

DE L'EFFET DE LA POLARISATION ÉLECTRONIQUE SUR LE TRANSPORT DE CHARGE DANS LES SEMI-CONDUCTEURS MOLÉCULAIRES

THÈSE N° 3661 (2006)

PRÉSENTÉE LE 3 NOVEMBRE 2006

À LA FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR
Laboratoire d'optoélectronique des matériaux moléculaires
SECTION DE SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Jean-David PICON

Ingénieur diplômé de l'École polytechnique, France
de nationalités française et espagnole

acceptée sur proposition du jury:

Prof. H. J. Mathieu, président du jury
Prof. L. Zuppiroli, directeur de thèse
Prof. D. Baeriswyl, rapporteur
Prof. M.-N. Bussac, rapporteur
Prof. F. Mila, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Lausanne, EPFL

2006

L'homme pense, et Dieu rit.

Proverbe juif

La seule compétence dans une ou plusieurs sciences exactes, même lorsqu'elle est associée à des dons remarquables, n'est d'aucune façon le gage d'une disposition à l'humanité ou à l'esprit critique. Les physiciens d'une demi-douzaine de nations qui travaillent tous fébrilement et en secret sur la bombe atomique en sont la démonstration.

Mais tout cela signifie-t-il que le grand public ne devrait pas recevoir une meilleure éducation scientifique ? Bien au contraire !

Cela signifie seulement que l'éducation scientifique des masses fera peu de bien, et probablement beaucoup de mal, si elle se réduit à davantage de physique, de chimie ou de biologie, au détriment de la littérature et de l'histoire. Elle aura probablement pour effet sur l'homme ordinaire de restreindre l'envergure de sa réflexion et d'accroître son mépris pour les connaissances qu'il ne possède pas ; et sans doute ses réactions politiques seront-elles plutôt moins intelligentes que celles d'un paysan illettré qui aura conservé quelques souvenirs historiques et un sens esthétique assez sain.

Georges Orwell (1945)

Version abrégée

Ce travail s'inscrit dans le projet visant la compréhension des mécanismes de transport à l'œuvre dans les semi-conducteurs organiques tels que le pentacène.

Au cœur de notre tâche se trouve plus particulièrement le rôle de la *polarisation électronique*, un rôle que nous croyons central et que nous cherchons à clarifier. Pour ce faire, nous avons choisi la famille des acènes comme représentants de la classe des semi-conducteurs organiques. Ces matériaux sont constitués par des molécules très polarisables qui, fait remarquable pour un organique, s'organisent assez facilement en des structures cristallines ordonnées. Et contrairement aux polymères conducteurs, il existe dans ces matériaux une intégrale de transfert assez importante pour permettre à une charge de passer d'une molécule à sa voisine sans trop de difficultés.

Après quelques remarques générales sur le transport quantique (chapitre 1), nous présentons les propriétés caractéristiques de cette famille de semi-conducteurs (chapitre 2).

La question qui se pose alors est la suivante : que se passe-t-il lorsque l'on ajoute une charge dans un cristal d'acène ? Autrement dit, comment les caractéristiques si particulières de ces semi-conducteurs influencent-elles l'état fondamental de la charge (chapitre 3) ?

C'est ici qu'entrent en jeu la polarisation électronique et le couplage au réseau, qui vont habiller la charge d'un nuage de polarisation et de phonons, ainsi que le recouvrement et le désordre thermique.

Les échelles de temps associées à ces différents phénomènes jouent un rôle fondamental. En les comparant avec le temps caractéristique de transfert entre molécules, nous classerons ces derniers en phénomènes lents ou rapides, les effets rapides caractérisant la masse effective de la particule alors que les effets lents déterminent le niveau de localisation de la charge dans le réseau plus ou moins désordonné. Nous verrons que les plus lents jouent en réalité le même rôle qu'un désordre statique et sont capables de conduire à la localisation électronique.

Vient ensuite l'étude quantitative du polaron électronique (chapitre 4) dans laquelle nous montrons que, en plus d'être l'effet rapide présenté au chapitre 3, le polaron électronique a un rôle d'amplificateur du désordre géométrique lent. À la fin du chapitre, nous obtenons une description du système par un hamiltonien de Anderson, dans lequel le désordre géométrique moléculaire se traduit par un désordre énergétique, désordre dont nous avons complètement caractérisé la distribution statistique.

Avant l'étude de cet hamiltonien (chapitre 6), nous passons en revue les différents modèles élaborés jusqu'ici pour essayer de rendre compte du transport dans les semi-conducteurs organiques (chapitre 5). Une composante clef, absente dans la plupart de ces modèles, est le traitement correct des effets lents. En plus des effets rapides vus dans les chapitres 3 et 4, l'existence d'un désordre énergétique lent peut effectivement fortement modifier l'état de la charge. En brisant la périodicité du réseau, ce désordre lent perturbe la construction des états étendus : c'est le phénomène de *localisation électronique*, qui fait l'objet d'une étude quantitative (chapitre 6).

Pour finir, après avoir pris en compte les effets rapides (chapitres 3 et 4) et les effets lents (chapitre 6), nous sommes en mesure de conclure cette étude dans le cristal d'acène en regroupant tous ces résultats en un seul modèle (chapitre 7).

En guise de conclusion et d'ouverture, nous faisons un pas de plus qui nous rapproche des dispositifs optoélectroniques. Nous étudions les modifications que suppose le passage d'un cristal infini, tel que nous l'avons considéré tout au long de cette étude, au canal d'un transistor, en prenant en compte les effets d'interface.

Mots-clefs Transport, localisation, polarisation électronique, semi-conducteur organique, acène.

Abstract

This work aims at a better understanding of transport mechanisms which take place in organic semiconductors such as pentacene. More accurately, we believe that the electronic polarization plays a leading part, which we try to identify in the particular case of the acenes. These semiconductors are very polarisable molecules that can crystalise easily enough into ordered structures. Moreover, there is quite an important transfer integral between neighbouring molecules, which is very uncommon for such an organic.

After some general remarks regarding quantum transport in chapter 1, we present the main features of this family of semiconductors (chapter 2). The question that arises then is : how the characteristic properties of the acenes can influence the ground state of the charge carrier in the cristal (chapter 3) ?

In order to build this ground state, we take into account the electronic polarisability and the coupling to the lattice, which dress the charge with a cloud of polarization and a cloud of phonons, and also the overlap and the thermal disorder.

The time scales related to these different phenomenons play an essential part. By comparig them with the characteristic time of transfer between molecules, we classify those phenomenons into slow and fast effects. The fast ones characterize the effective mass of the charge carrier, whereas the slow ones determine the localization of the charge in a more or less disordered crystal. We will see that the slowest of these effects act in the same way as the static disorder and are able to induce electronic localization.

Then comes a quantitative survey of the electronic polaron (chapter 4). We show that, on the one hand, electronic polaron leads to a renormalisation of the transfer integral whereas, on the other hand, it amplifies the low geometric disorder. We finally achieve a modelisation of the system by an Anderson hamiltonian, in which the energetic disorder –of which we study the statistic distribution– is the translation of the former geometric one.

Before the quantitative study of the eigenstates of this hamiltonian, we take a glance at the different models already developped in order to understand the experimental data from organic semiconductors (chapter 5). There is one important feature which is rarely well taken into account : slow disorder. Yet, such a disorder can disturb the building of the Bloch states and thus lead to electronic localization that we study quantitatively(chapter 6).

Finally, we gather both the fast and slow effects in a single picture : a model providing an expression of mobility according to the microscopic parameters (chapter 7).

As a conclusion, we take a further step towards the devices. We leave the bulk out to consider a charge in the canal of a transistor, *i. e.* layers of pentacene on a dielectric medium, in order to take into account the interface effects (chapter 8).

Key words Transport, localization, electronic polarization, organic semiconductor, acene.

Remerciements

[Parenthèse : je me retrouve devant cette page de remerciements et je réalise combien cette tentative est illusoire tant il est impossible de résumer en quelques lignes une histoire de cinq ans ; histoire dont je ne prendrai peut-être la juste mesure que demain... ou dans vingt ans. Malgré tout, je veux essayer mais les quelques lignes qui suivent ces remerciements sont pour tout ce que j'oublie ou ne comprends pas encore et qui aurait eu sa place ici.]

Alors qu'en quelque sorte je termine ici mes études, je saisis l'occasion qui m'est donnée de remercier mes parents. Tout d'abord pour la considération qu'ils ont toujours manifestée envers l'école, c'est important quand on vient d'un milieu modeste où faire des études ne va pas de soi. Je les remercie aussi pour le soutien discret et constant qu'ils m'ont apporté tout au long de ces années d'études sans jamais se permettre d'intervenir dans mes choix, alors que c'est pourtant grâce à leur dur labeur que j'ai pu étudier jusque là. Qu'ils en soient ici remerciés.

Je n'oublie pas bien entendu ma grande sœur Marie car ça change la vie d'avoir une grande sœur modèle comme la mienne quand on est fils d'ouvriers. Je n'aurais sûrement jamais fait mes études sans un tel précurseur dans la famille. Je la remercie pour tout et plus particulièrement pour la lourde tâche qu'a été la relecture attentive du manuscrit de cette thèse bourré de ruptures de construction *sic* et autres fautes de français. Je remercie aussi sa petite famille Philippe, Emma et Timothée pour leur soutien et pour l'intérêt qu'ils portent à mon travail : « Je sais que tu vas à ton école à « Lauianne », mais tu fais quoi là-bas ? », « Parrain, c'est quoi de la physique ? ».

Merci aussi à tous les autres membres de la famille et à tous mes amis qui, toujours avec le même entrain, essaient de comprendre l'intérêt de mon travail.

Quant à mes rencontres du LOMM, je voudrais d'abord remercier François et Hocine. Ils m'ont beaucoup aidé à mes débuts, notamment pour la programmation : c'est grâce à eux que je suis passé sous Linux ! Un merci tout particulier à Hocine, mon co-doctorant tout au long de ces quatre années de thèse.

Parmi ceux qui ont partagé le même bureau que moi, je remercie tout particulièrement Julien, dont le son des pas dans le couloir m'a bien manqué lors de son départ, Nicolas et Steve, ce dernier reprenant le flambeau de la théorie après Hocine et moi. Cela aura été un plaisir, et pas seulement professionnel, de lui transmettre notre expérience sur le sujet. En ces temps difficiles, Steve a le don de vous réconcilier avec l'Amérique.

Merci à Adrian pour tous ces moments passés ensemble à manger et à discuter de Debian, de L^AT_EX, de cuisine, etc. C'est à partir du moment où nous avons commencé à déjeuner ensemble que, pour moi, le groupe a pris corps. Et au vu du succès des rendez-vous du café et du déjeuner, je ne crois pas être le seul. Merci à lui d'être toujours prêt à donner plus qu'il ne reçoit, le groupe lui doit beaucoup.

Merci à l'autre compère du jardin botanique, Mauro, pour m'avoir fait découvrir les Grisons, pour toutes ces discussions stimulantes et aussi pour m'avoir « sauvé la vie » en me rappelant *in extremis* le délai pour rendre la composition de mon jury pour cette thèse !

Merci au professeur Libero Zuppiroli de croire aux rencontres et de m'avoir ainsi accepté comme étudiant à une période d'interrogations sur mon avenir. Je le remercie de m'avoir permis de faire ma thèse dans un environnement protégé comme le LOMM. Comme il le dit lui-même, « une thèse c'est aussi du temps que l'on consacre à soi-même » et même si je doute que ce soit le cas partout, c'est particulièrement vrai dans notre laboratoire. Or, du temps pour soi à notre époque de mouvement perpétuel, c'est inestimable. Merci aussi de m'avoir donné la chance de prendre part à la construction de deux cours, Introduction à la science des matériaux et Mécanique quantique pour ingénieurs, c'est là encore une expérience formidable pour quelqu'un qui se destine

à l'enseignement. Merci enfin pour les « raisons d'espérer » et pour tout le reste...

Merci à Marie-Noëlle Bussac, dont la compétence n'a d'égale que la gentillesse, d'avoir accompagné tout mon travail de thèse et de m'avoir accueilli à Paris lorsque celui-ci piétinait. Toujours présente pour mettre en avant notre travail et nous expliquer (et réexpliquer) tant de choses que nous ne comprenons pas toujours du premier coup.

Parmi les vétérans, merci au discret Michel et merci à Philippe avec ses « heuuuu » et ses « â », sa bonne humeur musicale dans les couloirs (que rien n'entame pas même le triste *Matin Bleu*), les repas ensemble juste avant les répétitions du fameux *buggle* qu'on a bien entraperçu mais toujours pas entendu.

Merci à Monique Bettinger et Caroline Pletscher sans qui nous sommes perdus! Merci à Caroline pour tous ces petits moments à parler de tout et de rien, et pourtant si importants.

Merci à la toujours souriante Pascale pour cette nouvelle présence féminine (dans un milieu tellement masculin). Merci pour sa bonne humeur, son café libanais dans lequel elle nous a lu la bonne aventure (je n'oublie pas le roi couché...) et aussi pour ces extraordinaires pâtisseries qu'elle nous a faites découvrir en provenance directe du Liban rien que pour nous!

Merci à Rolando qui, bien qu'à l'autre bout du laboratoire à tout point de vue, ne manque pas de venir me souhaiter « *in bocca al lupo* » le jour J.

Et merci à tous les autres membres du laboratoire Detlef, Frank, Michel...

