim (Dekker, New York, 1986). Vol 1, p.265.
- b - J.M. André, D.P. Vercauteren, G.B. Street, J.L. Brédas, J. Chem. Phys. 80, 5643, (1984)
- c - G.B.Street, T.C.Clarke, M.Krounbi, K.K.Kanazawa, V.Y.Lee, P.Pfluger, J.C Scott and G.Weiser, Mol.Cryst.Liq.Cryst.,83,253, (1982).
- d - G.B.Street,T.C.Clarke,R.H.Geiss,V.Y.Lee, A. Nazzal, P.Pfluger, and J.C Scott, J.Phys.(Paris) Colloq. 44, C3-599, (1983).
- e - K.K.Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D.Gill, J.F.Kwak, J.A.Logan, J.F.Rabolt, G.B.Street, J. Chem.Soc.,Chem. Com., 854 (1979).
- f - A.F.Diaz , K.K.Kanazawa and G.P.Gardini, J.Chem.Soc., Chem. Com., 635, (1979).
- g - P.J.Wheatley ` Physical Methods in Heterocyclic Chemistry ` , Vol V (Handbook of molecular dimensions, X-Ray Bond Angles and Lengths) Edit. A.R.Katritzky, Acad.Press. New York and London.
- 6 - a - G.J.Visser, G.J.Heeres, J.Wolters et A.Vos, Acta Crystallogr, Sct. B 24, 467 (1968).
- b - T. Yamamoto, K.Sanechika, and A. Yamamoto, J. Polym. Sci. Polym.Let. 18, 9 (1980)

c – A.F. Diaz, J. Crowley, J. Baryon, G.P. Gardini, et J.B. Torrance, J. Electroanal. Chem., 121, 355 (1981)

d - J.W.Lin, and L.P.Dudek, J. Polym. Sci. Polym.Chem. 18, 2869,(1980).

e - M. Kobayashi, J. Chen, T.C. Chung, F. Moraes, A.J. Heeger, and F. Wudl, Synth. Met., 9, 77 (1984)

f - T.C.Chung. J.H.Kaufman, A.J. Heeger, and F. Wudl, Phys. Review B, 30, 2, 702 (1984).

7 - a – O. Bastiansen, Acta Chem. Scand. 3, 408 (1979)

b - J.L. Baudour, H. Cailleau, W.B. Yelon, Acta Crystallogr. Sect B 33, 702 (1976)

c - J.L. Baudour, Y. Delugeard, P. Rivet, Acta Crystallogr. Sect B 34, 625 (1978)

d - Y.Delugeard, J. Desuche, J.L. Baudour, Acta Crystallogr, B32, 702 (1976)

e - L.W.Shacklette, R.H.Baughman, J.Chem.Phys. 73, 4098 (1980).

f - L.W. Shacklette, R.R. Chance, D.M. Ivory, G.G. Miller, R.H. Baughman, Synth. Metals 1, 307 (1979).

8 - a - G.Tourillon et F.Garnier, J. Electronal. Chem., 135, 173 (1982).

b - T. Yamamoto, T. Maruyama, Z.-H. Zhou, T. Ito, T. Kanbara, Synth. Met. 41-43, 1587 (1991).

c - A. Bologresi, M. Catellani, S. Dester, W. Porzio, Synth. Met. 18,129 (1987).

9 - a - 17 - J.L.Brédas, R.R. Chance, H. Baughman, R. Silbey, J. Chem. Phys. 76, N° 7, 3673 (1982).

b - J.L.Brédas, G.B.Street, B.Thémans et J.M.André, J.Chem.Phys. 83(3), 1323 (1985)

c - J.L. Brédas, B. Thémans, , J.G. Fripiat, J.M. André, et R.R. Chance,

Phys.Review B29,12, 6761 (1984).

10 - G. Brocks, P.J. Kelly, R. Car, Synth. Met. 57, 4243, (1993)

11 - R. Colle, A. Curioni, J. Am. Chem. Soc. , Vol. 120, No19, (1998)

12 - a - A.K. Bakhshi, N.K. Ray, J. Chem. Phys. 88, N° 1 , 386 (1988).

b - P.Otto, A. K. Bakhshi, et J.Ladik, J. Mol. Struct. (Theochem)
135, 209 (1986).

c - A. K. Bakhshi, J.Ladik, et M.Seel, Phys. Rev. B 35, 704 (1987).

13 - T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn.
56,1497 (1983).

14. T. Hagiwara, K. Iwata, Synth. Met., 61 (1986).

15 - a. P. Pfluger, G.B. Street, J. Chem. Phys. (1984)

b. A. Diaz, Chem. Scr. 17, 145 (1981)

c. C. Kossmehl, G. Ghalzi, Makromol. Chem. 2, 551 (1981).

d. J. Bargon, S. Mohmand, R.J. Waltman, IBM J. Res. Dev. 27, 330
(1983).

16 - a. J.F. Fauvarque, Société Française des Ingenieurs plasticiens SFIP,
' Journée technique sur les polymères conducteurs ', (Mars 1992).

b. J.C. Dubois Société Française des Ingenieurs plasticiens SFIP,
' Journée technique sur les polymères conducteurs ', (Mars 1992).

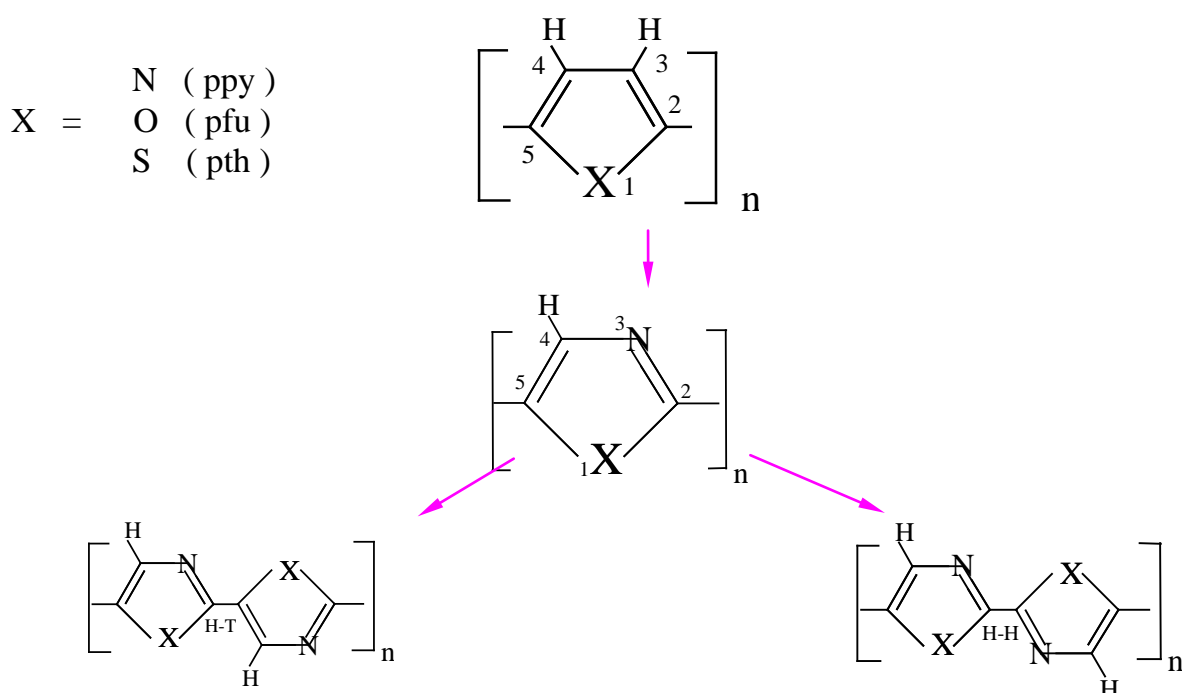
IV - 1. INTRODUCTION

Depuis une dizaine d'années, un grand nombre de recherches sont effectuées pour la synthèse d'un nouveau type de polymères hétérocycliques conducteurs. Le souci majeur des chercheurs est de développer un matériau qui doit associer à la propriété de conductivité électronique, les avantages classiques d'un polymère, facilité de mise en oeuvre, stabilité, et coût peu élevé. La synthèse de dérivés des polyhétérocycles après fonctionnalisation de la chaîne polymérique[1] (par introduction d'un substituant dans le monomère de base) ou bien sa rigidification (par pontage des unités monomères) [2] font partie des voies utilisées pour pouvoir moduler les propriétés et accéder à des semi-conducteurs organiques à faible bande interdite. Ainsi différents polyalkylthiophènes[3] et polyhétérocycles à faible gap (1,10-1,20 eV) ont été obtenus par fusion d'un cycle benzénique avec le noyau thiophénique ou par greffage de groupements electro-attracteurs ou donneurs sur des bithiophènes pontés par un carbone [4]. De même que les films de poly(thiénylène vinylène) et poly(furylène vinylène) synthétisés respectivement à partir du thiophène et du furane vinylés et dont la conductivité est nettement plus grande que celle des polyhétérocycles de base , après dopage de type p [5] (de l'ordre de 2670 S.cm⁻¹ pour le poly(thiénylène vinylène)) [6]. Une diminution de la conductivité est par contre observée lorsque la substitution se fait sur des noyaux de pyrrole [7], (10-20 S.cm⁻¹ pour les films de polyalkylpyrrole) [8]. Différents travaux théoriques ont été entrepris afin de tenter d'expliquer la relation entre les propriétés électroniques et la structure chimique des polyhétérocycles de base, mais à notre connaissance peu de calculs quantiques [9,10,11] ont été réalisés sur les dérivés de ces polymères. Au cours de ce travail, la méthode semi-empirique AM1 est

appliquée à une série de polymères dérivés du polypyrrole , polythiophène , polyfurane, du polyparaphénylène et de la polypyridine obtenus à partir de monomère substitué. Nous procédons tout d'abord à une interprétation de l'effet de la substitution d'un carbone de l'hétérocycle par un azote, sur la structure, la stabilité, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique et le gap d'énergie. Une comparaison aux valeurs expérimentales existantes pour le polypyrazole, le polythiazole et la polypyridazine, est faite. Nous appliquons ensuite la méthode AM1 à l'étude d'une série de polymères obtenus par électropolymérisation de monomère hétérocyclique (pyrrole, thiophène, furane) fonctionnalisé par introduction d'un substituant alkyle en position 3 par rapport à l'hétéroatome et ce, dans un enchaînement en tête à queue ou tête à tête. L'effet de la nature du groupement R, sur les propriétés électroniques est analysé. Une comparaison aux valeurs expérimentales (énergie d'ionisation, l'affinité électronique et conductivité) est faite. La même approche est utilisée pour étudier l'effet de la substitution de l'hydrogène de l'azote du polypyrrole par un alkyle. Enfin, nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés d'un nouveau type de matériaux qui sont des polymères dérivés du polybithiophène, résultant de l'électropolymérisation du bithiophène ponté par un carbone porteur de groupements électroattracteurs ou électrodonneurs et pour lesquels nous disposons de valeurs expérimentales[4]. Une extension de cette dernière étude a été effectuée sur les polymères obtenus à partir du bipyrrole, du bifurane et de la bipyridine pontés, qui à notre connaissance n'ont pas été synthétisés et pour lesquels une prédiction théorique de leurs propriétés électroniques et de leur conductivité est faite.

IV - 2. ETUDE QUANTIQUE AM1 DES POLYPYRAZOLES, POLYOXAZOLES, POLYTHIAZOLES, POLYPYRIDINE 2-5 ET POLYPYRIDAZINES.

Les systèmes que nous avons traité sont les formes trans des polyhétérocycles obtenus par remplacement des carbones 3 ou 4 du cycle par un azote. Les deux cas d'enchaînement possibles en tête à tête (H-H) ou en tête à queue (H-T) ont été envisagés (Schémas X et XI); Il faut noter que la polypyridine 2-5 est le polyhétérocycle dérivé du polyparaphénylène après remplacement du carbone α par l'azote (Schéma Xa). Les polyhétérocycles dérivés de la polypyridine 2-5 sont ceux obtenus après substitution de deux carbones du cycle benzénique par des azotes , ce qui aboutit aux trois polypyridazines les plus stables étudiées, ppdz1, ppdz2, ppdz3 et ppdz4 (Schéma XIb).

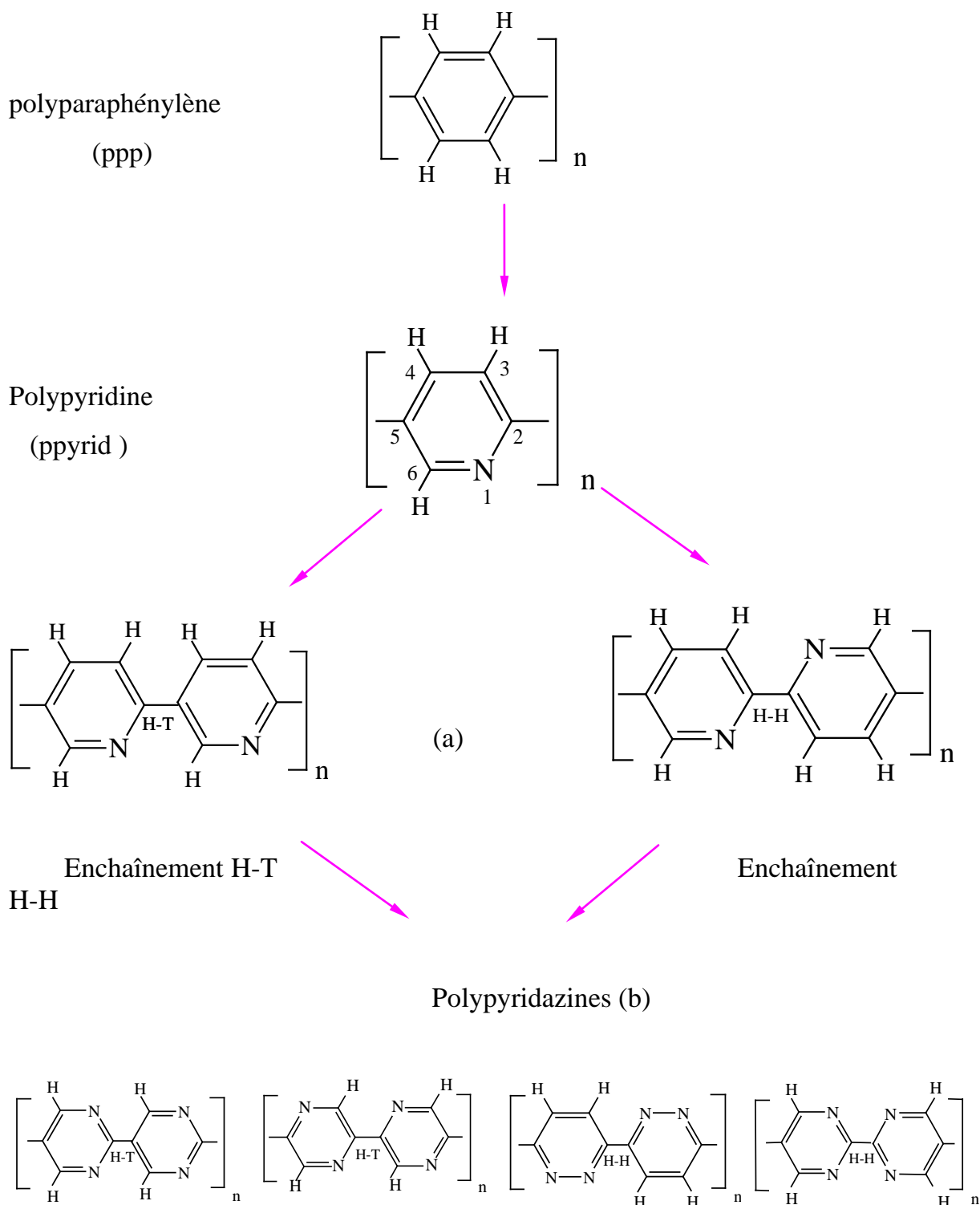


X= NH : Polypyrazole
Polythiazole
(pyr)

X= O : Polyoxazole
(pox)

X= S :
(pthz)

Schéma X. formes transoïdes des polyhétérocycles obtenus après substitution d' un carbone du cycle du polypyrrole, du polythiophène, et du polyfurane par un azote, avec les abréviations utilisées dans le texte.



(ppdz1)

(ppdz2)

(ppdz3)

(ppdz4)

Schéma XI. Formes transoïdes des polyhétérocycles obtenus après substitution d' un carbone du cycle du polyparaphénylène et de la polypyridine par un azote, avec les abréviations utilisées dans le texte.

IV - 2 - 1. Effet de la substitution d' un carbone du cycle par un azote sur la stabilité, les propriétés électroniques et le Gap d'energie des polyhétérocycles de base

Nous reportons dans le tableau IX, les valeurs des enthalpies de formation et des grandeurs électroniques, énergie d'ionisation, affinité électronique, et Gap d'énergie calculées au moyen de la méthode AM1 pour les différents polyhétérocycles avant et après substitution d'un carbone du cycle par un atome d'azote. L'exploitation des résultats obtenus aboutit aux conclusions suivantes :

- sur la stabilité

L'introduction dans le cycle, d'un atome d'azote en remplacement d'un atome de carbone se traduit pour tous les polyhétérocycles par une augmentation de l'enthalpie de formation sauf dans le cas du polyfurane pour lequel on relève une stabilisation lorsqu'on passe de ce composé à ses dérivés azotés pox (H-T) et pox (H-H) et pour lesquels on note une enthalpie de formation de l'isomère (H-T) [65,12Kcal/mole] nettement inférieure à celle de l'isomère (H-H) [87,09 Kcal/mole]. Pour les polyhétérocycles à cinq atomes on aboutit à une stabilité à peu près équivalente des isomères (H-T) et (H-H), avec une valeur de l'enthalpie de formation de (H-T) légèrement plus faible, qui semble être due à l'alternance des liaisons hydrogène que l'on ne retrouve pas dans (H-H). En ce qui concerne l'effet de l'hétéroatome N sur la stabilité des polyhétérocycles azotés nous remarquons que les

polyoxazoles (X=O) sont plus stables que les polythiazoles (X=S) qui sont plus stables que les polypyridazoles (X=N).

Pour les polyhétérocycles à six atomes, c'est la polypyridazine (ppdz1) qui est le dérivé azoté le plus stable de la polypyridine.

- **sur les grandeurs électroniques et la conductivité**

L'effet de l'hétéroatome N sur les grandeurs électroniques se traduit par une augmentation des valeurs du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique pour tous les polymères substitués, sauf pour la polypyridazine (ppdz2) où on constate une diminution de l'affinité électronique. En ce qui concerne cet effet sur la conductivité nous remarquons que les valeurs du gap d'énergie du polypyrolle et du polythiophène ne changent pas beaucoup après la substitution d'un carbone du cycle par un azote. Cependant on note une diminution de la valeur du gap d'énergie lorsqu'on passe du polyfurane au polyoxazole (pox) et de la polypyridine à la polypyridazine (ppdz1); l'importante stabilisation de la LUMO, après substitution semble être à l'origine de cette diminution (de -0,25eV à -2,12eV et de -1,18eV à -1,81eV respectivement). Ceci est en faveur d'une conductivité de la polyoxazole et de la polypyridazine (ppdz1) meilleure que celles respectivement du polyfurane et de la polypyridine.

Tableau IX. Enthalpies de formation AM1(ΔH_f en Kcal/mole) et grandeurs électroniques (I, A, Gap d'énergie en eV) calculées en AM1 pour les différents polyhétérocycles avant et après substitution d'un carbone du cycle par un azote .

polymères	ΔH_f	I	A	Gap d'énergie	σ ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	
ppy	97.82	7.50	0.32	7.18	30-100 ⁽¹⁵⁾	
pyr	H-H	121.80	8.11	0.78	7.34	
	H-T	120.65	8.13	0.75	7.38	
pfu	39.05	8.16	1.18	6.98	10-80 ⁽¹⁵⁾	
Pox	H-H	87.09	8.39	2.13	6.27	
	H-T	65.12	8.97	1.74	7.24	
pth	60.72	7.83	0.92	6.91	10-100 ⁽¹⁵⁾	

Pthz	H-H	89.69	8.41(5.63) ¹²	1.54(2.69) ¹²	6.86 (2.94) ¹²	10 ⁻⁷⁽¹²⁾
	H-T	88.23	8.41(5.85) ¹²	1.52(1.82) ¹²	6.89(4.00) ¹²	10 ⁻⁷⁽¹²⁾
ppp		54.23	9.68	-0.02	9.70	
ppyrid	H-H	79.34	9.16	1.19	7.97	
	H-T	75.23	9.85	0.47	9.39	
ppdz1		106.57	9.54	1.81	7.73	
ppdz2		118.44	10.45	0.97	9.49	
ppdz3		127.22	10.07	1.49	8.58	
ppdz4		104.10	9.72	1.57	8.15	

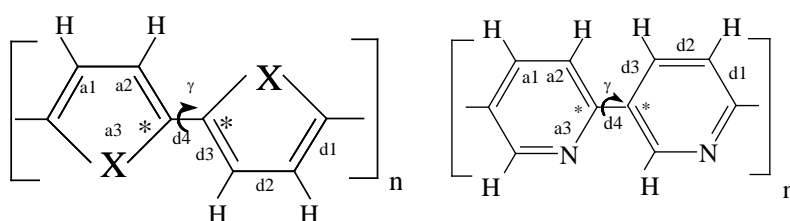
IV - 2 - 2. Effet de la substitution d' un carbone du cycle par un azote sur la structure géométrique et la densité électronique de charges

Les valeurs des principaux paramètres optimisées AM1 des dérivés azotés des polyhétérocycles (polypyrazole, polyoxazole, polythiazole, polypyridine et polypyridazines) sont données dans le tableau X. Y figurent également celles des polymères avant substitution. L'examen des résultats de ce tableau montre que le remplacement d'un carbone de l'hétérocycle par un azote n'a aucun effet notable sur la structure qui reste de type quinoidale dans le cas du dérivé du polyfurane (pox H-H) et de type aromatique pour les autres dérivés (pyr, pthz, ppyrid et ppdz). Une importante diminution de l'angle de torsion γ est notée lors du passage de la polypyridine (ppyrid) à son dérivé obtenu par remplacement du carbone 3 du cycle par un azote (ppdz1) pour lequel γ devient égal à 0,01 degrés et les deux cycles coplanaires. Ce résultat semble être un autre élément à l'origine de la meilleure conductivité de cet isomère par rapport à celle de la polypyridine.