Je tiens aussi remercier toute l'équipe de *Pléiades*. Non seulement j'ai pu utiliser leur formidable outil de calcul et mais en plus, ils sont vraiment à notre écoute pour résoudre les petits (et les gros) problèmes qui nous gâchent la vie, n'hésitant pas à prendre de leur temps pour regarder avec nous ce qui cloche dans nos codes.

Je remercie tous les membres du jury, Dionys Bärswyl, Hans Jörg Mathieu, et Frédéric Mila.

Pour terminer, je veux essayer de remercier ma femme Gaëlle pour elle-même et plus particulièrement pour son courage et son aide dans les moments difficiles car moments difficiles il y a eu. Elle a toujours été présente sans condition même lorsque moi-même je n'étais plus tout à fait là et je lui dois beaucoup, probablement encore plus que je ne le crois.

Table des matières

Version abrégée	vii
Abstract	ix
Remerciements	xi
Table des matières	xiii
Liste des symboles	xvii
Introduction	1
1 Transport quantique	3
1.1 La charge libre	3
1.2 Transport cohérent	5
1.2.1 Modèle semi-classique	5
1.2.2 Modèle des liaisons fortes	7
1.3 Systèmes désordonnés	7
1.3.1 Modèles historiques	8
1.3.2 Dissipation dans le formalisme de la mécanique quantique	8
1.3.3 Transport cohérent : théories avancées	11
1.4 Transport par sauts	12
1.4.1 Localisation	12
1.5 Un modèle pour le pentacène ?	13
2 Le cristal d'acène neutre	15
2.1 La famille des acènes	15
2.2 La molécule : entité polarisable	16
2.2.1 Permittivité diélectrique	17
2.3 Cohésion du cristal moléculaire	18
2.4 Structure cristalline et défauts	19
2.4.1 Défauts	21
2.5 Désordre thermique et phonons	22
2.6 Conclusion	24
3 Une charge dans l'acène	25
3.1 Introduction : des charges dans l'acène ?	25
3.1.1 Le temps de vol	25
3.1.2 Le transistor organique à effet de champ	25
3.1.3 Quels effets participent à l'état fondamental de la charge ?	27
3.1.4 Échelles de temps	27
3.2 Recouvrement et structure de bande	28
3.2.1 Intégrales de transfert	29
3.2.2 Retour aux échelles de temps	30
3.3 Polarisation électronique	31

3.3.1	Contrôle thermodynamique ou contrôle cinétique?	31
3.4	Rôle des phonons	32
3.4.1	Phonons rapides	32
3.4.2	Phonons lents	33
3.5	Conclusion	33
4	Une charge habillée de polarisation	35
4.1	Modélisation du système	35
4.1.1	Hamiltonien du système charge + nuage de dipôles	35
4.1.2	État fondamental	36
4.1.3	Amplification du désordre, fluctuations de polarisation	37
4.2	Méthodes de calcul	38
4.2.1	Difficultés de la méthode numérique	38
4.2.2	Pour retrouver des résultats physiques	39
4.3	Hypothèses	39
4.3.1	Développement dipolaire	39
4.3.2	Approximation dipolaire	39
4.3.3	Fonction de réponse	41
4.3.4	Existence d'un minimum d'énergie	44
4.3.5	Conclusion : au final, quelles hypothèses?	49
4.4	Implémentation	49
4.4.1	Modélisation du cristal	50
4.4.2	Équations	52
4.4.3	Méthodes de résolution	52
4.4.4	Programmation	55
4.4.5	Validation du code	58
4.4.6	Validation des hypothèses	59
4.5	Résultats	60
4.5.1	Ordre de grandeur	60
4.5.2	Cristal parfait	61
4.5.3	Système désordonné	62
4.6	Corrélations spatiales	66
4.6.1	Définitions	67
4.6.2	Calcul des contributions discrètes aux corrélations spatiales	68
4.6.3	Contribution continue	70
4.6.4	Les corrélations spatiales sont négligeables	71
4.7	Conclusion	71
4.7.1	Modélisation et calculs	71
4.7.2	Résultats : pourquoi un polaron coulombien n'est ni un polaron de Holstein ni un polaron de SSH et pourquoi il n'empêche pas la conduction	72
5	Modèles de transport	73
5.1	Principaux résultats expérimentaux	73
5.1.1	Temps de vol à basse température	73
5.1.2	Mobilité dans les monocristaux à température ordinaire	73
5.1.3	Matériaux désordonnés	74
5.1.4	Commentaires	74
5.2	Fondés sur l'interaction avec les phonons	74
5.2.1	Le transfert de charge selon Marcus	74
5.2.2	Le transport selon Munn, Kenkre, Bobbert <i>et al.</i>	75
5.3	Notre approche pour le cristal d'acène	76
5.4	Dans les pentacènes plus désordonnés	77

6	Localisation électronique	79
6.1	Introduction	79
6.1.1	Le désordre thermique transformé en désordre énergétique	79
6.1.2	Interférences quantiques et localisation	79
6.2	Hamiltonien de Anderson	81
6.2.1	Densité de probabilité de la variable J_{nm}	82
6.3	Densité d'états	82
6.3.1	Méthode algébrique	83
6.3.2	Pour aller plus loin : les polynômes de Lanczos	85
6.4	Caractériser la localisation	85
6.4.1	Nombre inverse de participation	85
6.4.2	Exposants de Liapounoff	86
6.5	Longueur de localisation	86
6.5.1	Définition	86
6.5.2	Comprendre les exposants de Liapounoff	88
6.5.3	Dans un système désordonné	94
6.5.4	<i>Finite size scaling</i>	95
6.6	Implémentation numérique	95
6.6.1	Dépassement de la limite de précision	95
6.6.2	Orthonormalisation de Schmidt	96
6.6.3	Méthode de calcul du n -ième exposant de Liapounoff	96
6.6.4	Procédure de calcul	98
6.6.5	Désordre diagonal et désordre non diagonal corrélés	98
6.6.6	Cas d'un système à 3 dimensions	99
6.7	Résultats préliminaires	99
6.7.1	Élimination des interférences latérales	100
6.7.2	Comparaison avec la littérature	102
6.7.3	Paradoxe à basse énergie	103
6.8	Résultats	104
6.8.1	Premier calcul	104
6.8.2	Comparaison des types de désordres	105
6.8.3	Désordre corrélé	106
6.8.4	Longueur de localisation en fonction du désordre	107
6.9	Conclusion	107
7	Un mécanisme de transport ?	109
7.1	Une charge dans le pentacène, en images	109
7.2	Au-delà de la picoseconde	109
7.2.1	Décohérence et transport diffusif	110
7.2.2	Évaluation de la mobilité	110
7.2.3	Mobilité et température	110
7.3	Le mot de la fin ?	111
8	Dans le canal d'un transistor	113
8.1	Mobilité et constante diélectrique	113
8.2	Polarisation électronique	114
8.2.1	Implémentation	114
8.2.2	Résultats : la force image	116
8.3	Polaron de Fröhlich	117
8.4	Mobilité et localisation	118
8.5	Perspectives	119

A Près d'un joint de grains	121
A.1 Générer un joint de grains	121
A.1.1 Approche naïve	121
A.1.2 Tentative d'amélioration <i>ad hoc</i>	121
A.1.3 Un joint de grains particulier : la macle	122
A.2 Résultats et perspectives	122
B Publications	123
C Code Densité d'états	137
D Code Nuage de polarisation	143
E Code Longueur de localisation	181
Bibliographie	191
Curriculum vitæ	197

Liste des symboles

$\langle \psi $	bra ψ	3	
$ \psi\rangle$	ket ψ	3	
∇	opérateur nabla	5	
\otimes	produit tensoriel	9	
\hat{O}	opérateur associé à la grandeur O	3	
$\langle \hat{O} \rangle$	valeur moyenne de l'opérateur \hat{O} sur l'état considéré	3	
$[\hat{A}, \hat{B}]$	commutateur entre l'opérateur \hat{A} et l'opérateur \hat{B}	4	
\hat{a}	opérateur annihilation associé à la charge électrique	35	
\hat{a}^+	opérateur création associé à la charge électrique	35	
a	paramètre cristallin	6	
Ac	anthracène	15	
α	tenseur polarisabilité du milieu considéré 16, angle entre les directions b et c	20	
\hat{b}_n^+	opérateur création associé au dipôle n	35	
\hat{b}_n	opérateur annihilation associé au dipôle n	35	
b	paramètre de maille	19	
β	angle entre les directions c et a	20	
c	paramètre de maille	19, vitesse de la lumière	32
$\mathcal{D}(\mathcal{E})$	densité d'états à l'énergie \mathcal{E}	84	
\vec{d}	moment dipolaire	17	
$\bar{\delta}$	facteur de corrélation entre désordre diagonal et désordre non diagonal	37	
\mathcal{E}	énergie	6	
E	champ électrique	3	
e	charge élémentaire	3	
\mathcal{E}_p	énergie de polarisation	31	
E'	champ électrique local	17	
ϵ	différence d'énergie entre HOMO et LUMO	31	
ϵ_0	permittivité du vide	17	
ϵ_r	permittivité relative ou constante diélectrique du matériau considéré	17	
g	conductance	81	
γ	angle entre les directions a et b	20	
γ_j	exposant de Liapounoff	86	

\hbar	constante de Planck réduite	4
$\widehat{\mathbf{H}}$	opérateur hamiltonien	3
I_{ds}	intensité traversant le drain et la source d'un condensateur	26
J	intégrale de transfert	8
K	fonction de corrélation centrée réduite	67
k	nombre ou vecteur d'onde	6
\bar{k}	fréquence exprimée en cm^{-1}	32
ℓ	distance séparant les deux charges d'un dipôle	39
$\vec{\mathbf{L}}$	vecteur longitudinal associé à une molécule d'acène	51
Λ	longueur de corrélation	68
λ	longueur de localisation	87
$\vec{\mathbf{M}}$	vecteur transversal associé à une molécule d'acène	51
M	largeur du ruban de pentacène	81
m	masse du porteur de charge	3
μ	mobilité ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	14
μ_ℓ	quantum de moment dipolaire associé à la molécule ℓ	35
$ n\rangle$	vecteur d'état associé à l'état fondamental sur la molécule n	36
$\vec{\mathbf{N}}$	vecteur normal associé à une molécule d'acène	51
N	longueur du ruban de pentacène	81
Nph	naphtalène	15
$\widehat{\mathbf{p}}$	opérateur impulsion	3
$\vec{\mathbf{P}}$	polarisation	17
Pc	pentacène	15
q	charge électrique	35
$\vec{\mathbf{r}}$	opérateur position	4
\vec{r}	vecteur position	4
R	rayon de calcul du nuage de polarisation discret	50
ρ	nombre inverse de participation	85
ϱ	matrice densité	10
S_0	paramètre de renormalisation de l'intégrale de transfert	37
σ	écart type de la distribution considérée	63
$\widehat{\mathbf{T}}$	opérateur translation	5
T	température	11
τ	temps caractéristique	9
τ_E	temps caractéristique associé à la construction du polaron électronique	31
τ_J	temps caractéristique associé au phénomène de recouvrement	30
τ_P	temps caractéristique associé à l'interaction électron-phonons	32
Tc	tétracène	15

θ_i	angle de libration des molécules d'acènes	51
T_n	matrice de transfert entre le rang 1 et le rang $n + 1$	86
t_n	matrice de transfert entre le rang n et le rang $n + 1$	88
v_i	valeur propre de la matrice de transfert t	90
Υ_i^j	j -ème valeur propre de la matrice de transfert T_i	86
\widehat{V}	opérateur potentiel	3
V_{ds}	tension entre le drain et la source d'un transistor	26
V_g	tension de grille dans un transistor	26
$W_{\ell,m}$	terme d'interaction entre les dipôles ℓ et m	35
\widehat{x}	opérateur position	3
ξ_i	vecteur propre de la matrice de transfert t	96
Ξ_i^j	j -ème vecteur propre de la matrice de transfert T_i	87
X_ℓ	champ électrique adimensionné associé à la molécule ℓ	36

Introduction

Aujourd'hui plus que jamais, les semi-conducteurs organiques sont, pour le meilleur comme pour le pire, au cœur de l'activité scientifique. Des conférences entières leur sont consacrées, comme dernièrement l'*international conference on organic electronics*. On les utilise déjà à l'échelle industrielle dans les diodes électroluminescentes organiques (OLED) et on envisage de réaliser des transistors à effet de champ en partie, voire totalement, organiques, transistors très attendus pour les applications optoélectroniques.

L'étude des semi-conducteurs organiques a commencé voilà plus d'un demi-siècle avec la découverte de matériaux dotés de qualités que l'on croyait jusque là réservées au monde inorganique, des organiques qui, pourtant, conduisent l'électricité. S'est aussitôt posée la question des mécanismes de conduction. Cependant, malgré de nombreuses avancées, plusieurs zones d'ombre subsistent, en particulier dans le cas des semi-conducteurs organiques cristallins. La difficulté provient en particulier du fait que l'on observe dans ces systèmes plusieurs types de comportements. Dans les monocristaux parfaits et purs, des expériences telles que le temps de vol démontrent un comportement de type métallique, avec des mobilités de l'ordre du centimètre carré par volt et par seconde.

Par contre, dans la plupart des transistors organiques, la mobilité croît avec la température, avec un comportement activé qui fait plutôt penser à de la conduction par sauts (cf. chapitre 3).