Dans le tableau XI, nous reportons les valeurs des charges nettes portées par les atomes du cycle avant et après substitution. L'examen de ces valeurs fait apparaître une forte densité électronique de charges au niveau du noyau hétérocycle du polypyrolle , du polythiophène du polyparaphénylène et de la polypyridine et de leurs

dérivés azotés. Il faut surtout rapporter que nous retrouvons la forte déficience en électrons du soufre dans le polythiophène et ses dérivés, donnés par d'autres auteurs [11e, 11f], les charges les plus grandes étant portées dans ce cas par les carbones 2 et 5 inter-cycles.

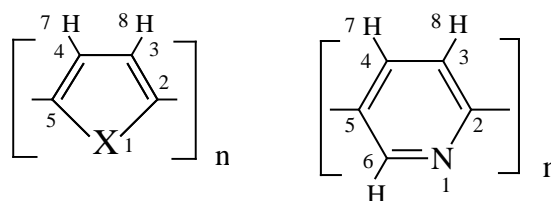
Tableau X. Géométries optimisées AM1 (longueurs de liaison en Angstroms et angles en degrés) des dérivés azotés des polyhétérocycles.



Param.	long ueurs de liaison				angles				
Polymère	d1	d2	d3	d4(C*-C*)	a1	a2	a3	γ	
ppy	1.40	1.43	1.40	1.45	107.2	107.2	108.7	6.42	
pyr	H-H	1.41	1.39	1.36	1.47	110.3	105.3	106.3	0.21
	H-T	1.41	1.39	1.36	1.46	110.0	105.6	105.3	1.36
pyridazole ^(13a)	1.311	1.381	1.311	-----	111.2	102.6	104.4	-----	
pfu	1.48	1.35	1.48	1.33	107.9	107.9	105.0	0.13	
pox	H-H	1.48	1.31	1.45	1.34	106.1	111.3	103.7	1.99
	H-T	1.39	1.40	1.34	1.44	109.3	113.5	105.3	1.04
oxazole ^(13b)	1.347	1.384	1.294	-----	110.0	104.5	104.8	-----	
pth	1.39	1.42	1.39	1.42	110.6	110.6	94.4	1.89	
pthz	H-H	1.40	1.37	1.35	1.44	114.7	108.1	91.2	2.04
	H-T	1.40	1.37	1.35	1.44	114.7	108.0	92.1	2.72
Thiazole ^(13c)	1.367	1.372	1.304	-----	115.8	110.1	89.3	-----	
ppp	1.39	1.40	1.39	1.46	120.0	120.0	120.0	48.1	
ppyrid	H-H	1.39	1.40	1.41	1.47	118.4	120.4	118.2	34.1
Bpyrid	H-H ^(13d)	1.37	1.40	1.41	-----	119.7	118.3	116.7	-----
ppyrid	H-T	1.40	1.39	1.41	1.49	118.8	118.6	117.1	85.16

ppdz1	1.41	1.35	1.37	1.48	122.5	116.6	116.5	0.01
ppdz2	1.36	1.35	1.42	1.48	116.3	122.0	116.3	49.4
ppdz3	1.41	1.40	1.41	1.48	117.2	117.5	121.1	59.5
ppdz4	1.41	1.35	1.36	1.51	121.4	116.2	115.6	84.5

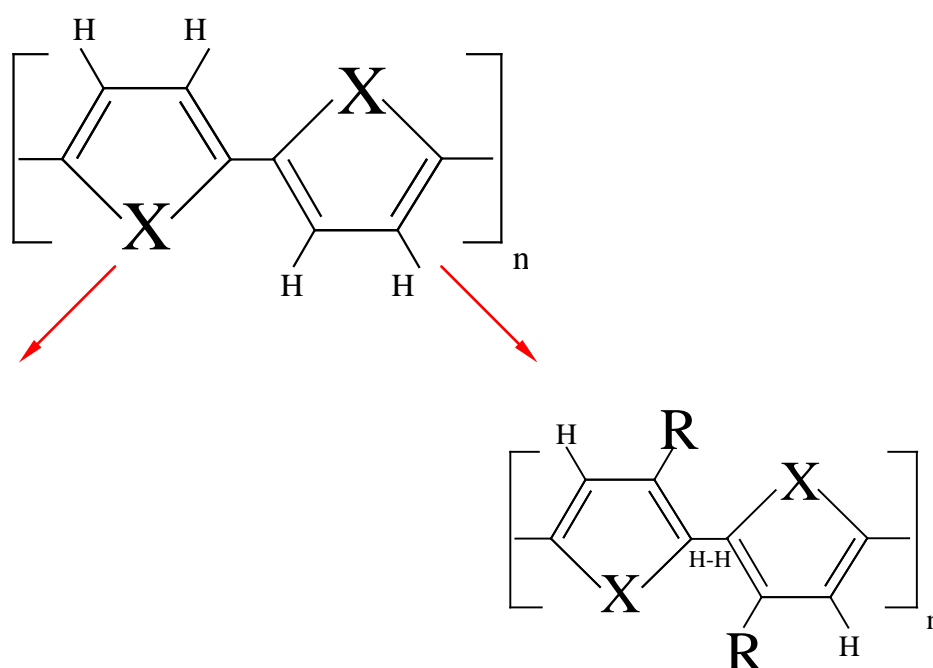
Tableau XI. Charges atomiques AM1 (en unités e) pour les dérivés azotés des polyhétérocycles.

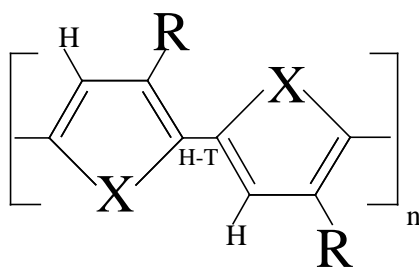


Polymère		1	2*	3	4	5*	6	H7	H8
ppy		-0.14	-0.02	-0.17	-0.17	-0.02	-----	0.14	0.14
pyr	H-H	-0.15	0.01	-0.11	-0.14	-0.04	-----	0.16	-----
	H-T	-0.15	0.10	-0.15	-0.10	-0.14	-----	0.17	-----
pfu		-0.16	0.06	-0.15	-0.14	0.0005	-----	0.19	0.19
pox	H-H	-0.13	0.06	-0.07	-0.05	-0.02	-----	0.22	-----
	H-T	-0.06	0.18	-0.12	-0.1	-0.11	-----	0.21	-----
pth		0.90	-0.47	-0.13	-0.13	-0.47	-----	0.15	0.15
pthz	H-H	0.74	-0.33	-0.07	-0.13	-0.41	-----	0.21	-----
	H-T	0.74	-0.23	-0.11	-0.09	-0.52	-----	0.21	-----
ppp		-0.12	-0.04	-0.11	-0.11	-0.04	-0.12	0.135	0.135
ppyr	H-H	-0.09	-0.02	-0.16	-0.055	-0.09	-0.49	0.18	0.14
	H-T	-0.14	-0.06	-0.15	0.02	-0.12	-0.01	0.16	0.14
ppdz1		-0.16	0.04	-0.16	0.02	-0.16	0.02	0.20	-----
ppdz2		-0.10	-0.055	-0.02	-0.10	-0.055	-0.02	0.18	-----
ppdz3		-0.005	-0.07	-0.08	-0.08	-0.07	-0.005	0.16	0.16
ppdz4		-0.17	-0.03	-0.15	0.13	-0.15	-0.03	0.21	-----

**IV - 3. ETUDE QUANTIQUE AM1 DES POLY(3-ALKYL HETEROCYCLES)
DANS UN ENCHAINEMENT TETE A QUEUE (H-T) ET TETE A TETE (H-H)**

Les composés étudiés sont les formes trans des polyhétérocycles à cinq atomes (polypyrrole, polyfurane et polythiophène) enchainés en tête à queue (H-T) ou en tête à tête (H-H) où l'hydrogène en position 3 par rapport à l'hétéroatome (X) du cycle est substitué par un groupement alkyle R linéaire (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉), ou ramifié (CH(CH₃)₂, CH₂-CH (CH₃)₂, CH(CH₃)₃) ou cyclique (C₃H₅, C₄H₇),





enchaînement H- T

enchaînement H-

H

Schéma XII. Formes trans des poly(3- alkyl hétérocycles) obtenus après substitution de l'hydrogène en position 3 par rapport à l'hétéroatome (X) du cycle, par un alkyle.

IV - 3 - 1. Effet des substituants alkyles sur la stabilité des polyhétérocycles à cinq atomes.

Les enthalpies de formation AM1 des poly(3- alkyl hétérocycles) dans les deux enchaînements H-H et H-T ont été calculées en considérant différents groupements alkyles R linéaires (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉), ramifiées (CH(CH₃)₂, CH₂-CH (CH₃)₂, CH(CH₃)₃) et cycliques (C₃H₅, C₄H₇) et sont reportées dans le tableau XII. De l'interprétation des résultats de ce tableau nous remarquons dans tous les cas, un effet de stabilisation dû aux groupements alkyles linéaires et ce, quel que soit l'enchaînement considéré. Cet effet qui est plus prononcé dans les poly(3-alkyl furane) et poly(3-alkyl thiophène) et qui augmente avec la longueur de la chaîne est attribué à l'établissement des liaisons hydrogène dans ces polymères que

l'on ne retrouve dans les dérivés alkylés du polypyrrôle. L'alternance des liaisons hydrogène dans l'isomère H-T semble être à l'origine de la meilleure stabilité de ces isomères H-T relativement aux isomères H-H

Tableau XII. Enthalpies de formation AM1 (ΔH_f en Kcal/mole) des différents poly(3-alkyl hétérocycles).

X	N		O		S	
	H-H	H-T	H-H	H-T	H-H	H-T
H	97.82	97.82	39.05	39.055	60.72	60.72
Me	84.45	85.30	25.64	25.23	47.95	47.85
Et	75.57	73.64	18.81	14.69	36.54	36.01
Pr	68.30	62.15	6.98	3.13	24.22	22.57
Isopr	67.69	67.15	5.65	6.65	32.78	32.53
nBu	38.97	38.38	-21.33	-21.50	14.82	13.67
Isobu	44.15	43.99	-16.63	-16.94	19.38	18.96
Neobu	62.37	61.89	-1.87	-3.35	37.29	35.81
CPr	145.78	252.05	86.02	180.42	143.37	250.60
CBu	113.59	110.86	49.94	69.153	73.83	80.38

Abréviations :

Me = CH₃, Et = C₂H₅, Pr = C₃H₇, Isopr = CH(CH₃)₂, nBu = C₄H₉, Isobu = CH₂-CH(CH₃)₂, Neobu = CH(CH₃)₃, CPr = C₃H₅, CBu = C₄H₇

IV - 3 - 2. Effet des substituants alkyles sur les propriétés électroniques et le gap d'énergie des polyhétérocycles

Les grandeurs électroniques, énergie d'ionisation, affinité électronique, et Gap d'énergie calculées en AM1 pour la même série de poly (3 - alkylhétérocycles) selon les 2 enchaînements H-H et H-T sont présentées dans le tableau XIII, en même temps que les valeurs expérimentales disponibles pour la série dérivée du polythiophène[1,3].

L'examen de ce tableau montre, tout d'abord une augmentation du Gap d'énergie obtenu pour les poly(3- alkylpyrrôle) ; ceci est en accord avec l'expérience [21e] qui note que les groupements R n'améliorent pas la conductivité du polypyrrôle. Les valeurs plus élevées des énergies d'ionisation semblent être à l'origine de cette observation. De

plus nous remarquons que l'ordre expérimental de conductivité de la série des poly(3-alkylthiophène) est bien reproduit puisque les valeurs AM1 des Gaps d'énergie diminue lorsqu'on passe du polythiophène à ses dérivés alkylés. La valeur la plus basse étant obtenue pour le poly(3-méthylthiophène) H-T. De même on note une diminution de la valeur du Gap d'énergie lorsqu'on passe du polyfurane au poly(3-alkylfurane) lorsque R est une chaîne linéaire. Donc une meilleure conductivité des poly(3-alkylfurane) à chaîne alkyle linéaire est prédite. Les chaînes alkylées ramifiées n'améliorent pas la conductivité du polyfurane.

Tableau XIII. Grandeurs électroniques AM1 en eV : Energie d'ionisation (I), Affinité électronique (A) et Gap d'énergie des différents poly(3-alkyl hétérocycles).

R \ X	N		O		S		
	H-H	H-T	H-H	H-T	H-H	H-T	
H	I	7.50	7.50	8.16	8.16	7.83	7.83
	A	0.31	0.31	1.18	1.18	0.92	0.92
	Gap	7.18	7.18	6.97	6.97	6.91	6.91
σ	$\Omega^{-1}cm^{-1}$	10-100 ⁽¹⁴⁾	10-100 ⁽¹⁴⁾	20-80 ⁽¹⁴⁾	20-80 ⁽¹⁴⁾	100 ^(14,1,3)	100 ^(14,1,3)
Me	I	7.43	7.60	7.99	8.02	7.73	7.75
	A	0.32	0.28	1.14	1.14	0.87	1.00
	Gap	7.10	7.32	6.85	6.87	6.85	6.75
σ	$\Omega^{-1}cm^{-1}$	-----	-----	-----	-----	450 ^(1,3)	450 ^(1,3)
Et	I	7.51	7.47	7.98	8.13	7.74	7.75
	A	0.35	0.34	1.16	1.05	0.89	0.97
	Gap	7.15	7.13	6.81	7.07	6.85	6.78
σ	$\Omega^{-1}cm^{-1}$	-----	-----	-----	-----	150-170 ^(1,3)	150-170 ^(1,3)
Pr	I	7.55	8.21	8.02	8.06	7.78	7.73

A	0.35	0.15	1.17	1.20	0.89	0.95
Gap	7.20	8.05	6.85	6.86	6.88	6.78
$\sigma \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	-----	-----	-----	-----	75-120 ^(1,3)	75-120 ^(1,3)
Isopr I	7.49	7.48	8.14	8.09	7.80	7.78
A	0.39	0.39	1.15	1.18	0.89	0.95
Gap	7.09	7.08	6.99	6.90	6.91	6.83
nBu cal I	7.51	7.49	8.11	8.11	8.33	8.00
A	0.09	0.08	0.88	0.87	0.82	0.95
Gap	7.42	7.41	7.23	7.23	7.51	7.05
$\sigma \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	-----	-----	-----	-----	115 ^(1,3)	115 ^(1,3)
isBu I	7.54	7.48	8.10	8.09	8.33	8.11
A	0.08	0.10	0.87	0.87	0.80	0.89
Gap	7.45	7.38	7.23	7.21	7.52	7.21
neBu I	7.81	7.77	8.10	8.06	8.73	8.77
A	-0.04	-0.07	0.84	0.86	0.62	0.58
Gap	7.853	7.84	7.26	7.20	8.10	8.18
Cpr I	7.52	9.47	8.09	9.75	7.39	8.70
A	0.40	1.77	1.26	2.24	1.22	2.12
Gap	7.11	7.69	6.83	6.86	6.16	6.57
Cbu I	7.85	7.54	7.70	8.11	7.80	7.85
A	0.39	0.40	1.68	1.27	0.95	0.97
Gap	7.45	7.14	6.02	6.84	6.85	6.88

IV - 3 - 3. Effet de la substitution de l'hydrogène de l'azote par un groupement alkyle sur les propriétés électroniques.

Nous avons traité au moyen de la méthode AM1 les poly(N-alkyl pyrrole) obtenus après substitution de l'hydrogène de l'azote par différents groupements alkyles R linéaires (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉) et cycliques (C₃H₅, C₄H₇). Nous reportons dans le tableau XIV, les valeurs des enthalpies de formation et des grandeurs électroniques, énergie d'ionisation, affinité électronique, et Gap d'énergie calculées en AM1 pour les différents dérivés du polypyrrole. Nous notons dans tous les cas considérés que les groupements alkyles linéaires ont un effet déstabilisant sur le polypyrrole. Une augmentation de la valeur du Gap

d'énergie lorsqu'on passe du polypyrrole aux poly(N-alkylpyrrole), quelque soit le groupement alkyl (R) est obtenue. Ceci est en accord avec l'expérience [1f,1g] qui signale que la substitution sur l'hydrogène de l'azote n'améliore pas la conductivité.

Tableau XIV. Enthalpies de formation AM1(ΔH_f en Kcal/mole) et grandeurs électroniques en eV, Energie d'ionisation (I), Affinité électronique (A) et Gap d'énergie des différents poly(N-alkyl pyrroles).

R	ΔH_f	I	A	Gap d'énergie
H	97.82	7.50	0.32	7.18
Me	112.39	7.85	-0.09	7.67
Et	103.54	8.01	0.03	7.98
Pr	104.87	8.02	0.05	8.01
Cpr	243.33	8.10	0.46	7.64
Cbu	134.15	8.17	0.10	8.07

IV - 4. ETUDE QUANTIQUE AM1 D'UNE SERIE DE POLYHETEROCYCLES OBTENUS A PARTIR DE BIHETEROCYCLES PONTES PAR UN CARBONE SUBSTITUE

La synthèse de dérivés du polythiophène après fonctionnalisation du monomère de base [1,16,17] ou après pontage des unités monomères [2,18,19] constitue une des stratégies d'accès à des semi-conducteurs organiques à faible bande interdite ; ainsi différents polythiophènes à faible gap (1.10-1.20 eV) ont été obtenus par fusion d'un cycle benzénique avec le noyau thiophénique ou par greffage de groupements électro-attracteurs sur des bithiophènes pontés par un carbone [19].

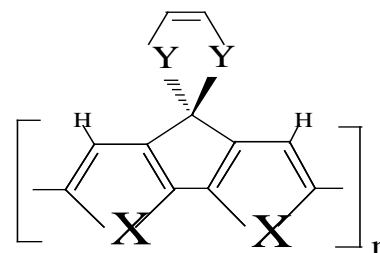
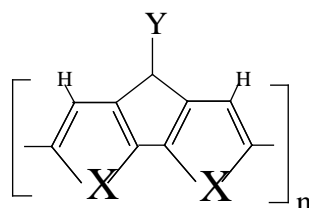
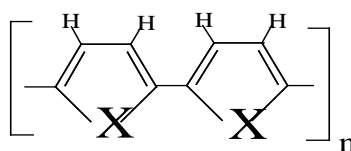
IV - 4 - 1. Etude quantique AM1 des polybithiophenes pontés par un carbone substitué.

Nous avons procédé à l'étude quantique AM1 de ces polyhétérocycles pontés, en vue d'étudier la structure et les propriétés électroniques d' une nouvelle génération de polymères conducteurs obtenus par électropolymérisation de dimères dérivés du bihétérocycle ponté par un carbone sp^2 ou sp^3 porteur de groupements électroaccepteurs ($Y = O, S, CN$) ou électrodonneurs ($-CH=CH-$) ou bien par des cycles carbonés ou hétéroatomés ($Y = O, S$)(Schéma XIII). Compte tenu de la disponibilité de valeurs expérimentales pour la série dérivée du polybithiophène, nous procédons tout d'abord au traitement AM1 de ces composés puis une extension aux deux séries homologues dérivées du polybifurane et du polybipyrolle qui, à notre connaissance n'ont fait l'objet de travaux expérimentaux, est entreprise. L'effet du pontage et de la nature du groupement ponteur sur les propriétés électroniques est analysé et une prévision de la conductivité de ces composés est faite.

Dans le tableau XV sont reportées les valeurs AM1 des enthalpies de formation, des grandeurs électroniques (Energie d'ionisation , Affinité électronique) et du gap d'énergie obtenues pour les différents polymères dérivés du polydithiophène ponté; y figurent également les valeurs obtenues par d'autres auteurs [23] ainsi que les valeurs expérimentales disponibles. [17,19,20,32].

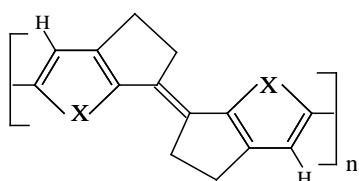
Polydihétérocycle

(px)

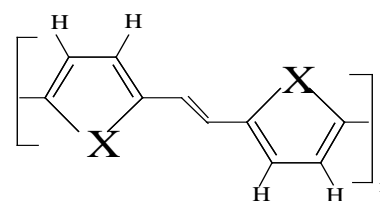


Y = O : pcox
S : pcsx
C(CN)₂: pcnx
H₂ : pch2x

Y = O : pco2x
S : pcs2x



pcpx



pvx

Schéma XIII. Polydihétérocycles pontés par un carbone porteur de groupements électroaccepteurs ou électrodonneurs ou par des cycles carbonés ou hétéroatomés avec les abréviations utilisées dans le texte

Tableau XV. Enthalpies de formation AM1(ΔH_f en Kcal/mole) et Grandeurs électroniques: Energie d'ionisation (I), Affinité électronique (A), Gap d'énergie des différents polydithiophènes pontés en eV.

polymère	ΔH_f	I	A	Gap	Epa	Epr	Eg (exp)
Px (X=S)	60.73	7.83	0.92	6.90	1.00 ^(1a)	-2.0 ^(1a)	2.30 ⁽¹⁹⁾
Polythio- phène		7.79 ⁽¹¹⁾	1.36 ⁽¹¹⁾	6.43 ⁽²¹⁾			2.10 ⁽²⁰⁾
		4.69 ^{(23)a}	3.07 ^{(23)a}	1.62 ^{(23)a}			
		3.98 ^{(23)b}	3.72 ^{(23)b}	0.26 ^{(23)b}			
pcox	71.45	7.99	1.64	6.35	0.70 ⁽¹⁹⁾	-1.20 ⁽¹⁹⁾	0.90 ⁽¹⁹⁾
		8.77 ⁽²²⁾	2.51 ⁽²²⁾	6.26 ⁽²²⁾			1.20 ^(17c)

pcsx	117.30	7.89	1.41	6.48	-----	-----	-----
pcnx	312.92	8.38	2.22	6.16	-----	-----	0.80 ^(2a)
	330.36	8.24 ⁽¹¹⁾	2.54 ⁽¹¹⁾	5.70 ⁽¹¹⁾			
	299.82	4.20 ⁽²³⁾	3.64 ⁽²³⁾	0.56 ⁽²³⁾			
		9.25 ⁽²²⁾	3.34 ⁽²²⁾	5.92 ⁽²²⁾			
pch2x	113.05	7.12	1.63	5.48	-----	-----	1.0 ⁽¹⁷⁾
pco2x	29.52	8.00	1.25	6.76	0.85 ⁽¹⁹⁾	-1.20 ⁽¹⁹⁾	1.10 ⁽¹⁹⁾
pcs2x	114.36	8.00	1.34	6.66	0.72 ⁽¹⁹⁾	-1.30 ⁽¹⁹⁾	1.40 ⁽¹⁹⁾
pvx	101.86	7.57	1.06	6.51	-----	-----	-----
pcpx	111.29	7.89	1.21	6.68	-----	-----	-----