Pour tenter de faire la lumière sur ces différents régimes de transport, nous avons choisi de nous concentrer sur la famille des acènes comme représentant type des semi-conducteurs organiques. Ces matériaux occupent, dans le monde du transport de charge, une place tout à fait singulière et intermédiaire. Ils sont constitués de molécules très polarisables qui, fait remarquable pour un organique, s'organisent assez facilement en structures cristallines ordonnées. Contrairement aux polymères conducteurs, il existe dans ces matériaux une intégrale de transfert assez importante pour permettre à une charge de passer d'une molécule à sa voisine sans trop de difficulté. Nous les présenterons plus en détail (cf. chapitre 2) avant de nous consacrer aux porteurs de charge.

L'importance de l'interaction entre électron et phonons est reconnue depuis longtemps dans les matériaux moléculaires à doubles liaisons conjuguées. Il faut donc tenir compte ici de cette interaction.

Plus anciennement, on a mis l'accent sur le caractère très polarisable des molécules dans ces réseaux et le couplage des porteurs de charge avec les fluctuations de polarisation avaient attiré l'attention de plusieurs auteurs. Nous avons donc essayé de revenir sur ces problèmes avec un outillage théorique plus contemporain et mieux adapté à leur résolution. Il s'est en fait agi d'étudier des porteurs habillés par un nuage de polarisation électronique (cf. chapitre 4) et par un nuage de vibrations intramoléculaires de haute énergie.

Le rôle des vibrations intermoléculaires lentes, de basse énergie, est un problème qui est resté en grande partie ouvert et auquel nous nous sommes attaqués avec un formalisme à base de matrices de transfert (cf. chapitre 6).

Nous avons enfin utilisé nos résultats pour traiter le cas des porteurs dans le canal d'un transistor organique à effet de champ (cf. chapitre 8), là où des effets de confinement particuliers modifient la conclusion obtenue dans le cristal parfait infini (cf. chapitre 7).

Il nous a semblé que l'étude du transport dans un système aussi complexe nécessitait une compréhension intime des aspects élémentaires du transport électronique en général, dans le cadre de la mécanique quantique. Ce sont ces aspects que nous avons tenté de présenter pour commencer (cf. chapitre 1).

Chapitre 1

Quelques généralités utiles à la compréhension du transport de charge

Le transport de charge, même dans les métaux et donc *a fortiori* dans les semi-conducteurs organiques plus complexes, ne peut s'appréhender de manière satisfaisante que dans le cadre du formalisme quantique.

Dans ce chapitre préliminaire à notre étude, nous avons réuni quelques rappels élémentaires qui nous ont été utiles pour définir et mieux cerner les concepts utilisés dans le corps proprement dit de nos recherches. Nous souhaitons en effet souligner certains aspects du transport quantique : transport cohérent, désordre, transport par sauts, localisation, etc. afin d'être en mesure d'appréhender par la suite le transport dans les semi-conducteurs organiques de manière rigoureuse.

1.1 La charge libre

Partons de la charge libre, que l'on soumet à un champ électrique uniforme. On se place dans un espace de Hilbert des états et on considère qu'à l'instant initial $t = 0$, la particule se trouve dans l'état

$$|\psi(t = 0)\rangle = |\psi_0\rangle$$

Son évolution est alors imposée par l'hamiltonien

$$\hat{\mathbf{H}} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{\mathbf{V}}$$

où $\hat{\mathbf{V}}$ est l'opérateur potentiel lié au champ électrique. Les états propres de $\hat{\mathbf{H}}$ sont des ondes planes. Si l'on décompose $|\psi_0\rangle$ dans cette base, on en déduit facilement l'évolution aux temps ultérieurs, l'évolution de chaque état propre étant triviale. Cette façon de procéder bien que rigoureuse manque un peu de saveur du point de vue physique.

Un autre point de vue intéressant consiste à considérer les position $\langle \hat{\mathbf{x}} \rangle$ et impulsion $\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle$ moyennes de la particule. En effet, ces grandeurs évoluent au cours du temps suivant les équations classiques suivantes

$$\begin{cases} \frac{d\langle \hat{\mathbf{x}} \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle \\ \frac{d\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle}{dt} = e\mathbf{E} \end{cases}$$

avec e la charge du porteur.

Démonstration

La démonstration des relations précédentes est la simple conséquence de l'équation d'évolution de Schrödinger. Considérons par exemple $\langle \hat{\mathbf{x}} \rangle$. Par définition

$$\langle \hat{\mathbf{x}} \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{x}} | \psi \rangle$$

d'où
$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{x}} \rangle}{dt} = \frac{d\langle \psi | \hat{\mathbf{x}} | \psi \rangle}{dt} + \langle \psi | \hat{\mathbf{x}} \frac{d|\psi\rangle}{dt}$$

L'équation de Schrödinger dépendante du temps conduit à l'égalité

$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{x}} \rangle}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{x}} | \psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \psi | \hat{\mathbf{x}} \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{H}}] \rangle$$

Or, le commutateur entre l'opérateur position et l'hamiltonien est égal à

$$[\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{H}}] = \frac{i\hbar}{m} \hat{\mathbf{p}}$$

Nous obtenons donc finalement

$$m \frac{d\langle \hat{\mathbf{x}} \rangle}{dt} = \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle$$

On montre de la même manière que

$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{H}}] \rangle$$

Si, par exemple dans l'approximation dipolaire électrique, l'hamiltonien s'écrit

$$\hat{\mathbf{H}} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 - e E \hat{\mathbf{x}}$$

alors, on en déduit
$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle}{dt} = -e E$$

Ainsi, si l'on calcule la dérivée seconde de $\langle \hat{\mathbf{x}} \rangle$ par rapport au temps pour une particule soumise à un champ électrique uniforme, on trouve

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{\mathbf{x}} \rangle = \frac{d\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle}{dt} = -e E$$

On retrouve dans ce cas particulier la troisième loi de Newton. Mais il est à noter que cette démonstration n'est valable que si l'état initial du système n'est pas un état propre de l'hamiltonien $\hat{\mathbf{H}}$, auquel cas l'état n'évolue pas.

Ainsi, une particule dans le vide évolue selon les équations de la mécanique classique. Nous sommes pleinement satisfaits : d'un côté, nous avons l'évolution exacte bien que peu parlante de $|\psi(t)\rangle$ (qui dans le vide va s'étaler puisque les différentes composantes sur la base propre de $\hat{\mathbf{H}}$, qui est aussi base propre de $\hat{\mathbf{p}}$, ne se déplacent pas à la même vitesse.). De l'autre, nous comprenons le lien entre cette évolution quantique et l'évolution classique.

Que se passe-t-il si l'on se place maintenant dans un solide ? En première approximation, on assimile un solide à un ensemble de potentiels coulombiens placés de manière plus ou moins régulière.

Cette hypothèse fondamentale est l'hypothèse de Born-Oppenheimer qui néglige toute nature quantique des noyaux et même, dans le cas présent, tout mouvement.

Dans le cas d'un potentiel général $V(\vec{r})$, en reprenant la démonstration précédente, on retrouve des relations proches des équations de la mécanique hamiltonienne classique

$$\begin{cases} m \frac{d\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle}{dt} = \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle \\ \frac{d\langle \hat{\mathbf{p}} \rangle}{dt} = -\langle \vec{\nabla} V(\hat{\mathbf{r}}) \rangle \end{cases}$$

Ces équations ne sont pourtant pas équivalentes à celles de la mécanique classique. Pour cela, on devrait avoir dans la seconde équation

$$\vec{\nabla} V(\langle \hat{\mathbf{r}} \rangle) \quad \text{et non pas} \quad \langle \vec{\nabla} V(\hat{\mathbf{r}}) \rangle$$

Le *théorème d'Ehrenfest* montre que, dans le cas où la distribution de charge est suffisamment piquée autour d'une valeur de la position, la charge se comporte alors comme une particule et on retrouve les équations classiques du mouvement. Mais cela n'est pas vrai dans le cas général, pas plus que dans le cas d'un réseau périodique pour lequel le concept classique de transport n'est plus opérationnel.

1.2 Transport cohérent

Dans un cristal, le point de vue de la particule classique, avec des diffusions multiples dépendant de manière sensible des conditions initiales, devient inopérant. Comment se propage la charge ? Une manière pertinente de voir le transport de charge consiste en réalité à considérer la charge qui rentre dans un réseau comme une onde incidente. Chaque site du réseau va alors agir comme un centre diffuseur, ce qui va donner lieu à des interférences. Si le réseau est parfaitement ordonné, ces interférences vont être destructives dans toutes les directions de l'espace sauf une, le long de laquelle va se propager la charge¹.

1.2.1 Modèle semi-classique

Si l'on veut aller plus loin, on peut se reporter à l'article de Zak² qui formalise de manière extrêmement rigoureuse cette idée.

En deux mots, on considère un réseau périodique parfaitement ordonné. On ne peut envisager de propagation avec une onde plane. En effet, ces ondes correspondent à une densité de probabilité de présence uniforme. L'auteur considère un ensemble complet d'observables qui commutent (ECOC) constitué par les deux opérateurs $\hat{\mathbf{T}}_r$ et $\hat{\mathbf{T}}_p$, les opérateurs translation du cristal dans l'espace réel et dans l'espace réciproque, respectivement. Ces deux opérateurs commutent aussi avec l'hamiltonien du système. On peut donc trouver une base propre commune à ces trois opérateurs. Les états propres de cette base sont des *paquets d'ondes* caractérisés par une quasi-position et une quasi-impulsion : ce sont les états quantiques les plus proches de la vision classique de la particule. On montre que, lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique, ces états vont évoluer comme des particules classiques dans le vide : quasi-impulsion et quasi-position vérifient les équations de la mécanique classique dans le vide en présence d'un champ électrique.

Ainsi, le modèle précédent montre que, contrairement à la vision classique, une charge dans un réseau parfait ne voit pas ce réseau. Et même si l'on retrouve, au final, un formalisme proche de celui de la mécanique classique (qui permet d'expliquer le succès de modèles comme celui de Drude), il faut bien comprendre que le mécanisme de transport en jeu ici est purement quantique : c'est le *transport cohérent*. Comme on l'a vu, ce sont les propriétés ondulatoires de la particule qui interviennent ici et ce sont des phénomènes d'interférences qui permettent à la charge de traverser le cristal.

Le terme semi-classique, utilisé pour caractériser toute cette classe de modèles, est, à cet égard, très clair. La charge interagit ici avec le champ électromagnétique extérieur et avec celui du réseau. Le traitement exposé ci-dessus revient à traiter classiquement le champ électrique extérieur et quantiquement le champ du réseau. Ainsi, une condition

¹ FEYNMAN Mécanique 2 Chap. 31.

² ZAK Physical Review 168 (1968) n° 3.

de validité de ce modèle est que l'étendue du paquet d'ondes soit grande devant le pas du réseau³, ce qui est exactement l'inverse de la condition de validité de l'approximation classique du théorème d'Ehrenfest vue précédemment.

Existence d'une bande interdite

Il semble donc que le transport dans un solide parfaitement ordonné soit équivalent, en fin de compte, à un transport dans le vide. Malgré tout, dans le vide, la relation de dispersion est simplement

$$\mathcal{E} = p^2/2m$$

Pour passer au solide, un moyen classique est de rajouter un petit potentiel périodique que l'on traite en perturbations : c'est le *modèle des électrons presque libres*⁴. La principale conséquence de ce potentiel est de modifier la relation de dispersion de manière qualitative : une *bande interdite* apparaît.

Modèle des électrons presque libres

La relation de dispersion pour l'électron libre est parabolique et conduit par conséquent à une dégénérescence d'ordre 2 de tous les niveaux, sauf le niveau fondamental. En présence d'un petit potentiel périodique de période a , chacun des couples d'états dégénérés va conduire à deux nouveaux états propres de l'hamiltonien total.

Pourtant ce potentiel n'a presque aucun effet sur la plupart des états, sauf pour ceux correspondant à un nombre d'onde $k = \pi/a$. Dans ce cas, comme on peut le montrer en traitant le problème au premier ordre en perturbations, le fait que la période du potentiel soit commensurable avec la distance (dans l'espace réciproque) entre les deux états dégénérés lève cette dégénérescence, car l'un des états propres correspond à une densité de charge qui se trouve systématiquement proche du minimum de potentiel et l'autre à une densité de charge qui se trouve systématiquement proche du maximum.

Si l'on se place loin du bord de la zone de Brillouin (pour $k \neq \pi/a$), à l'inverse aucun des deux états n'est avantagé et les niveaux d'énergie sont peu modifiés.

Ainsi, lorsque l'on passe d'une boîte vide à un solide périodique, on passe d'une distribution des états régulière – même si elle est discrète du fait de la taille finie du système – à une distribution avec des bandes permises et des bandes interdites. Cette différence est de taille car elle fonde la distinction entre métaux, isolants et semi-conducteurs.

Métaux, isolants et semi-conducteurs

Grosso modo, soit un matériau dans son état fondamental, si le dernier niveau occupé est à l'intérieur d'une bande permise, alors on se trouve en présence d'un métal.

Si ce dernier état occupé est en haut d'une bande permise alors le matériau est isolant : en effet, un champ électrique a bien pour effet de mettre les charges en mouvement comme décrit précédemment même sur une bande pleine, mais la somme des courants dus à toutes ces charges s'annule.⁵

Malgré tout, si la bande permise suivante, appelée *bande de conduction*, n'est pas trop loin – autrement dit, si la largeur de la bande interdite est faible – alors notre matériau est appelé semi-conducteur car, par l'action de la température ou du dopage, on peut arriver à créer, dans la bande de conduction, des états qui vont permettre un transport de charge⁶.

³ ASHCROFT et MERMIN Physique des solides Chap. 12.

⁴ ZUPPIROLI et PICON Mécanique quantique pour ingénieurs Chap. 4.

⁵ ASHCROFT et MERMIN Physique des solides p. 263.

⁶ *Ibid.* Chap. 28.

1.2.2 Modèle des liaisons fortes

Nous avons vu, avec le modèle des électrons presque libres, comment construire un solide en partant du vide. En fait, il existe un autre moyen qui part du point de vue totalement opposé et qui nous sera fort utile par la suite. Soit un site isolé, un atome hydrogénoïde où l'électron est dans l'état fondamental $|1\rangle$, si l'on approche un ion de cet édifice, la charge va pouvoir passer du voisinage d'un ion à l'autre. Une approximation ô combien fertile est alors de considérer que l'électron se trouve dans une combinaison linéaire (CLOA – ou LCAO en anglais –) des deux états $|1\rangle$ et $|2\rangle$: c'est le *modèle des liaisons fortes* (en anglais *tight binding*).

Considérons le problème de l'atome d'hydrogène, avec le noyau occupant successivement les positions r_1 et r_2 . On note les fonctions d'ondes solutions de ces deux problèmes, respectivement $\phi_1(r)$ et $\phi_2(r)$. Si l'on cherche alors à résoudre le problème qui se pose lorsque l'électron est en présence des deux noyaux à la fois, l'approximation des liaisons fortes consiste à dire que la fonction d'onde solution s'écrit comme une combinaison linéaire de $\phi_1(r)$ et $\phi_2(r)$. *A priori*, l'espace des fonctions d'ondes étant infiniment plus grand que le simple espace engendré par ces deux dernières, il y a très peu de chances que la solution du problème s'exprime uniquement à l'aide de ces deux fonctions.

Plus précisément, si, par analogie avec les notations précédentes, on appelle $\hat{\mathbf{H}}_1$ et $\hat{\mathbf{H}}_2$ les opérateurs hamiltoniens des problèmes à un noyau tels que

$$\begin{cases} \hat{\mathbf{H}}_1 \phi_1(r) &= \mathcal{E}_1 \phi_1(r) \\ \hat{\mathbf{H}}_2 \phi_2(r) &= \mathcal{E}_2 \phi_2(r) \end{cases}$$

et si l'on cherche une solution du problème complet sous la forme $a_1\phi_1(r) + a_2\phi_2(r)$ alors comme

$$(\hat{\mathbf{H}}_1 + \hat{\mathbf{H}}_2)(a_1\phi_1(r) + a_2\phi_2(r)) = a_1\mathcal{E}_1\phi_1(r) + a_1\hat{\mathbf{H}}_2\phi_1(r) + a_2\mathcal{E}_2\phi_2(r) + a_2\hat{\mathbf{H}}_1\phi_2(r)$$

il faudrait que $\hat{\mathbf{H}}_1\phi_2(r)$ et $\hat{\mathbf{H}}_2\phi_1(r)$ s'expriment en fonction de $\phi_1(r)$ et $\phi_2(r)$ seulement.

En réalité, dans le cas où $\phi_1(r)$ et $\phi_2(r)$ sont assez concentrées autour de r_1 et r_2 , ces termes sont petits et, par conséquent, si l'on considère leur développement complet dans l'espace des fonctions, on peut tout à fait négliger, en première approximation, les composantes autres que celles selon $\phi_1(r)$ et $\phi_2(r)$. Ces dernières sont, entre autres, l'intégrale de transfert du modèle des liaisons fortes.

Le modèle des liaisons fortes est le modèle de prédilection^{7,8} pour les édifices moléculaires. Dans ce cas, le potentiel intermoléculaire de type Van der Waals est à très courte portée et la charge est bien localisée autour des atomes.

On se place donc naturellement dans le formalisme des liaisons fortes pour traiter le transport dans les semi-conducteurs organiques. De plus, on ne considère que les transferts entre plus proches voisins, les autres étant presque négligeables par comparaison⁹.

1.3 Systèmes désordonnés

Avant d'en venir plus précisément aux matériaux moléculaires proprement dits qui sont au cœur de notre étude, quelques remarques s'imposent concernant les systèmes désordonnés car le désordre joue un rôle essentiel dans les semi-conducteurs organiques et, finalement, dans le transport en général.

En effet, malgré l'avancée que représente le transport cohérent, on reste bien loin du solide réel si l'on ne tient pas compte du rôle du désordre. On n'arrive même pas, par exemple, à comprendre la loi d'Ohm des métaux.

⁷ KENKRE *et al.* Phys. Rev. Lett. 62 (1989) n° 10.

⁸ HANNEWALD *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075211.

⁹ CHENG *et al.* J. Chem. Phys. 118 (2003) n° 8.

Un exemple simple : système à 2 niveaux

Pour bien réaliser en quoi le problème de la dissipation, et donc de la loi d'Ohm, n'est pas évident, en mécanique quantique hamiltonienne, prenons le cas d'un système simplifié à l'extrême : un système à deux niveaux. On reprend le formalisme des liaisons fortes présenté précédemment : une charge e dans un système à deux états $|1\rangle$ et $|2\rangle$ d'énergies identiques \mathcal{E} , couplés par une intégrale de transfert J .

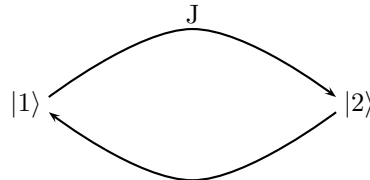


Figure 1

Si l'on applique un champ électrique statique classique au système, ce champ a pour effet de créer une différence d'énergie entre les deux niveaux.

Peut-on alors expliquer le passage de l'électron vers l'état fondamental ? Non. On peut montrer que, si la charge se trouve initialement dans le niveau d'énergie le plus élevé, le champ électrique ne va pas favoriser son transfert vers l'état fondamental ; au contraire, plus le champ est important et plus la probabilité de mesurer la particule dans le niveau fondamental est faible.

Ainsi, même dans un système aussi simple qu'un système à deux niveaux, on n'arrive pas à expliquer le « transport » et nous verrons que la relaxation, c'est-à-dire toute dissipation, nécessite du « désordre » – plus précisément un couplage qui permette l'échange d'énergie.

1.3.1 Modèles historiques

Historiquement, quels ont été les modèles mis en place qui tiennent compte du désordre ? Au début du XX^e siècle, Drude a supposé l'existence d'un frottement fluide s'exerçant sur les porteurs de charge et conduisant à un régime stationnaire de la vitesse *i. e.* à la loi d'Ohm¹⁰.

Avec l'avènement de la mécanique quantique, Sommerfeld a repris le modèle du métal dans le formalisme quantique¹¹, c'est-à-dire finalement une boîte vide avec un terme de friction comme Drude. Il a ainsi montré que le modèle de Drude, faux dans ses hypothèses, conduisait au bon résultat par une coïncidence inespérée¹².

Quant à la question de savoir quelle est l'origine d'un tel frottement fluide, l'hypothèse de Drude était que les collisions des électrons avec les noyaux en étaient la cause. Nous avons vu ci-dessus que cette idée ne tient pas dans le cadre d'un modèle quantique, puisque la charge ne « voit » pas un réseau parfait. En réalité, c'est avec les défauts du système que la charge « entre en collision » : l'écart à la périodicité du cristal conduit à une relaxation du système. La quasi-totalité des modèles s'arrêtent là : on suppose qu'il existe une source de relaxation que l'on comprend intuitivement et que l'on résume à un paramètre, tel qu'un temps de relaxation, par exemple.

1.3.2 Dissipation dans le formalisme de la mécanique quantique

Peut-on expliquer la dissipation tout en restant dans le cadre du formalisme quantique ?

¹⁰DRUDE Ann. der Phys. 319 (1904) pp. 936-961.

¹¹ZUPPIROLI et PICON Mécanique quantique pour ingénieurs Chap. 5.

¹²*Ibid.*

Si l'on ne se contente pas d'un terme rajouté plus ou moins *ad hoc* et que l'on veut comprendre comment le désordre peut conduire à la dissipation, il faut d'abord s'intéresser à la nature du désordre.

Nature du désordre

On distingue deux types de désordre : le désordre statique et le désordre dynamique, dont les rôles sont bien différents. Notons toutefois que la frontière effective entre les deux dépend essentiellement de l'échelle de temps τ , qui caractérise le mouvement de la charge, comme on le verra au paragraphe 3.1.4. Tout désordre bien plus lent que τ est considéré comme « statique » ; tout désordre bien plus rapide comme dynamique.

Désordre statique Quel est l'effet d'un désordre statique ? Un tel désordre ne peut absolument pas expliquer un phénomène tel que l'effet Joule ou une quelconque dissipation. Si l'on se place dans le cadre d'une évolution hamiltonienne, celle-ci, même dans un système désordonné, se produit à énergie moyenne constante. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.1, l'évolution de la valeur moyenne d'une grandeur est proportionnelle à la valeur moyenne de son commutateur avec l'hamiltonien. Ainsi,

$$\frac{d\langle \mathcal{E} \rangle}{dt} = i\hbar \langle [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{H}}] \rangle = 0$$

Cela étant dit, un désordre statique peut tout de même jouer un rôle fondamental dans le transport, en raison du phénomène de *localisation*. Nous reprendrons ce point plus en détail dans le chapitre 6.

Désordre dynamique C'est seulement en couplant la charge avec un système qui évolue, que l'on peut espérer obtenir une évolution non triviale comme la précédente, et effectivement, la charge interagit fortement avec certaines perturbations dynamiques du cristal. Sans regarder dans le détail la variété des déformations mécaniques du réseau dans un cristal moléculaire, reprenons simplement la question de la dissipation. Peut-on expliquer ce phénomène en couplant l'électron avec des phonons ? Autrement dit, peut-on expliquer ainsi une décroissance de l'énergie de l'électron ?

Parenthèse sur l'énergie Le concept d'« énergie d'un électron » même seul et gouverné par l'hamiltonien libre n'a, à proprement parler, aucun sens. En effet, c'est seulement lorsque l'état de l'électron correspond à un état propre de l'hamiltonien, comme après une mesure, que l'énergie est définie. Dans le cas d'un état quantique quelconque, cela n'a pas de sens de parler de l'énergie de l'électron puisqu'on est incapable de la définir.

Ainsi, si l'on considère un système couplé électron-phonon, l'énergie totale du couple n'est presque jamais définie. Au mieux, l'énergie moyenne est définie mais elle est constante. Quel sens y a-t-il alors à parler de l'énergie de l'électron ? Aucun, et on peut même pousser plus avant et dire que dans ce cas, on ne peut même pas parler de l'état de l'électron : en général, l'état du système électron-phonon est un état enchevêtré duquel on ne peut pas extraire l'état de l'électron. Par exemple,

$$|\psi\rangle = |\phi_1\rangle \otimes |\eta_1\rangle + |\phi_2\rangle \otimes |\eta_2\rangle$$

où $|\phi_1\rangle$ et $|\phi_2\rangle$ sont des états de la charge et $|\eta_1\rangle$ et $|\eta_2\rangle$ sont des états du phonon. On ne peut donc même pas définir l'énergie moyenne de l'électron, qui serait quelque chose comme

$$\langle \psi_{\text{électron}} | \hat{\mathbf{H}}_{\text{électron}} | \psi_{\text{électron}} \rangle$$

Ainsi, quand on parle de collisions entre phonon et électron faisant changer l'électron de niveau électronique ou de taux de transition entre niveaux (*Règle d'or de Fermi*, *Formule de Kubo*), ce sont là des façons de voir qui « marchent » mais qui ne correspondent à rien dans le cadre de la mécanique quantique hamiltonienne. En fait, cette manière de

voir correspond à une évolution dans laquelle on effectuerait à chaque instant une mesure d'énergie du système. Mais à quoi correspondent ces mesures ?

Et pourtant, nous allons voir que le problème de la dissipation en mécanique quantique est effectivement lié avec celui de la mesure.

Il nous faut donc chercher un autre formalisme que le formalisme hamiltonien pour pouvoir comprendre d'un point de vue théorique le phénomène de la dissipation.

Formalisme de la matrice densité

Le formalisme de la matrice densité¹³ va permettre d'expliquer comment le couplage avec les phonons conduit à la dissipation.

États purs Alors que le formalisme hilbertien décrit un état quantique par un vecteur, la matrice densité qui le remplace est un opérateur. À chaque ket $|\varphi\rangle$, on peut faire correspondre la matrice $\varrho = |\varphi\rangle\langle\varphi|$. C'est ce que l'on appelle un *état pur*. Mais l'espace des opérateurs est beaucoup plus vaste que celui des kets. Ainsi, on ne peut faire correspondre un ket à une matrice densité comme ci-dessus que pour les seuls opérateurs qui, dans leur base propre, ont une seule valeur propre égale à 1, les autres étant nulles.

États mélanges On accepte pourtant comme représentant un système quantique tous les opérateurs dont la trace vaut 1. On appelle tous les états non purs des *mélanges*. En effet, ces opérateurs permettent de représenter des mélanges statistiques d'états quantiques. Ainsi, alors qu'il est impossible de trouver un ket qui décrive un électron dont le spin soit en moyenne de projection nulle selon les 3 axes, cet état est simplement décrit par la matrice densité $(|+\rangle\langle+| + |-\rangle\langle-|)/2$ avec $|+\rangle$ et $|-\rangle$ les états propres de \hat{s}_z , l'opérateur projection du spin sur l'axe z par exemple.