Abréviations :

Epa (Volts) : potentiel d'oxydation ; Epr (V): Potentiel de reduction ; Eg (eV): gap expérimental

De l'interprétation de ce tableau nous relevons que les polydithiophènes pontés sont moins stables que le polydithiophène de base , sauf le PCO2T dont l'enthalpie de formation est de 29.52 Kcal/mole nettement inférieure à celle du polydithiophène (60.73 Kcal/mole). L' augmentation des valeurs de l'énergie d'ionisation AM1 est également obtenue après pontage du polydithiophène, (sauf lorsque le groupement ponteur est CH₂ ou CH=CH₂) va dans le même sens que les valeurs expérimentales des potentiels de réduction observés pour les polydithiophènes pontés. Malgré un mauvais accord des valeurs des affinités électroniques AM1 avec les potentiels d'oxydation expérimentaux nous pouvons souligner que la méthode AM1 reproduit dans tous les cas l'ordre expérimental des gaps d'énergie observés. Les polydithiophènes pontés étant prédits plus conducteurs que le polydithiophène.

IV - 4 - 2. Etude quantique AM1 des polybifuranes et des polybipyrroles pontés par un carbone substitué.

De la même façon que pour les dérivés du polydithiophène, nous avons déterminé les grandeurs caractéristiques de

l'état fondamental (Energie d'ionisation , Affinité électronique, Gap d'énergie) des polyhétérocycles dérivés du polybifurane et du polybipyrrole pontés . Dans les tableaux XVI et XVII sont reportées les valeurs AM1 des enthalpies de formation, des grandeurs électroniques (Energie d'ionisation , Affinité électronique) et du gap d'énergie obtenues pour respectivement les polybifuranes pontés et les polybipyrrole pontés.


Comme pour les polybithiophènes pontés nous remarquons que les groupements ponteurs ont pour effet de provoquer une augmentation de l'enthalpie de formation des polydifuranes et polydipyrrolles, sauf le  groupement cyclique O-C-O qui entraîne dans tous les cas une importante stabilisation. Cependant, ce groupement ne semble pas améliorer de façon notable la conductivité ; les valeurs les plus faibles du gap d'énergie sont celles relatives aux polydihétérocycles obtenus , après pontage par un carbone sp² porteur des groupements électroattracteurs CO, CN et CS ; la diminution du gap d'énergie de ces polymères, principalement dûe à l'importante stabilisation de la LUMO (-A), milite donc en faveur de propriétés de conductivité électronique nettement meilleures que celles des polyhétérocycles de base correspondants aux polybifurane et polybipyrrole.

Tableau XVI. Enthalpies de formation AM1(ΔH_f en Kcal/mole) et Grandeurs électroniques: Energie d'ionisation (I), Affinité électronique (A) , Gap d'énergie des différents polybifuranes pontés en eV.

polymère	ΔH_f	I	A	Gap
px (x=O)	39.05	8.16	1.19	6.98
pcox	95.93	7.77	1.93	5.84
pcsx	162.48	8.30	1.94	6.36
pcnx	196.21	8.63 (8.28) ^(11b)	2.62 (2.59) ^(11b)	6.00 (5.69) ^(11b)
pch2x	114.86	8.34	1.30	7.03
pco2x	35.98	8.46	2.14	6.33
pcs2x	108.08	8.11	2.42	6.70
pvx	61.23	7.52	1.53	5.99
pcpx	78.24	8.30	1.16	7.14

Tableau XVII. Enthalpies de formation AM1(ΔH_f en Kcal/mole) et Grandeurs électroniques: Energie d'ionisation (I), Affinité électronique (A), Gap d'énergie des différents polybipyrroles en eV.

polymère	ΔH_f	I	A	Gap
px (x=NH)	97.82	7.50	0.32	7.18
pcox	135.10	7.88	1.03	6.85
pcsx	193.47	7.90	1.65	6.15
pcnx	343.09	8.75 7.82 ^(11b)	2.17 2.01 ^(11b)	6.59 5.81 ^(11b)
pch2x	158.99	7.42	0.41	7.01
pco2x	89.04	7.66	0.59	7.08
pcs2x	192.34	8.01	1.49	6.52
pvx	88.19	8.26	0.28	7.99
pcpx	106.69	8.01	0.24	7.77

IV - 5. BIBLIOGRAPHIE

1 - a. J. Roncali, Chem. Rev, 92, 711, (1992)

b. K. Y. Jen, G. G. Miller, R.L. Elsenbaumer, J. Chem. Soc., Chem.

Commun. 1346(1986)

c. J. Roncali, A. Garreau, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire, J. Phys. Chem.,91, 6706, (1986)

d. R.D.Mc Cullough, R.D. Lowe, J. Chem. Soc., Commun. 70, (1992)

e. W. Büchner, R. Garreau, M. Lemaire, J. Roncali, J. Electroanal. Chem.,277,355,(1990)

f. P. Audebert, G. Bidan, M. Laprowski, J. Chem. Soc., Chem. Commun.,887, (1986)

g - M. Salmon, G. Bidan, J. Electrochem. Soc., 132,1897 (1985)

2 - a - F.Wudl. M. Kobayashi et A. J. Heeger, J. Org. Chem. 49, 3382 (1984)

b- J.P. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, and J.H. Perlstein, J.Am.Chem.Soc. 95, 948, (1973)

c - M.Mizuno, A.F. Garito, and M.P.Cava, J.Chem. Soc., Chem.Commun 18, (1978)

d - E.E. Havinga, W.ten Hoeve, and H. Wynberg, Polym.Bull. 29, 119, (1992)

e - E.E. Havinga, W.ten Hoeve, and H. Wynberg, Synth.Met. 55, 299, (1993)

f - A.J.W. Toe, Chem. Phys. 100, 8463, (1994)

3 - a. P. Buvat, P. Hourquebie. Macromolecules, 30, 2685, (1997)

b. F. Demanze, F. Garnier, A. Yassar, J. Chim. Phys., 92, 835, (1995)

4 - a. J Roncali, C. Thobie-Gautier, H. Brisset, , M. Jubault, A. Gorgues, J. Chim. Phys., 92, 767, (1995)

b. J Roncali, H. Brisset, C. Thobie-Gaitier, M. Jubault, A. Gorgues, J. Chim. Phys., 92, 771, (1995)

c. T.M. Lambert et J.P.Ferraris, J.Chem. Soc. Chem. Commun.,752,

1991

5 - a .K.Y. Jen, M. Maxfield, L.W Shacklette, R.L. Elsenbaumer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 309 (1987)

b. K.Y. Jen, T.R. Jow, R.L. Elsenbaumer, J. Chem. Soc., Chem. Commun.,1113. (1987)

6 - I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, M. Hirooka, Polym. Commun., 28, 229, (1987).

7 – a - P. Audebert, G. Bidan, M. Laprowski, J. Chem. Soc.,Chem ; Commun., 887, (1986) .

b - G. Bidan, D. Mosin, Ann. Phys. 11, 5,(1986).

c - S. Salmon, G. Bidan , J. Electrochem. Soc. , 132, 1897, (1985).

8 - a. J.F. Rabolt, T.C. Clarke, K.K. Kanazawa, J.R.Reynolds, et G.B. Street, J. Chem. Soc. Chem. Commun.,347 (1980).

b. R.R. Chance, L.W.Shacklette, G.G. Miller, D.M. Ivory, J.M. Sowa, R.L. Elsenbaumer, et R.H. Baughman, J. Chem.Soc. Chem. Comm., 348 (1980)

9 - J.M. Toussaint, B. Themans, J. M. André, Synth. Met. 28, C205, (1989)

10 - Hamsa Subramanian , Jolanta B. Lagowski , Inter. J. Quant. chem., vol.66, 299, (1998).

11- a. A.K. Bakhshi, Deepika, J. Ladik , Solid State Communication, 101 ,347, (1997).

b. A.K. Bakhshi, Pooja, J. Chem. Soc., Faraday Trans, 92, 24, 5017, (1996).

c. A.K. Bakhshi, H. Ago, K. Yoshizawa, K. Tanaka, T. Yamabe, J. Chem. Phys., 104, 14, (1996)

d. J.L. Brédas, J. Chim. Phys., 84, 5, (1987).

e. P.Otto, A. K. Bakhshi, et J.Ladik, J. Mol. Struct. (Theochem)

135, 209 (1986).

f. J.L. Brédas, B. Thémans, J.G. Fripiat, J.M. André, et R.R. Chance, Phys.Review B29,12, 6761 (1984).

12- M. Catellani, S. Destri W. Porzio, B. Thémans and J.L. Brédas, Synt. Met., 26, 259, (1988)

13 - a. G.Will, Z.Kristallogr., Kristallogeometrie, Kristallphys., Kristallchem, 129, 211 (1960).

b. I. Ambats and R.E. Marsh, Acta Crystallogr. 19 , 942, (1965).

c. L. Nygaard, E. Asmussen, J.H. Hog, R.C. Maheshwari, C.H. Nielsen, I.B. Petersen, J. Rastrup-Andersen and G.O. Sorensen, J. Mol. Struct., 8, 225, (1971).

d. L.L. Merritt et E.D. Schroeder, Acta Crystallogr, 9, 801 (1956).

14. K. Müller, P. Novak, K.S.V. Santhanam, O. Haas, J. Am. Chem. Soc. 207, 261(1997)

15 - G Tourillon, F Garnier, J Electroanal. Chem., 135, 173, (1982)

16 - S.L. Meisel , G.C. Johnson, H.D. Hartough . J. Am. Chem. Soc. 72, 1910, 1950.

17 - a. Steinkopft, W. ; R. Leitsmann ; K. Hofmann, K.H. J. Am. Chem. Soc.546,180, 1941.

b. kooreman h.j. ; h. Wynberg , Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 86 37, 1967.

c. H. Wynberg , J.Metselaar , Synth. Commun. 14, 1, 1984.

18 - a. J. Roncali, H. Brisset, C. Thobie-Gautier, M. Jubault, A. Gorgues ,J. Chim. Phys.92, 767, 1995

19 - T. Yamamoto, T. Ito et KK. Kubota, Chem. Lett., 153, 1988.

20 - J. Kagan , S.K. Arora, Heterocycles 20,1937, 1983.

21 a - G.B.Street and A. Nazzal in Handbook of conducting polymers, edit. T.A.Skotheim (Dekker, New York, 1986). Vol 1, p.265.