Trace partielle Ce formalisme permet ensuite de franchir un premier obstacle : en effet, en effectuant une *trace partielle* sur la matrice décrivant l'état du système électron-phonon, on peut obtenir la matrice représentant l'électron seul. On peut donc rigoureusement parler de l'état de l'électron.

Évolution temporelle À partir de l'équation d'évolution des kets, on peut déduire l'équation d'évolution d'un état pur. On postule alors que toutes les matrices densités vérifient cette loi d'évolution à savoir

$$\frac{d\varrho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathbf{H}}, \varrho]$$

Populations et cohérences Les termes diagonaux de la matrice densité sont appelés *populations* et les termes non-diagonaux *cohérences*.

Soit une base $\{|u_i\rangle\}_{(i \in \mathbb{N})}$ d'états $|u_i\rangle$. Si l'on considère un grand nombre de particules toutes décrites par la même matrice densité, et que l'on cherche à mesurer dans quel état $|u_i\rangle$ elles se trouvent, alors les populations n_i correspondent aux nombres de particules que l'on va mesurer dans les différents états $|u_i\rangle$.

Les cohérences, quant à elles, sont les porteuses du caractère quantique du système. En effet, si l'on considère deux systèmes décrits respectivement par les matrices densités ϱ_A et ϱ_B , que l'on fait interagir, c'est l'apparition de termes de cohérence dans la matrice densité du système total qui fait que ces systèmes ne forment plus qu'un.

Revenons à un état pur. Si cet état n'est pas état propre de l'hamiltonien du système, alors sa matrice densité dans la base propre de $\hat{\mathbf{H}}$ n'est pas diagonale et va donc évoluer au cours du temps. Si l'on s'intéresse à l'évolution des populations n_i , celles-ci sont *a priori* des fonctions dépendant des autres populations $n_{j, j \neq i}$, mais aussi des cohérences, qu'on

¹³COHEN-TANNOUJJI, DIU et LALOË Mécanique quantique Chap. 3, App. E.

peut noter n_{ij} . Ce sont d'ailleurs elles qui sont responsables des effets cohérents donnant lieu aux interférences typiques des systèmes quantiques. Malgré tout, dans certaines situations, après un temps τ appelé *temps de cohérence*, les cohérences deviennent pratiquement nulles. C'est la *décohérence*, qui caractérise le passage d'un état quantique à un état classique et négliger les cohérences est exactement l'approximation que l'on effectue lorsque, dans le traitement d'un laser, on écrit l'évolution des populations des différents niveaux à l'aide des *équations maîtresses* ou *équations cinétiques*.

Dissipation On montre¹⁴, pour un système à deux niveaux, qu'un couplage à un thermostat – c'est-à-dire un système macroscopique dont le spectre est un continuum (de manière à être en résonance avec tous les états de l'électron) et grâce auquel on peut définir une température – entraîne une évolution (et donc une décroissance, caractéristique du phénomène de dissipation) de l'énergie moyenne de l'électron laquelle vérifie au final une distribution qui n'est autre que la distribution statistique attendue à la température T .

Cette décohérence est due au couplage du système avec un thermostat, couplage qui entraîne la décroissance des termes non-diagonaux de la matrice densité et permet d'expliquer, entre autres, le processus de mesure lors duquel l'état décrivant le système est projeté sur un état propre de l'opérateur concerné.

Ainsi on peut retrouver la dissipation à l'aide d'une évolution totalement quantique du système et sans faire appel à des processus externes.

Retour sur la mesure Étonnamment, on peut montrer dans un cas simple¹⁵ que ce formalisme équivaut à effectuer, dans le formalisme hilbertien, une série de mesures sur le système à tous les temps dt , avec dt inférieur à tous les temps caractéristiques d'évolution du système.

Conclusion Ainsi, la vision de l'évolution d'un électron couplé aux déformations du solide comme étant un ensemble de transitions entre les états propres de l'hamiltonien engendrées par des collisions avec les phonons, qui est employée si fréquemment, trouve ici un début de justification.

En ce qui nous concerne, cela nous permet de comprendre la puissance prédictive du modèle de Drude-Sommerfeld avec sa vision semi-classique et ses paramètres *ad hoc* et nous conforte dans son utilisation.

Enfin, on voit que toute évolution telle que la relaxation vers un régime stationnaire, même dans un système à deux niveaux, ne peut s'expliquer que par un couplage, tout sauf trivial, du système avec un thermostat.

1.3.3 Transport cohérent : théories avancées

Bien entendu, la théorie du transport cohérent ne se limite pas au modèle de Drude-Sommerfeld. Au-delà de celui-ci, elle a donné lieu à de nombreux développements permettant d'obtenir les coefficients de transport auxquels donnent accès, par ailleurs, les mesures expérimentales.

Temps de relaxation

Le *modèle des temps de relaxation*¹⁶ est une reformulation plus générale du modèle précédent. On ne pose que deux hypothèses : la première, que les collisions effacent toute mémoire de la situation avant le choc ; la seconde, que les collisions maintiennent l'équilibre thermique local. C'est finalement le modèle de Drude généralisé, avec autant de temps de relaxation τ_i que nécessaire.

¹⁴DALIBARD Cohérence quantique et dissipation Chap. 5.

¹⁵*Ibid.* Chap. 7.

¹⁶ASHCROFT et MERMIN Physique des solides Chap.13.

Équation de Boltzmann

La première hypothèse est particulièrement restrictive et, si l'on veut aller plus loin, on doit permettre que l'état après collision dépende de l'état avant collision. Cela revient à considérer que les temps de relaxation τ_i précédents dépendent du vecteur d'onde k de la diffusion. L'évolution de la fonction de distribution, qui donne la probabilité d'obtenir un état de la particule après le choc en fonction de l'état avant le choc, est alors décrite par la célèbre *équation de Boltzmann*¹⁷.

Formule de Kubo-Greenwood

En théorie de la réponse linéaire, on dispose de la *formule de Kubo-Greenwood*^{18,19} qui donne accès à la conductivité. Contrairement au formalisme de Boltzmann, la formule de Kubo tient compte de tous les effets interférentiels, notamment ceux entre porteurs. En effet, une méthode²⁰ simple pour l'obtenir, même si elle n'est pas générale²¹ consiste à calculer la puissance moyenne absorbée par la charge lorsqu'elle est soumise à un champ électrique classique traité en perturbations. Une fois cette puissance déterminée en fonction du champ électrique, on en déduit la conductivité par identification. Bien entendu, on ne se soucie pas, ici non plus, de savoir quels sont les mécanismes de dissipation, on suppose simplement qu'ils existent et permettent d'atteindre le régime stationnaire.

Formalisme de la matrice densité

Pour terminer, une dernière approche est celle de la matrice densité, brièvement présentée ci-dessus.

Au-delà de l'approximation des électrons indépendants

Dans le cas où l'on considère plusieurs porteurs de charge, on doit se poser la question des interactions existant entre eux. Différents modèles comme, entre autres, les *modèles Hartree-Fock*²² ont été développés à cette fin. Bien que certains auteurs²³ voient depuis peu, dans les transistors organiques, un effet de la densité de porteurs, nous nous limiterons, quant à nous, à un modèle à un électron.

1.4 Transport par sauts

Tous les modèles exposés brièvement ci-dessus ont un point commun : le mécanisme au cœur du transport est le transport cohérent. Cela revient à dire que, jusqu'ici, le désordre introduit dans nos systèmes perturbe certes le transport décrit au paragraphe 1.2, conduisant à un régime stationnaire, mais n'est pas en mesure de le briser : on conserve une résistance qui diminue avec température. En réalité, si l'on désordonne assez fortement notre système, on peut montrer qu'il sera impossible à un transport cohérent de s'établir, même à température nulle (cf. paragraphe 6.1.2). Plus rigoureusement, le transport cohérent demandera un temps qui tend vers l'infini.

1.4.1 Localisation

Le transport cohérent faisant intervenir les caractéristiques ondulatoires des porteurs de charge, on pourrait penser qu'un couplage à un thermostat, comme décrit précédemment, va

¹⁷ ASHCROFT et MERMIN Physique des solides Chap. 16.

¹⁸ KUBO J. Phys. Soc. Jap. 12 (1975) p. 570.

¹⁹ GREENWOOD Proc. Phys. Soc. Lond. 71 (1958) p. 585.

²⁰ MOTT Adv. Phys. 16 (1967) p. 49.

²¹ POTTIER Cours de physique statistique hors équilibre Chap. 21.

²² ASHCROFT et MERMIN Physique des solides Chap.17.

²³ COEHOOM *et al.* Phys. Rev. B 72 (2005) n° 155206.

rendre ces porteurs « trop peu ondulatoires ». Il n'en est rien : c'est au contraire le caractère ondulatoire des porteurs qui, bien avant toute décohérence, peut, en présence d'un désordre suffisant, conduire à la localisation et rendre improbable le transport cohérent.

Sans rentrer dans le détail des modèles, on peut situer ces deux situations extrêmes à l'aide d'un paramètre : l'intégrale de transfert, qui représente la tendance de la charge à s'étendre dans le système en construisant un état de Bloch.

Si l'intégrale de transfert est plus grande que toutes les énergies caractéristiques du système, alors la charge se trouvera dans un état étendu et le transport sera dominé par le mécanisme cohérent. Au contraire, si l'intégrale de transfert est petite devant les énergies caractéristiques du désordre (*i. e.* devant la variation d'énergie d'un site à l'autre ou devant l'énergie d'interaction entre la charge et les déformations du réseau), alors le désordre statique ou dynamique va dominer et la charge ne pourra plus s'étendre.

Le transport cohérent devenu impossible, quels mécanismes reste-t-il pour assurer le transport de charge ?

Tout comme le modèle de Drude-Sommerfeld pour le transport cohérent, des modèles phénoménologiques ont été développés pour rendre compte du transport dans les matériaux désordonnés. Ils s'appliquent à des systèmes où, contrairement aux métaux, la résistance, souvent élevée, décroît avec la température. On parle dans ce cas de *transport par sauts* ou *hopping* en anglais.

Dans ces modèles, on suppose qu'à cause du désordre important, la charge est piégée dans des puits bien localisés. Peut alors intervenir, par exemple, la *coïncidence*, transport par effet tunnel assisté par la déformation locale du réseau.

Soient deux puits séparés par une barrière de potentiel. La probabilité de transition de la charge d'un site à l'autre est d'autant plus faible que la différence d'énergie entre les deux sites est grande. C'est ici qu'intervient la température : une déformation localisée du réseau peut modifier les énergies des deux puits et les rendre temporairement égales. C'est la coïncidence. La probabilité pour la charge de passer d'un site à l'autre est alors bien plus grande, ce qui explique qu'un tel phénomène domine le transport. Si la coïncidence dure suffisamment longtemps pour que la charge ait le temps d'osciller entre les sites (oscillations de Rabi), alors la probabilité de saut sera même de $1/2$. On parle alors de *transfert adiabatique*.

Le phénomène limitant est alors la coïncidence elle-même. Comme cette dernière fait intervenir les phonons, elle sera d'autant plus fréquente que la température est élevée. C'est pourquoi le transport par sauts est un mécanisme thermiquement activé.

Il existe de nombreuses variantes de ce schéma explicatif. Leur point commun est le rôle des modes de déformation du réseau qui assistent toujours le transport de la charge, conduisant à la croissance caractéristique de la mobilité en température.

On oppose souvent le transport par sauts au transport dit cohérent (*band-like transport versus hopping*). Cette distinction n'a pas d'existence en soi –le vocabulaire est trompeur– et provient de notre traitement classique du réseau, faisant apparaître celui-ci comme un facteur extérieur. En mécanique quantique, tout est, à proprement parler, cohérent mais pour le voir, il faut traiter tout le système de manière quantique, noyaux compris.

Le transport par sauts correspond finalement au cas où ce sont les déformations du réseau, considérées comme classiques, qui assistent le transport cohérent en aplanissant, en quelque sorte, le terrain, à tel point que sans elles le transport effectif serait négligeable.

1.5 Un modèle pour le pentacène ?

Nous venons de voir brièvement les deux grandes classes de modèles utilisées dans la pratique pour expliquer le transport de charge. La question se pose maintenant de savoir quel modèle sera pertinent pour un matériau comme le pentacène.

Le transport cohérent domine dans des matériaux comme les matériaux covalents tels que le silicium, le germanium etc. Il permet de rendre compte aussi bien de l'ordre de grandeur de la mobilité μ , largement supérieure à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, que du comportement en température. En effet, la mobilité décroît avec celle-ci comme on s'y attend puisque, dans cette image du transport, l'effet de la température est de perturber la régularité du réseau et donc d'entraver le mouvement des charges étendues. Les modèles de transport cohérent permettent même de prévoir une décroissance de la mobilité en loi de puissance²⁴ de la température, ce que l'on vérifie expérimentalement. On explique aussi la dépendance de la mobilité avec le champ électrique.

Au contraire, dans des matériaux suffisamment désordonnés, comme certains polymères conducteurs, le transport de charge est bien modélisé par le transport par sauts. Dans ces matériaux, on mesure expérimentalement une mobilité très inférieure à $\mu = 1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ²⁵ activée par la température, comme le laisse supposer un modèle dans lequel ce sont les phonons qui assistent le passage de la charge d'un site localisé à l'autre.

Qu'en est-il pour les acènes ?

Pour trouver un modèle de transport dans les acènes, il nous faut tout d'abord nous familiariser avec les propriétés qui leur sont propres. C'est l'objet du chapitre 2 de présenter le cristal d'acène neutre. Les chapitres 3 et 4 seront consacrés à l'étude des acènes dans lesquels on a introduit une charge. Enfin seulement, nous serons prêts à étudier les modèles de transport pour le pentacène dans le chapitre 5, où nous passerons en revue la littérature.

Malgré tout, nous pouvons d'ores et déjà, au vu des résultats expérimentaux, souligner la situation singulière des acènes et surtout du pentacène. En effet, selon les travaux considérés, on observe des mobilités tantôt croissantes, tantôt décroissantes en fonction de la température, et qui varient sur plusieurs ordres de grandeurs. Le pentacène doit donc se trouver dans une situation intermédiaire où suivant les conditions de préparation, c'est tantôt le transport par sauts, tantôt le transport cohérent qui sera pertinent pour le décrire. Dans la suite de ce travail, nous nous consacrerons essentiellement à ce dernier : primo, notre point de départ est le cristal parfait d'acène ; secundo, c'est de loin le mode de transport le plus performant donc le plus intéressant.

²⁴POPE et SWENBERG *Electronic processes in organic crystals and polymers* p. 347.

²⁵VISSENBERG et MATTERS *Phys. Rev. B* 57 (1998) p. 12964.

Chapitre 2

Le cristal d'acène neutre

De nombreux semi-conducteurs organiques ont été synthétisés et le sont encore de nos jours dans l'espoir d'améliorer les propriétés des transistors organiques et autres dispositifs optoélectroniques.

Parmi tous ces semi-conducteurs, nous avons choisi de nous concentrer essentiellement sur la famille des acènes comme représentants types des semi-conducteurs organiques. En effet, les acènes sont depuis longtemps au cœur des études sur les organiques et le pentacène reste à ce jour l'un des meilleurs prétendants pour la réalisation effective des transistors organiques. En outre, nos calculs sur les acènes seront facilement généralisables à d'autres matériaux.

Dans ce chapitre, nous passons donc en revue les propriétés de ces matériaux bien particuliers afin d'être en mesure, par la suite, de les modéliser convenablement.

2.1 La famille des acènes

La découverte des acènes remonte au début du XX^e et la première caractérisation de la molécule et de la structure du cristal d'anthracène date de 1933¹.

Les acènes sont des composés aromatiques constitués de cycles benzéniques alignés (cf. figure 2). Absraction faite du cas particulier du benzène, le premier élément de la famille est le naphthalène (Nph) constitué de 2 cycles, suivi par l'anthracène (Ac) à 3 cycles, le tétracène (Tc) et le pentacène (Pc) à 4 et 5 cycles respectivement comme leur nom l'indique.

L'hexacène, qui suit le pentacène et qu'on prédit tout aussi intéressant du point de vue des propriétés électroniques, est également étudié depuis longtemps², mais il pose des problèmes expérimentaux (stabilité faible et sensibilité à l'oxydation élevée) qui ne permettent pas, aujourd'hui, de l'utiliser dans l'électronique organique.

Comme pour le benzène, la molécule d'acène exhibe un squelette σ issu d'une hybridation sp^2 des liaisons s , $2p_x$ et $2p_y$ de l'atome de carbone. Le quatrième électron de valence du carbone reste $2p_z$, c'est-à-dire dans une direction perpendiculaire au plan σ . C'est l'interaction entre tous ces électrons π qui rend le composé aromatique et confère au squelette σ son caractère plat, au moins dans l'état fondamental. Si l'on considère par exemple le tétracène, il possède 18 électrons π délocalisés sur l'ensemble de la molécule ; le pentacène, quant à lui, en possède 22. La longueur moyenne des liaisons carbone-carbone est de 1,4 Å et l'épaisseur de Van der Waals, c'est-à-dire du nuage d'électrons π , est de 3,4 Å.^{3,4,5}

¹ ROBERTSON Proc. R. Soc. A 142 (1933) p. 659.

² CAMPBELL et ROBERTSON Acta crystallographica 15 (1962) p. 289.

³ CAMPBELL, ROBERTSON et TROTTER Acta crystallographica 14 (1961) p. 697.

⁴ *Idem* Acta crystallographica 14 (1961) p. 705.

⁵ CAMPBELL et ROBERTSON Acta crystallographica 15 (1962) p. 289.

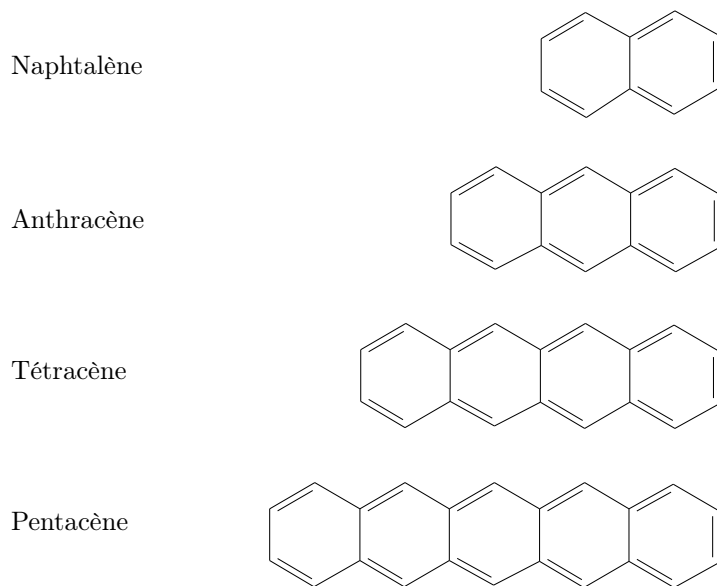


Figure 2

2.2 La molécule : entité polarisable

Une propriété essentielle d'un semi-conducteur tel que le pentacène réside dans le caractère « mou » de la molécule, d'un point de vue électrique, par comparaison à l'édifice atomique : les acènes sont très *polarisables*.

D'un point de vue classique, lorsque l'on soumet une molécule d'acène à un champ électrique, les électrons les moins confinés, c'est-à-dire essentiellement le nuage d'électrons π , vont se déformer car la densité de charge est sensible au potentiel coulombien. D'un point de vue plus quantique, le champ électrique va coupler les niveaux π HO (haute occupée ou HOMO *i. e. highest occupied molecular orbital*) et BV (basse vacante ou LUMO *c-à-d lowest unoccupied molecular orbital*) de la molécule – et d'autres niveaux encore, mais les couplages entre HOMO et LUMO sont les plus importants – et entraîner des oscillations entre ces deux niveaux. La relaxation conduit vers un niveau fondamental qui présente une dissymétrie de la distribution de charge. C'est le phénomène de *polarisation électronique*, propriété centrale qui permet de comprendre le comportement électrique des acènes.

Si l'on se contente d'un développement discret multipolaire à l'ordre 1, on voit que le champ électrique fait apparaître un dipôle sur la molécule globalement neutre.

Au premier ordre, on peut supposer que le moment dipolaire présenté par la molécule soumise à un champ électrique est linéaire en les composantes de celui-ci (cf. chapitre 4 pour un développement plus poussé). Dans le cas général d'un comportement anisotrope, le coefficient de proportionnalité entre champ électrique et moment dipolaire est le tenseur *polarisabilité* que l'on notera α .

Dans le tableau 1, on donne les valeurs fournies dans la littérature⁶ en ce qui concerne le naphtalène, l'anthracène et le tétracène. Les valeurs pour le pentacène proviennent d'un travail plus récent⁷ de Soos *et al.* où les auteurs utilisent des méthodes quantiques (hamiltonien INDO/S semi-empirique).

⁶ SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals, their electronic states p. 81.

⁷ TSIPER et Soos arXiv.org cond-mat (2003) n° 0303556.

	$\alpha_L (\text{Å}^3)$	$\alpha_M (\text{Å}^3)$	$\alpha_N (\text{Å}^3)$
Nph	21,5	17,6	10,1
Ac	33,9	29,2	12,9
Tc	48,2	34,7	15,6
Pc	91,4	38,0	17,8

Tableau 1 Polarisabilité. Les valeurs sont données en unités CGS, c'est-à-dire en unités SI multipliées par $4\pi\epsilon_0$; elles s'expriment donc en distance à la puissance 3.

2.2.1 Permittivité diélectrique

À la grandeur microscopique qu'est la polarisabilité correspond la grandeur macroscopique de la *permittivité* ou *constante diélectrique* ϵ_r , dont nous aurons besoin dans le chapitre 4 pour calculer la contribution continue à l'énergie de polarisation.

Si l'on soumet un diélectrique à un champ électrique extérieur, il acquiert un moment dipolaire par unité de volume, également appelé *polarisation* \vec{P} . Dans le domaine de la réponse linéaire, la polarisation est proportionnelle au champ électrique et on écrit

$$\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E}$$

Le moment dipolaire par unité de volume \vec{P} est bien évidemment relié au moment dipolaire microscopique \vec{d} et comme

$$\vec{d} = \alpha\vec{E}'$$

où \vec{E}' est le champ électrique local, on peut chercher à exprimer la constante diélectrique en fonction de la polarisabilité. Dans le modèle de Lorentz, par exemple cela conduit à la formule de Clausius-Mossotti⁸.

	Nph	Ac	Tc	Pc
$\epsilon_r(0)$	3,0	3,55	3,55	2,9

Tableau 2 Constante diélectrique statique des différents acènes. Il semble peu crédible que Pc ait une valeur de ϵ_r inférieure à celle de Tc, Ac et *a fortiori* Nph. En réalité, les trois premières valeurs proviennent de Silinsh et Čapek⁹, alors que la dernière est issue d'un calcul semi-quantique¹⁰ de Tsiper et Soos. Étant donné que la constante diélectrique sert essentiellement à calculer la contribution continue de l'énergie de polarisation, qui n'est finalement qu'une correction, nous nous contentons de ces valeurs, qui nous indiquent que les acènes sont à faible permittivité.

Dans le tableau 2, on donne les valeurs de la permittivité statique des acènes^{11,12}. Ces valeurs placent les acènes dans les matériaux à faible constante diélectrique comme les polymères

⁸ ASHCROFT et MERMIN Physique des solides p. 646.

⁹ SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals, their electronic states p. 84.

¹⁰ TSIPER et SOOS arXiv.org cond-mat (2003) n° 0303556.

¹¹ SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals, their electronic states p. 84.

¹² TSIPER et SOOS arXiv.org cond-mat (2003) n° 0303556.

conducteurs, à savoir bien au-dessous des oxydes de grille des transistors, qui dépassent aisément 10. Il faut en prendre note car cela s'avérera important dans des dispositifs comme les transistors organiques¹³.

Nous donnons ci-dessus les valeurs de la constante diélectrique à fréquence nulle, mais il est important de noter que, suivant l'échelle de temps τ à laquelle nous nous plaçons, il faudra utiliser la constante diélectrique à la fréquence correspondante, c'est-à-dire ne tenant compte que des effets plus rapides que τ . Nous reviendrons sur cette notion d'échelle de temps au paragraphe 3.1.4.

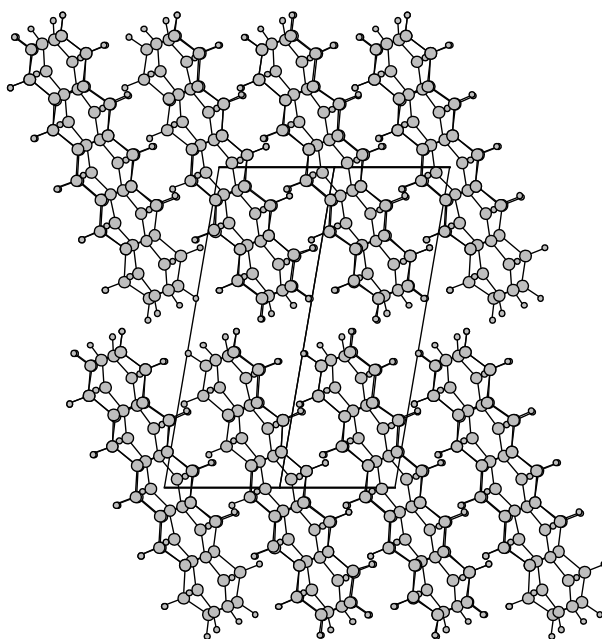


Figure 3 Deux feuillets de pentacène¹⁴. Le parallépipède représente la maille triclinique de Pc.

2.3 Origine de la cohésion du cristal moléculaire

Les molécules d'acène étant neutres, la cohésion du cristal moléculaire organique n'est pas de nature électrostatique. En réalité, elle est assurée par des liaisons de type Van der Waals.

Au premier ordre électrostatique, l'interaction entre des molécules neutres non polaires est nulle. Mais, d'un point de vue dynamique, il existe toujours des fluctuations de la répartition de charge, que l'on peut interpréter comme l'apparition de moments multipolaires. Le champ électrique créé par ces multipôles interagit avec ceux des molécules voisines, conduisant à une interaction attractive responsable de la cohésion de semi-conducteurs moléculaires. Cet effet, dû aux électrons les moins liés (c'est-à-dire, dans les aromatiques, surtout les électrons π), n'est en réalité qu'une facette des phénomènes de polarisation électronique, si importants dans les acènes, phénomènes sur lesquels nous nous attarderons dans le chapitre 4.