- b - J.M. André, D.P. Vercauteren, G.B. Street, J.L. Brédas, J. Chem. Phys. 80, 5643, (1984)
- c - G.B.Street, T.C.Clarke, M.Krounbi, K.K.Kanazawa, V.Y.Lee, P.Pflugger, J.C Scott and G.Weiser, Mol.Cryst.Liq.Cryst.,83,253, (1982).
- d - G.B.Street,T.C.Clarke,R.H.Geiss,V.Y.Lee, A. Nazzal, P.Pflugger, and J.C Scott, J.Phys.(Paris) Colloq. 44, C3-599, (1983).
- e- A.F.Diaz , K.K.Kanazawa and G.P.Gardini, J.Chem.Soc., Chem. Commun., 635, (1979).
- 22 - a - G.J.Visser, G.J.Heeres, J.Wolters et A.Vos, Acta Crystallogr, Sct. B 24, 467 (1968).
- b - T. Yamamoto, K.Sanechika, and A. Yamamoto, J. Polym. Sci. Polym.Lett. 18, 9 (1980)
- c – A.F. Diaz, J. Crowley, J. Baryon, G.P. Gardini, et J.B. Torrance, J. Electroanal. Chem., 121, 355 (1981)
- d - J.W.Lin, and L.P.Dudek, J. Polym. Sci. Polym.Chem. 18, 2869,(1980).
- e - M. Kobayashi, J. Chen, T.C. Chung, F. Moraes, A.J. Heeger, and F. Wudl, Synth. Met., 9, 77 (1984)
- f - T.C.Chung. J.H.Kaufman, A.J. Heeger, and F. Wudl, Phys. Review B, 30, 2, 702 (1984).
- 23 - a - J.L.Brédas, G.B.Street, B.Thémans et J.M.André, J.Chem.Phys. 83(3), 1323 (1985).
- b - J.L.Brédas, R.R. Chance, H. Baughman, R. Silbey, J. Chem. Phys. **76**, N° 7, 3673 (1982).

L'étude quantique de différents dihétero-cycles et des polymères correspondants, effectuée au moyen des méthodes semi-empiriques AM1 et PM3 a montré que c'est la méthode AM1 qui est la plus appropriée pour étudier la structure et les propriétés électroniques de ces polymères. La meilleure conductivité des polymères `dopés` est bien reproduite par la méthode AM1 puisque nous avons noté que les valeurs des gaps d'énergie AM1 obtenues pour les complexes polymère-dopant sont toutes inférieures à celles relatives à leurs analogues neutres. Nous avons obtenu pour tous les polyhétéro-cycles dopés par le Sodium un transfert de charge de cet atome vers les cycles, de 0,96e à 0,98e; la majorité de cette charge est retrouvée sur le cycle d'approche avec une plus forte localisation sur l'hétéroatome et sur les carbones en β par rapport à celui ci . Ce résultat va dans le même sens que celui obtenu par d'autres auteurs au moyen de méthodes plus sophistiquées ab initio ou DFT. Un déplacement de charge du polymère vers le dopant (de ~0,89e pour le polypyrrôle à 0,60e pour la polypyridine) est également retrouvé lorsque le dopage est de type p. Nous relevons également que la planéité de la chaîne des polymères est sauvegardée après dopage des polyhétéro-cycles à cinq atomes, ou rétablie après dopage de la polypyridine et du polyparaphénylène . En accord avec les calculs antérieurs , la diminution des longueurs de liaison intercycle ainsi que l'augmentation des longueurs de liaison entre les carbones α et β intracycles, confèrent aux polypyrrôle, polyparaphénylène et au polythiophène dopés, des structures quinoïdales et ce, quelque soit le type de dopage. Par contre la structure aromatique de la polypyridine est sauvegardée après dopage.

Nous avons appliqué la méthode AM1 à la série de polyhétéro-cycles azotés, à la série des poly(3-alkyl hétéro-cycles) et des

poly (N-alkylpyrroles) dans leur forme trans la plus stable et enchaînés en tête à queue (H-T) et en tête à tête (H-H) en vue d'étudier l'effet de la substitution sur la structure et les propriétés électroniques. Un effet de stabilisation dû aux groupements alkyles linéaires et ce, quel que soit l'enchaînement considéré est obtenu. Cet effet qui est plus prononcé dans les poly(3-alkyl furane) et poly(3-alkyl thiophène) et qui augmente avec la longueur de la chaîne est attribué à l'établissement des liaisons hydrogène dans ces polymères que l'on ne retrouve dans les dérivés alkylés du polypyrolle. Nous avons remarqué que l'ordre expérimental de conductivité de la série des poly(3-alkylthiophène) est bien reproduit par la méthode AM1. De plus nous avons noté une diminution de la valeur du Gap d'énergie lorsqu'on passe du polyfurane au poly(3-alkylfurane) et à son dérivé azoté la polyoxazole et de la polypyridine à son dérivé azoté, la polyridazine. Une meilleure conductivité des poly(3-alkylfurane) à chaîne alkyle linéaire, de la polyoxazole et de la polypyridazine relativement à celles respectivement du polyfurane et de la polypyridine est alors prédite par nos calculs.

Une série de polydithiophènes pontés par un carbone Sp^2 ou Sp^3 substitué a été traitée au moyen de la méthode quantique semi-empirique AM1. L'effet du pontage et de la nature du groupement ponteur sur la structure et les propriétés électroniques du polydithiophène a été examiné. L'insertion d'un groupement ponteur se manifeste par :

- Une stabilité des bithiophènes et des polymères correspondants pontés inférieures à celles respectivement du bithiophène et du polybithiophène, sauf lorsque le substituant fixé sur le carbone ponteur est l'atome d'oxygène.
- Une augmentation des valeurs AM1 des énergies d'ionisation est notée pour tous les bithiophènes pontés. Ceci va dans le même sens que les

valeurs expérimentales des potentiels de réduction de ces dimères.

- Un ordre des gaps d'énergie AM1, calculées pour les polydithiophènes pontés qui est identique à l'ordre expérimental des gaps d'énergie observé. Les polydithiophènes pontés étant prédits expérimentalement plus conducteurs que le polydithiophène.

- une diminution du gap d'énergie des polydihétérocycles obtenus, après pontage par un carbone sp² porteur des groupements électroattracteurs CO, CN et CS qui est enregistrée après l'extension de cette étude AM1 aux deux séries homologues dérivées du polybifurane et du polybipyrolle qui, à notre connaissance n'ont fait l'objet de travaux expérimentaux milite en faveur de propriétés de conductivité électronique nettement meilleures que celles de leur polyhétérocycle de base respectif.

L'étude théorique des propriétés mécaniques des polymères fait partie de nos perspectives. Nous projetons également d'étendre ce travail à des copolymères où seront combinées les propriétés mécaniques d'un des deux polymères à celles de conductivité de l'autre.

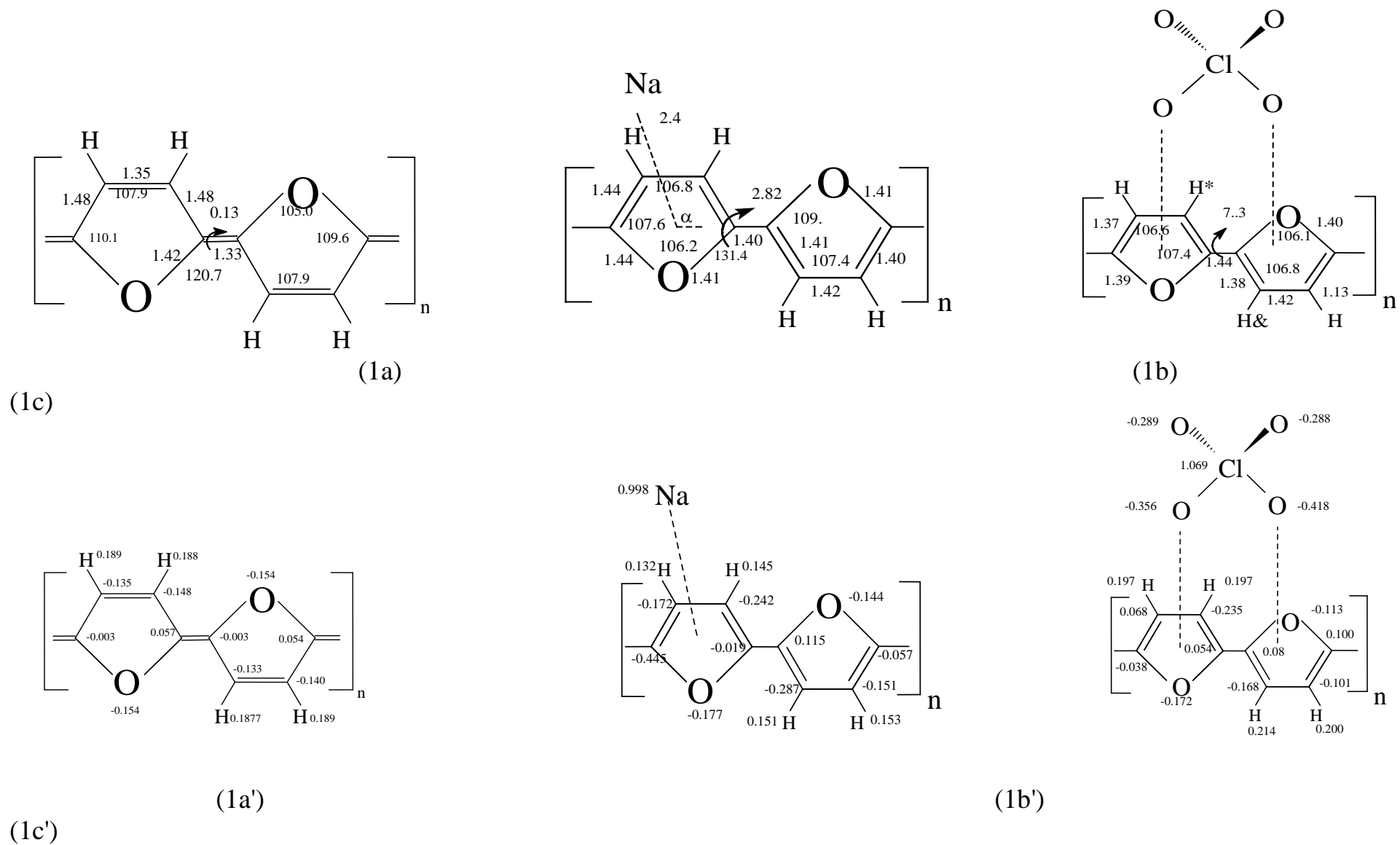
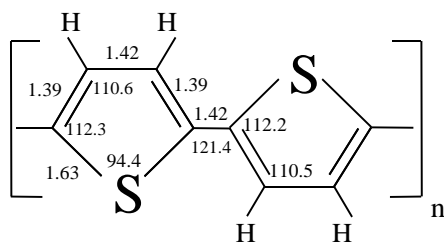
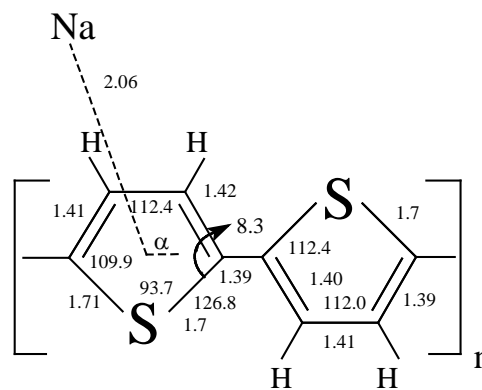


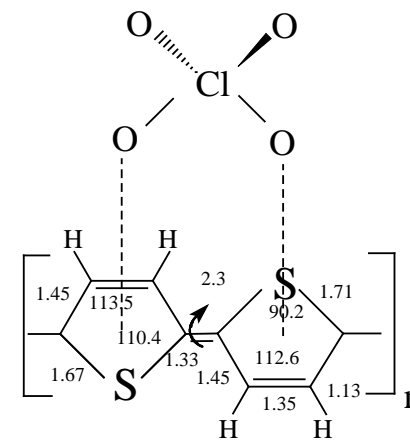
Figure 8. Géométrie optimisée AM1 (longueurs de liaison en Angstroms et angles en degrés) et charges atomiques pour le polyfurane avant (1a et 1a') et après dopage (1b , 1c et 1b', 1c')



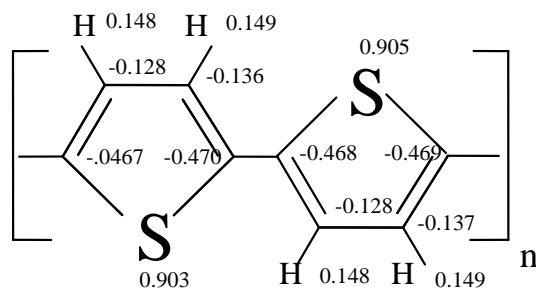
(1a)



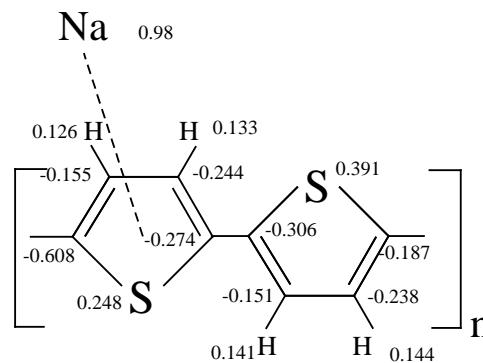
(1b)



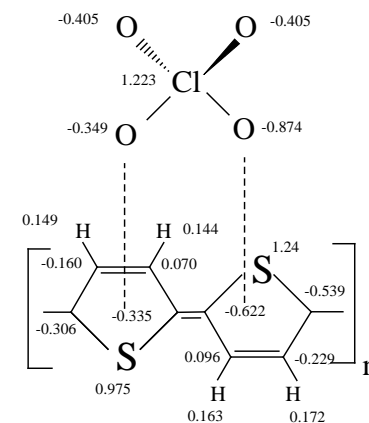
(1c)



(1a')

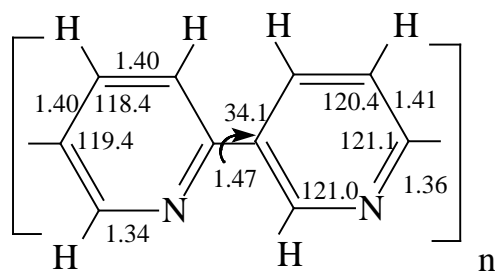


(1b')

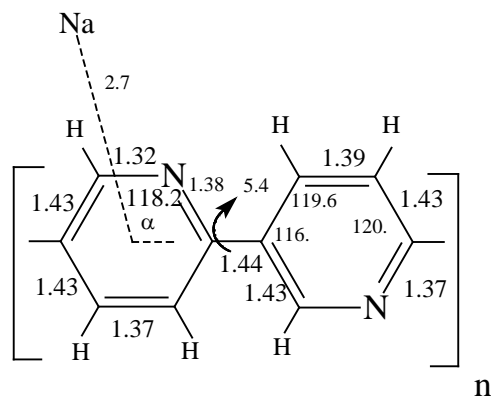


(1c')

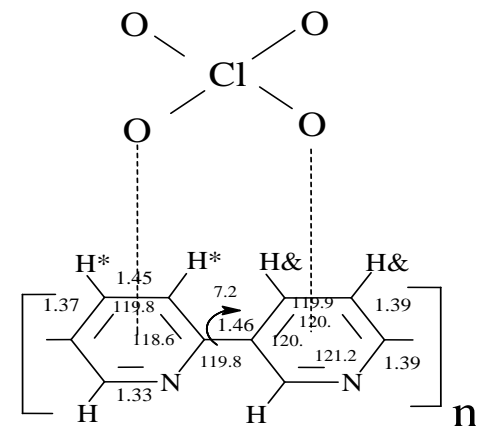
Figure 9. Géométrie optimisée AM1 (longueurs de liaison en Angstroms et angles en degrés) et charges atome pour le polythiophène avant (1a et 1a') et après dopage (1b, 1c et 1b', 1c')



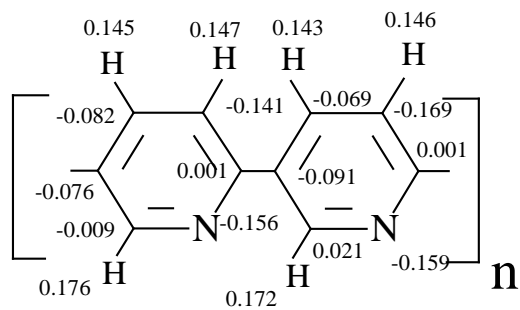
(1a)



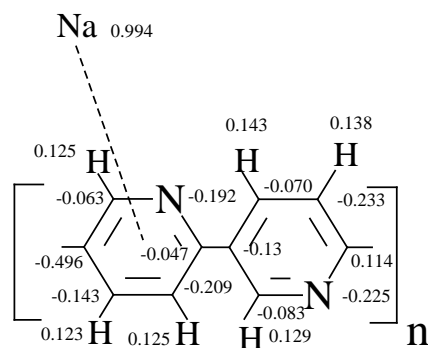
(1b)



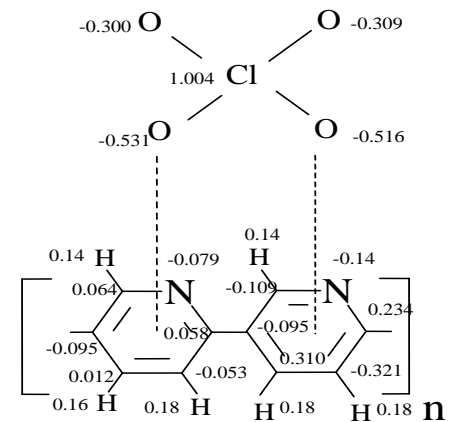
(1c)



(1a')



(1c')

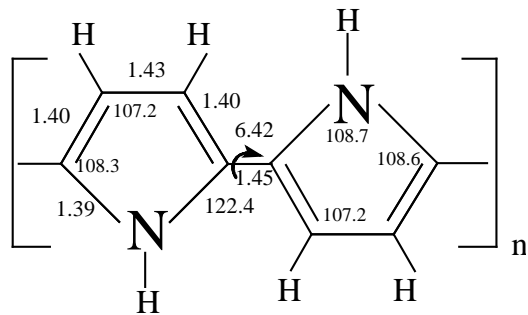


(1b')

Figure 11 . Géométrie optimisée AM1 (longueurs de liaison en Angstroms et angles en degrés) et charges atopour le polypyridine (2-5) avant (1a et 1a') et après dopage (1b , 1c et 1b', 1c')

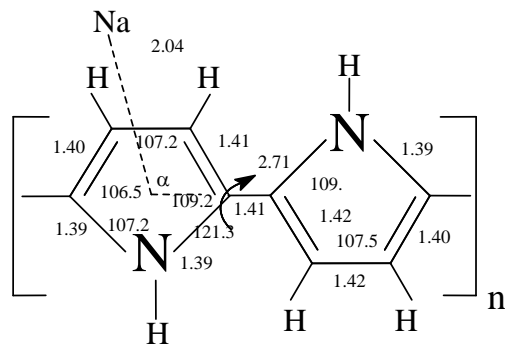
Tableau I. Différents niveaux d'approximation des méthodes semi-empiriques dûs à l'application du RDN aux équations de HFR .

RDN	Elements de la matrice de Fock	Paramétrisation
CNDO[13] $\varphi_r \neq \varphi_s$	$F_{rr} = h_{rr}^c + \sum_s P_{ss} \gamma_{rs} - \frac{1}{2} P_{rr} \gamma_{rr}$ $F_{rs} = h_{rs}^c - \frac{1}{2} P_{rs} \gamma_{rs}$ $h_{rs}^c = U_{rr} - \sum_{S \neq R} \langle \varphi_r V_s \varphi_s \rangle$ $h_{rs}^c = \frac{1}{2} (U_{rr} + U_{ss}) S_{rs}$ $U_{rr} = \langle \varphi_r (T - V_R) \varphi_r \rangle \text{ et } U_{ss} = \langle \varphi_s (T - V_S) \varphi_s \rangle$	CNDO/2[13] $\gamma_{rs} = \gamma_{RS} = (rr/ss), \{ \gamma_{RS} \text{ paramètre empirique caractéristique des atomes R et S} \}$ $\langle \varphi_r V_s \varphi_s \rangle = V_{RS} = Z_S \gamma_{RS} \quad \{ V_s : \text{potentiel crée par le coeur S} \}$ $h_{rs}^c = \beta_{RS}^0 S_{rs}$ où: $\beta_{RS}^0 = 1/2(\beta_R^0 + \beta_S^0), \{ S_{rs} \text{ calculés analytiquement} \}$ $U_{rr} = -1/2 (A_r + I_r) - (Z_r - 1/2) \gamma_{RR}$ L'affinité électronique A_r et le potentiel d'ionisation I_r sont tirés de l'expérience. Les β_{RS}^0 sont adaptés empiriquement.
INDO[14] $\varphi_r \neq \varphi_s$, sauf pour l'intégrale monocentre (rt / rt) (φ_r et $\varphi_t \in R$)	$F_{rr} = h_{rr}^c + \sum_{t(R)} P_{tt} \gamma_{rt} - \frac{1}{2} \sum_{s(S)} P_{ss} \gamma_{rs}$ $F_{rt} = h_{rt}^c + \frac{3}{2} P_{rt} (rt / rt) - \frac{1}{2} P_{rt} (rr / tt)$ $F_{rs} = h_{rs}^c - \frac{1}{2} P_{rs} (rr / ss)$	MINDO[15] $\gamma_{RS} = \gamma_{rs}$, $\langle rt / rt \rangle$ et $\langle rr / tt \rangle$ {évaluées empiriquement} $h_{rs}^c = S_{rs} (I_r + I_s) f_2(R_{RS})$ $E_{Tot} = E_{el} + \sum_R \sum_S E_{RS}$ $E_{RS} = Z_R Z_S [\gamma_{RS} + ((e^2 / R_{RS}) - R_{RS}) f_3(R_{RS})]$ E_{RS} est l'énergie potentielle de répulsion entre les coeurs R et S. $f_2(R_{RS})$ et $f_3(R_{RS})$ sont des fonctions de paramétrisation reproduisant les conditions limites.
NDDO[12] R \neq S (R et S indiquent les atomes portant les OA φ_r et φ_s)	$F_{rr} = h_{rr}^c + \sum_{i(R)} \sum_{u(R)} P_{iu} [(rr/tu) - \frac{1}{2}(rt/ru)] + \sum_{S \neq R} \sum_{t(S)} \sum_{u(S)} P_{tu} (rr/tu)$ $F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_t \sum_u P_{tu} [(rs/tu) - \frac{1}{2}(rt/su)] + \sum_{S \neq R} \sum_{t(S)} \sum_{u(S)} P_{tu} (rs/tu)$ $h_{rs}^c = U_{rr} - \sum_{S \neq R} \langle \varphi_r V_s \varphi_s \rangle$ $h_{rs}^c = - \sum_{S \neq R} \langle \varphi_r V_s \varphi_s \rangle \quad \text{Si } \varphi_r \text{ et } \varphi_s \in R$ $h_{rs}^c = \beta_{rs}^0$	MNDO[16,17] U_{rr} , $\langle rr / ss \rangle$ et $\langle rs / rs \rangle$ {Intégrales monocentres paramétrisées selon la méthode de Oleari} $\beta_{rs}^0 = \frac{1}{2} (\beta_r^0 + \beta_s^0) S_{rs}$, { β_r^0 et β_s^0 paramètres orbitales} $\langle \varphi_r V_s \varphi_s \rangle = -Z_s \langle rs \varphi_s(S) \varphi_s(S) \rangle = -Z_s e^2 \langle \varphi_r \varphi_u \varphi_s(S) \varphi_s(S) \rangle$ $\varphi_s(S)$ OA de type s du coeur S. $(rs/tu) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^R \cdot M_{l_2 m}^S]$ avec, l'expression des interactions multipole-multipole $[M_{l_1 m}^R \cdot M_{l_2 m}^S] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{l_1} \sum_{j=1}^{l_2} f_1(R_{ij})$