Une étude quantique plus détaillée des forces de Van der Waals a été proposée par London¹⁵ dans les années 30. L'auteur y distingue différentes composantes : l'interaction dipôle-dipôle, l'interaction dipôle-quadrupôle et l'interaction avec les dipôles permanents.

¹³HOULI *et al.* J. Appl. Phys 100 (2006) n° 023702.

¹⁴DE WIJS *et al.* arXiv.org cond-mat (2003) n° 0301078.

Il fait intervenir aussi l'anisotropie des molécules, très marquée chez les grands acènes.

Dans tous les cas, ce type d'interaction décroît très vite avec la distance (classiquement $1/r^6$) et conduit à des liaisons beaucoup plus faibles que les liaisons intramoléculaires.

Comme les acènes sont fortement polarisables, on s'attend à une énergie de cohésion importante et on observe effectivement qu'ils peuvent cristalliser facilement, contrairement à d'autres cristaux moléculaires. La structure en bâtonnets des acènes est un avantage du point de vue stérique, mais c'est aussi à leur forte polarisabilité que l'on doit ce caractère très favorable à la réalisation de dispositifs optoélectroniques.

On voit ici combien il est pertinent de regarder le cristal d'un point de vue moléculaire et non pas atomique. *A priori*, on pourrait penser le cristal comme un simple empilement d'atomes et ne pas tenir compte de la structure intermédiaire moléculaire considérée comme un artefact inutile. Mais, en réalité, les liaisons intermoléculaires sont beaucoup plus faibles que les liaisons intramoléculaires. Du point de vue du sens physique, il est donc très important de séparer le point de vue inframoléculaire du point de vue supramoléculaire.

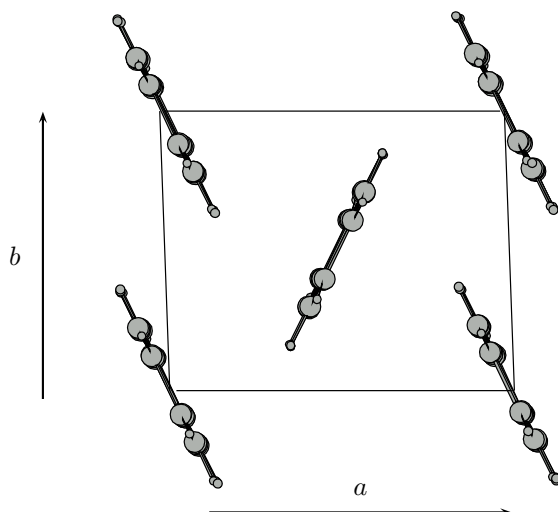


Figure 4 Feuillet de Pc vu du dessus extrait de l'article de Wijs *et al.*¹⁶. On distingue bien les deux molécules d'orientations différentes.

2.4 Structure cristalline et défauts

Dans un cristal d'acène parfait, les molécules s'organisent en feuillets, dans lesquels elles sont orientées presque verticalement, comme le montre la figure 3. Une maille (a, b, c) , avec a et b dans le plan du feuillet d'acène, contient deux molécules positionnées en chevrons. Si l'on place la première molécule à l'origine de la maille, la seconde se trouve alors en $(a/2, b/2, 0)$. La figure 4 montre un feuillet (a, b) vu du dessus. Plus précisément, les cristaux de naphthalène et d'anthracène ont une structure monoclinique (groupe de symétrie $P2_{1/a}$); autrement dit, la direction b est perpendiculaire au plan (a, c) , alors que le tétracène et le pentacène sont simplement tricliniques (groupe de symétrie $P\bar{1}$). On donne, dans le tableau 3, les paramètres de maille a, b, c et les angles entre ces trois directions.

¹⁵SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals : interaction, localization and transport phenomena p. 27.

¹⁶DE WIJS *et al.* arXiv.org cond-mat (2003) n° 0301078.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Nph	8,24	6,00	8,66	90,0	122,9	90,0
Ac	8,56	6,04	11,16	90,0	124,7	90,0
Tc	7,9	6,03	13,53	100,3	113,2	86,3
Pc	7,9	6,06	16,01	101,9	112,6	85,8

Tableau 3 Paramètres de maille : α correspond à l'angle entre les directions b et c , β à l'angle entre a et c et γ à l'angle entre a et b .

Il y a donc, dans les acènes, deux sortes de molécules différant par leur orientation. Pour décrire celle-ci, on définit les vecteurs L, M et N que l'on a reportés^{17,18,19} dans les tableaux 4 et 5. L est le vecteur longitudinal : il est orienté le long de la molécule d'acène. M est le vecteur transversal : il est dans le plan de la molécule d'acène, mais perpendiculaire à L. Pour finir, N est le vecteur normal, c'est-à-dire normal au plan de la molécule, de manière à ce que (L, M, N) soit un trièdre direct.

Les paramètres cristallographiques donnés ci-dessus sont ceux utilisés dans la suite de cette étude pour les calculs numériques. Mais, depuis les premiers travaux dont ils sont issus, ces mesures ont été raffinées grâce à des méthodes plus précises ; et des travaux comme ceux de Mattheus *et al.*²⁰ ont mis en évidence différentes phases dans les acènes. Ainsi, le pentacène se présente sous 4 formes polymorphes, que l'on peut distinguer par le paramètre de maille selon la direction $d(001)$ qui peut valoir 14,1 Å, 14,4 Å, 15,0 Å et 15,4 Å. Seules les deux premières formes sont stables en température, les troisième et quatrième se transformant respectivement en la première et la deuxième. Ces quatre structures sont légèrement différentes de celles que nous avons présentées ci-dessus ; néanmoins, comme elles dépendent fortement du substrat sur lequel elles sont déposées, il nous est difficile de connaître exactement la structure en présence dans les différents dispositifs expérimentaux. D'après Tiago *et al.*²¹, il semble que la structure présentée ci-dessus soit caractéristique de la cristallisation à partir d'une solution, par opposition à la déposition en phase vapeur. En première approximation, nous conservons les chiffres de Campbell *et al.* pour les calculs envisagés.

	L_1 (°)			M_1 (°)			N_1 (°)		
Nph	115,8	102,6	29,0	71,2	29,45	68,2	32,8	116,3	71,9
Ac	119,7	97,0	30,6	71,3	26,6	71,8	36,2	115,5	66,2
Tc	105,9	106,7	23,4	68,9	30,3	69,3	26,7	115,4	82,4
Pc	104,4	106,4	22,1	67,9	30,7	69,8	26,6	115,7	83,7

Tableau 4 Vecteurs orientations de la première molécule de la maille.

¹⁷CAMPBELL, ROBERTSON et TROTTER Acta crystallographica 14 (1961) p. 705.

¹⁸Idem Acta crystallographica 14 (1961) p. 697.

¹⁹CAMPBELL et ROBERTSON Acta crystallographica 15 (1962) p. 289.

²⁰MATTHEUS *et al.* Synthetic Metals 138 (2003) p. 475.

²¹TIAGO, NOTHRUP et LOUIE Phys. Rev. B 67 (2003) n° 115212.

	L ₂ (°)			M ₂ (°)			N ₂ (°)		
Nph	115,8	102,6	29,0	108,8	29,45	68,2	32,8	63,7	71,9
Ac	119,7	97,0	30,6	108,7	26,6	71,8	36,2	64,5	66,2
Tc	105,6	104,9	21,7	115,0	25,5	85,1	32,3	66,5	69,2
Pc	104,3	104,1	20,3	118,2	28,9	84,1	32,4	65,2	70,5

Tableau 5 Vecteurs orientations de la seconde molécule de la maille.

2.4.1 Défauts

Bien entendu, le cristal parfait décrit ci-dessus représente un modèle idéal. En réalité, les cristaux d'acène présentent une multitude de défauts, ayant leur dynamique propre et dont on tente de minimiser l'importance dans les dispositifs électroniques.

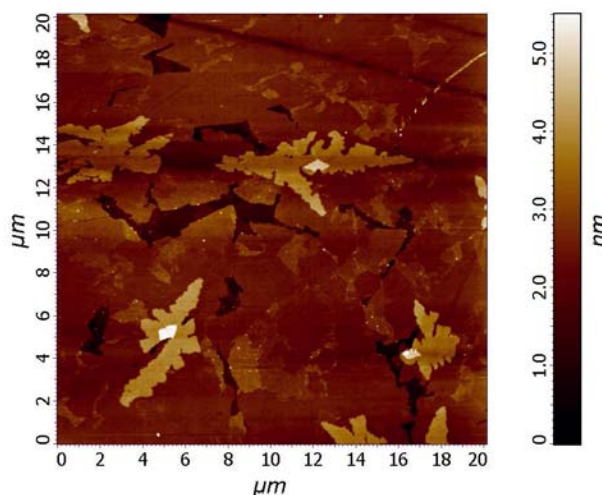


Figure 5 Image A.F.M. réalisée par Adrian von Mühlénen d'une couche de pentacène d'épaisseur 5 nm déposée à 55°C sur Al₂O₃ ayant subi 5 minutes de traitement par plasma oxygène.

Lacunes

Il s'agit de défauts ponctuels prédominant dans les matériaux moléculaires, car les interstitiels sont défavorisés énergétiquement. Ce sont aussi le défaut le plus mobile. Mais, pour la charge, les lacunes ne sont pas favorables d'un point de vue énergétique et agissent en réalité comme des « anti-pièges »²².

Dislocations

On observe aussi des dislocations, principalement des dislocations coin, comme celle qui est représentée sur la photographie 6. En présence d'une charge, la dislocation aura un caractère attractif si elle correspond à une zone en compression, et un caractère répulsif dans le cas contraire, du fait des effets de polarisation déjà évoqués. Mais, malgré tout, le rôle que les dislocations jouent dans les semi-conducteurs organiques est bien différent de celui qu'elles jouent dans les matériaux covalents : dans ces derniers apparaissent des liaisons pendantes cruciales pour la charge.

²²SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals, their electronic states.

Il existe toute une littérature²³ concernant l'organisation des dislocations dans les semi-conducteurs organiques, ainsi que leur dynamique. Toutefois, dans un premier temps, nous nous limiterons, dans notre étude, au cas du solide peu désordonné, dans lequel nous négligerons ces défauts, en première approximation.

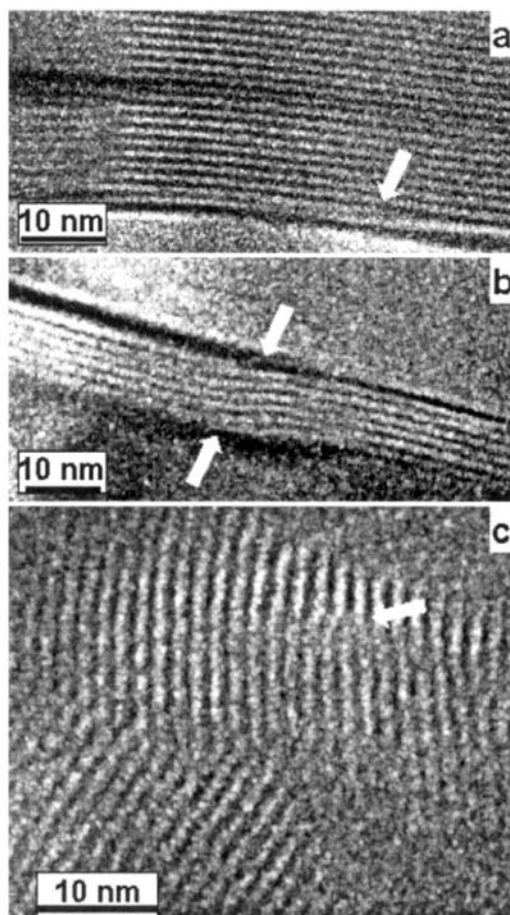


Figure 6 Image d'une dislocation coin (indiquée par la flèche) tirée des travaux de Brinkmann *et al.*²⁴.

Jointes de grains

Nous avons dit que la polarisabilité particulièrement grande des acènes associée à une géométrie propice permet d'obtenir facilement des acènes sous forme cristalline. Mais à moins de partir d'un monocristal, les dispositifs réalisés par évaporation de pentacène, par exemple, conduisent à des structures polycristallines avec des tailles de grains de l'ordre de $20 \mu\text{m}$, comme on le voit sur la photographie 5. C'est un défaut dont il faudra tenir compte pour comprendre les propriétés électriques de dispositifs tel que le transistor organique à couches minces (cf. annexe A).

2.5 Désordre thermique et phonons

On peut tenter de réduire autant que faire se peut le nombre des défauts décrits ci-dessus en travaillant à température ordinaire, mais on ne pourra s'affranchir du désordre thermique, qui

²³SILINSH *et ČAPEK* Organic molecular crystals, their electronic states p. 155.

²⁴BRINKMANN *et al.* J. Phys. Chem. B 107 (2003) p. 10531.

va jouer un rôle fondamental dans les semi-conducteurs organiques, comme nous le verrons au paragraphe 3.4.

Ainsi, dès que l'on se place à température non nulle, vont intervenir les modes d'excitation mécaniques du cristal. Dans le cas d'un cristal moléculaire, ces modes sont bien plus nombreux que dans un simple cristal covalent.

Comme les molécules ne sont pas sphériques, il y a trois degrés de liberté de rotation par molécule que sont les librations. Ensuite, il y a les modes de déformation internes à la molécule : les phonons intramoléculaires et les modes de déformation du réseau : les phonons intermoléculaires.