$d_{O-H^*} = 2.72 \text{ \AA}$ $\alpha = 85.2^\circ$
 $= 2.87 \text{ \AA}$ $d_{O-H^*} = 2.69 \text{ \AA}$

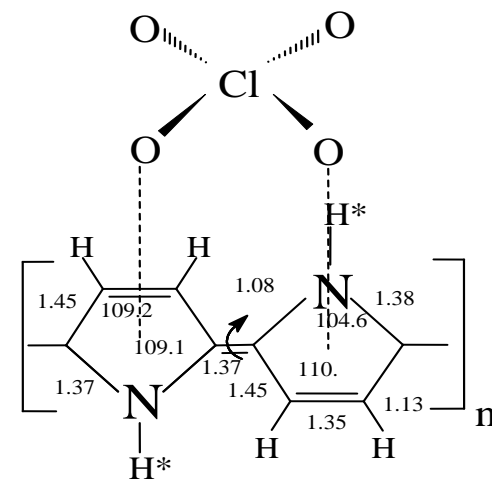
(1a)



$d_{Na-C} = 2.22 \text{ \AA}$ $\alpha = 104.3^\circ$ $d_{N-H} = 2.11 \text{ \AA}$

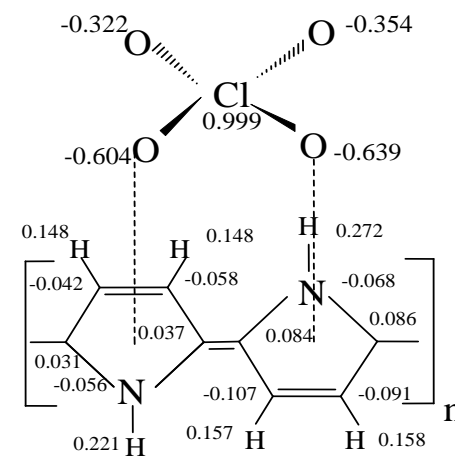
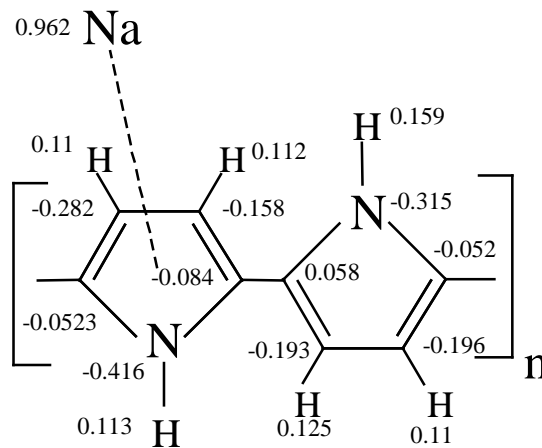
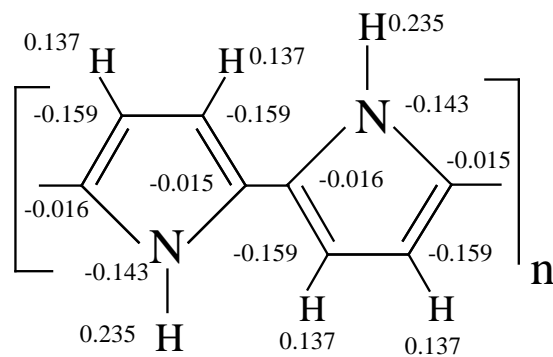
d_{O-N}

(1b)



$d_{Na-N} = 2.30 \text{ \AA}$

(1c)

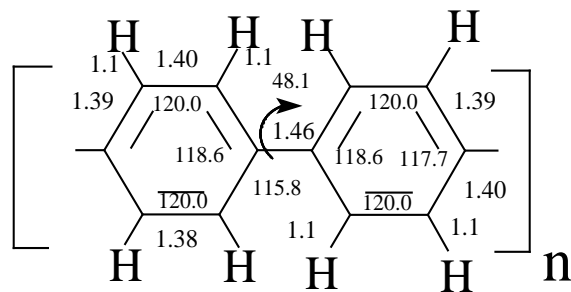


(1a')

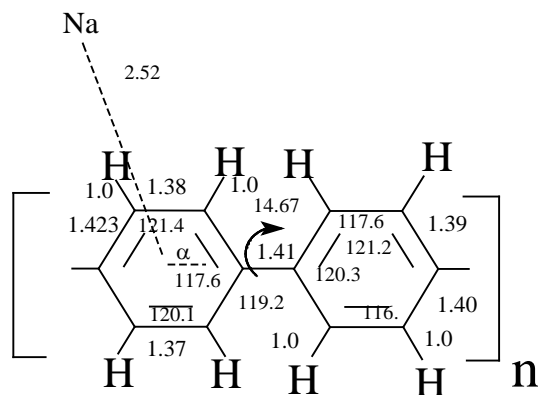
(1b')

(1c')

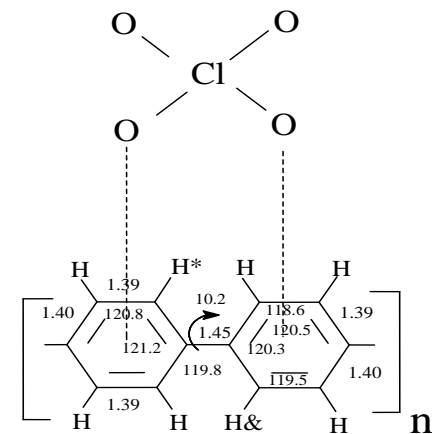
Figure 7. Géométrie optimisée AM1 (longueurs de liaison en Angstroms et angles en degrés) et charges atomiques pour le polypyrrole avant (1a et 1a') et après dopage (1b , 1c et 1b', 1c')



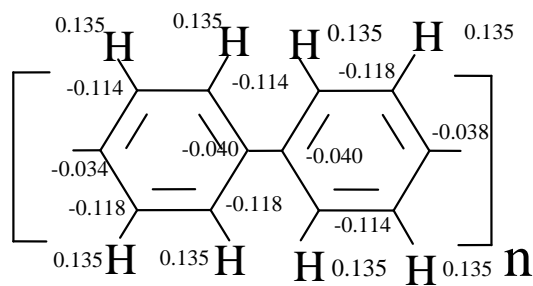
(1a)



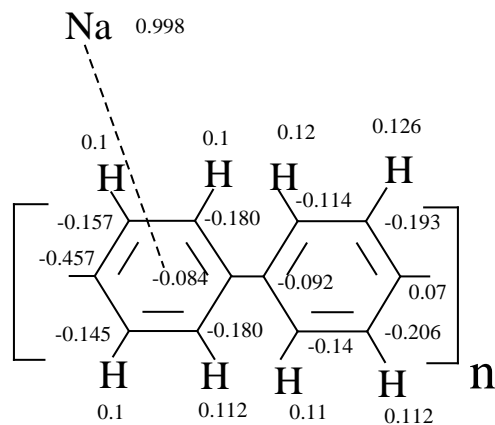
(1b)



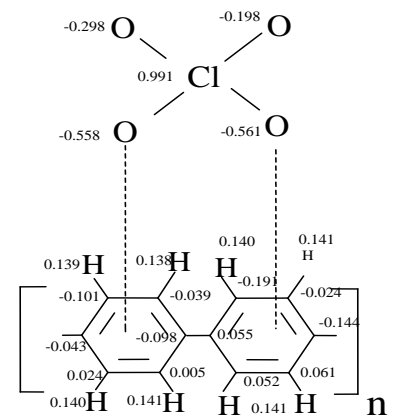
(1c)



(1a')



(1b')



(1c')

Figure 10. Géométrie optimisée AM1 (longueurs de liaison en Angstroms et angles en degrés) et charges atome pour le polyparaphénylène avant (1a et 1a') et après dopage (1b, 1c et 1b', 1c')

Tableau II : Expressions des méthodes LCAO-HMO et LCAO-HCO

	Méthode LCAO - HMO	Méthode LCAO - HCO
Développement LCAO	$\phi_k = \sum_r C_{kr} \phi_r$	$\phi_{kn} = e^{ikR_j} \phi_n(r - R_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \sum_l^p e^{ikR_j} c_{knr} \phi_l^j(r - R_j)$
Equation monoélectronique	$h \phi_k = e_k \phi_k$	$h \phi_{kn} = e_{kn} \phi_{kn}$
Système séculaire	$\sum_r C_{kr} (\beta_{rs} - e \delta_{rs}) = 0$	$\sum_r C_{knr} (\sum_j e^{ikR_j} \beta_{rs}^j - e_{kn} \delta_{rs}) = 0$
	$ \beta_{rs} - e \delta_{rs} = 0$	$\left \sum_j e^{ikR_j} \beta_{rs}^j - e \delta_{rs} \right = 0$
Energies associées aux orbitales	$e = e_k = \sum_r C_{kr}^2 \alpha + \sum_r \sum_{s \neq r} C_{rk} C_{ks} \beta_{rs}$	$e = e_{kn} = \sum_r C_{knr}^2 \alpha + \sum_r \sum_{s \neq r} C_{knr} C_{kns} \sum_j e^{ikR_j} \beta_{rs}^j$
	$e_k = \alpha + M_k \beta$	$= \alpha + f_n(k) \beta$
	avec	avec
	$M_k = \sum_r \sum_{s \neq r} C_{kr} C_{rs}$	$f_n(k) = \sum_r \sum_{s \neq r} C_{knr} C_{kns} \sum_j e^{ikR_j}$