Rien que pour l'anthracène, il existe 66 modes de vibrations intramoléculaires qui couvrent un domaine²⁵ allant de 120 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} . Les caractéristiques de ces modes sont déterminées par spectroscopie Raman, infrarouge et diffraction de neutrons. Cette dernière technique permet d'obtenir les courbes de dispersion des phonons dans les différentes directions du cristal, comme l'ont fait Natkaniec *et al.*²⁶ dans une étude du naphthalène d'où est extraite la figure 7.

Les vibrations de réseau ainsi que les librations, qui sont de plus basse énergie, se mesurent par spectroscopie Raman et infrarouge pour les phonons optiques et par spectroscopie Brillouin pour les modes acoustiques.

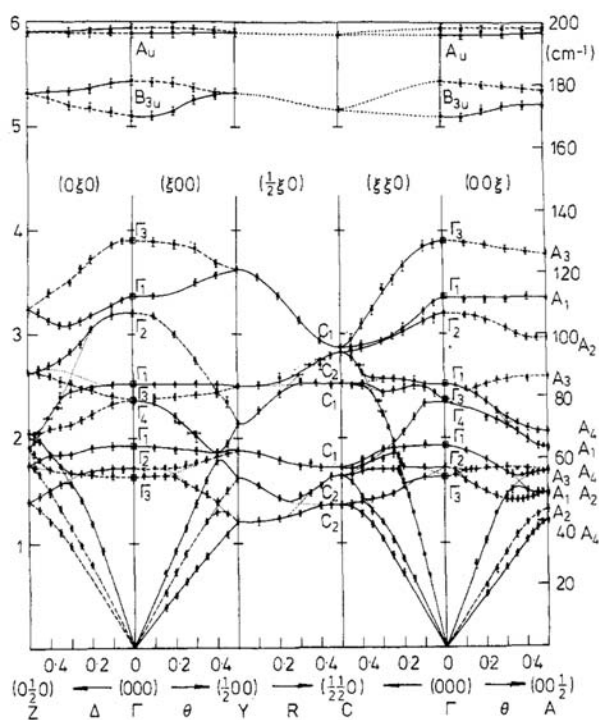


Figure 7 Courbes de dispersion du naphthalène, tirées des travaux²⁷ de Natkaniec *et al.*.

Ces mesures spectroscopiques se comparent en général très bien aux résultats numériques obtenus par diverses variantes de méthodes quantiques, comme par exemple la *density functional theory* (DFT)^{28,29}.

Bien entendu, il faudra extraire de toute cette population de phonons ceux qui seront pertinents pour notre étude. Nous le ferons dans le prochain chapitre, mais il est un point que l'on peut d'ores et déjà avancer : la quantité de phonons de basse énergie est telle que l'on peut considérer en première approximation que chaque molécule a, au final, un mouvement indépendant des autres molécules. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans le cadre du chapitre 4.

²⁵SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals : interaction, localization and transport phenomena p. 20.

²⁶NATKANIEC *et al.* J. Phys. C : Sol. St. Phys 13 (1980) p. 4265.

²⁷*Ibid.*

²⁸COROPCEANU *et al.* Phys. Rev. Lett. 89 (2002) n° 275503.

²⁹HANNEWALD *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075211.

2.6 Conclusion

Les acènes sont des matériaux qui présentent de forts effets de polarisation électronique. Il s'ensuit que l'on peut les obtenir sous forme cristalline, la seule que nous allons considérer. Dans ce cristal, le désordre thermique donne naissance à une importante famille de phonons. Cette polarisation électronique et ces phonons seront des ingrédients essentiels lorsque nous considérerons le devenir d'une charge dans le cristal : c'est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Une charge dans l'acène

Après avoir considéré le cristal d'acène neutre, nous plaçons maintenant une charge dans le cristal et nous cherchons à étudier son état fondamental. Autrement dit, nous voulons déterminer comment les acènes, avec leurs caractéristiques particulières, interagissent avec la charge. Mais avant cela, nous pouvons tout d'abord nous demander comment faire pour créer une telle charge dans le cristal.

3.1 Introduction : des charges dans l'acène ?

Afin d'étudier le transport de charge dans les matériaux organiques, les expérimentateurs utilisent principalement deux méthodes : le temps de vol (*time of flight*) et le transistor organique à effet de champ (*organic field effect transistor* ou OFET).

La première méthode permet d'accéder directement à certaines propriétés de la charge dans ces matériaux, mais demande que le matériau soit assez épais. Pour étudier les matériaux en couches minces, ou pour pouvoir faire des études plus systématiques du transport de charge (si l'on veut faire varier la densité de porteurs de charge, par exemple), on se tourne de plus en plus vers le transistor. Malgré tout, cette seconde technique a ses mauvais côtés : les « mesures » de mobilité, par exemple, sont en réalité indirectes et de nombreux effets apparaissent, qui sont liés aux contacts et aux interfaces.

3.1.1 Le temps de vol

Le cristal est placé entre deux électrodes qui ne peuvent pas facilement injecter de charges et dont l'une est semi-transparente^{1,2}. On génère des porteurs de charge grâce à une impulsion de lumière laser au niveau de l'électrode semi-transparente. Les charges sont alors accélérées par une différence de potentiel entre les deux électrodes et on mesure l'intensité de sortie. À supposer que l'échantillon soit bien dimensionné – c'est-à-dire que son épaisseur soit bien plus grande que l'épaisseur de peau où sont générées les charges, que la constante de temps de création des charges soit très petite devant le temps de vol, etc. – cette expérience nous donne directement accès à la mobilité de la charge dans le monocristal d'acène. L'équipe de Karl, à l'université de Stuttgart, a effectué de nombreuses mesures³, parmi lesquelles des mesures sur le naphthalène à très basse température, qui ont donné une mobilité intrinsèque de $400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, comme on le voit sur la figure 8, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de la mobilité du silicium à température ordinaire.

3.1.2 Le transistor organique à effet de champ

Dans un transistor organique tel que celui qui est représenté schématiquement sur la figure 9, les charges sont créées par effet de champ : c'est le champ électrique, lui-même dû à la grille que l'on a placée sous tension, qui fait apparaître des charges à l'interface entre l'oxyde et l'acène. La

¹ DE BOER *et al.* Phys. Stat. Sol. a 201 (2004) p. 1302.

² KARL *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) n° 4.

³ WARTA et KARL Phys. Rev. B 32 (1985) p. 1172.

densité de porteurs de charge peut donc être modulée grâce à la tension de grille. Les charges sont ensuite mises en mouvement par application d'une différence de potentiel entre les deux contacts drain et source. On mesure alors la caractéristique de la transconductance $-I_{ds}/V_{ds}$ en fonction de la tension V_g de grille – dont on peut extraire les propriétés du porteur de charge, notamment la mobilité.

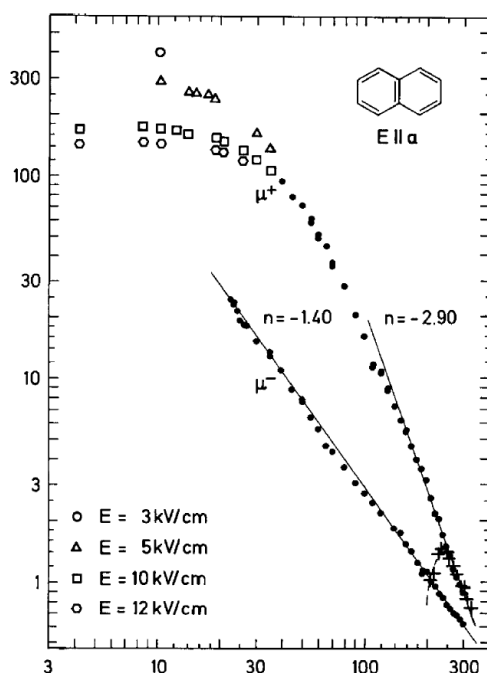


Figure 8 Courbe expérimentale tirée du travail de N. Karl⁴. Mobilité, en $\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, de l'électron et du trou dans Nph et dans la direction a , en fonction de la température exprimée en kelvins. On voit nettement l'existence de deux domaines : dans le premier, la mobilité est indépendante de la température, alors que dans le second, elle est décroissante en loi de puissance.

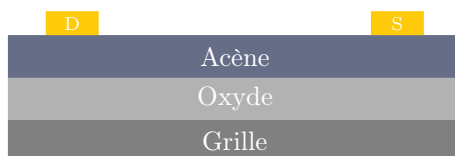


Figure 9 Représentation schématique d'un transistor organique du type *top contact*. Dans la pratique, on dépose habituellement une couche de Pc allant de quelques nanomètres à plus d'une centaine sur un substrat isolant qui joue le rôle de grille. Il s'agit généralement d'un oxyde, d'une *wafer* de silicium oxydé, d'un monocristal de saphir (Al_2O_3), d'un polymère comme le PEDOT, voire du vide dans certains travaux⁵. Dans cette configuration, les contacts des transistors sont habituellement réalisés en or, car ce métal a un potentiel d'extraction proche de celui du Pc.

⁴ KARL Synthetic Metals 133-134 (2003) p. 649.

⁵ STASSEN *et al.* Appl. Phys. Lett. 85 (2004) n° 17.

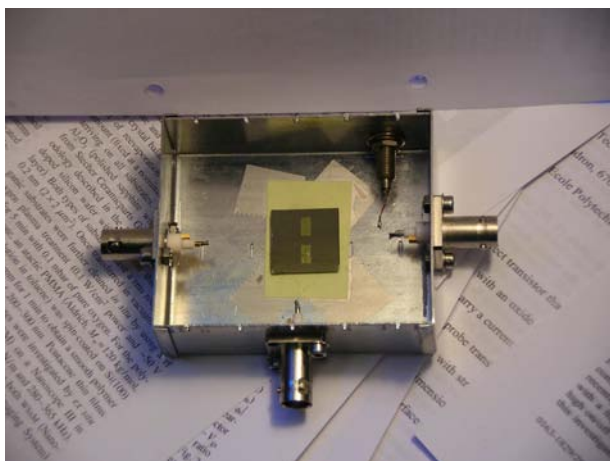


Figure 10 Transistor organique à effet de champ réalisé au Laboratoire d'optoélectronique des matériaux moléculaires.

3.1.3 Quels effets participent à l'état fondamental de la charge ?

Après ce bref aperçu de méthodes permettant d'introduire des porteurs dans le cristal d'acène, nous voulons maintenant comprendre l'état fondamental de la charge plongée dans le cristal.

Si l'on place une charge localisée dans un cristal de pentacène, quatre phénomènes principaux vont concourir à la construction de l'état fondamental. Tout d'abord, l'existence d'une intégrale de transfert non nulle entre les molécules d'acène va tendre à délocaliser la charge sur l'ensemble du cristal. Puis vont intervenir la polarisation électronique, le couplage de la charge avec le réseau et le désordre, éventuellement thermique, par l'intermédiaire de nombreux modes de vibrations du réseau. Et l'on peut pressentir que, dans le cas des acènes, les trois effets vont réellement compter, contrairement à ce qui se passe dans le cas d'un semi-conducteur covalent tel que le silicium. En effet, dans le chapitre précédent, nous avons vu que les acènes sont caractérisés par une forte polarisabilité et que la famille des phonons est grande. Au contraire, le silicium ou le germanium sont peu polarisables et présentent une intégrale de transfert bien supérieure à celle d'un cristal moléculaire qui domine alors tous les autres effets.

Ainsi, il s'agit de comprendre comment le recouvrement, la polarisation électronique et le désordre thermique interagissent pour donner lieu à l'état fondamental d'une charge supplémentaire dans le cristal d'acène.

3.1.4 Échelles de temps

Pour commencer, il nous faut considérer les échelles de temps typiques associées à ces différents effets. Nous allons voir que leur influence sur la charge dépend fortement du rapport de ces constantes de temps entre elles.

Soit un système quantique, quelle que soit la transition considérée entre deux états du système, on peut toujours associer⁶ à la différence d'énergie $\Delta\mathcal{E}$ entre ces deux états le temps caractéristique τ défini par

$$\tau = \frac{\hbar}{\Delta\mathcal{E}}$$

D'un point de vue statistique, τ correspond, d'après la relation de Heisenberg temps-énergie, au temps nécessaire pour que la valeur moyenne de l'énergie varie de $\Delta\mathcal{E}$. Si l'on considère directement l'évolution d'un système à deux niveaux – dans le cas où J est petite devant $\Delta\mathcal{E}$ – ce temps correspond aussi à la période des oscillations de Rabi, c'est-à-dire au temps pour que le système « oscille » entre les deux niveaux.

⁶ SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals : interaction, localization and transport phenomena p. 126.

Cette relation nous permet d'associer un temps caractéristique au recouvrement, à la polarisation électronique et aux différentes composantes du désordre thermique.

Si nous nous intéressons, pour commencer, à la création de l'état étendu, il nous faut connaître la valeur typique de l'intégrale de transfert J dans les acènes pour pouvoir ensuite appliquer la formule susmentionnée.

3.2 Recouvrement et structure de bande

La détermination de la structure de bande d'un porteur de charge dans les acènes a donné lieu à de nombreux travaux des années 60⁷ à nos jours^{8,9,10,11,12,13,14}, travaux qui ont utilisé les méthodes numériques et les approximations disponibles : *extended Hückel theory*, *Hartree-Fock*, *HF-INDO*, *DFT*, *hybrid B3LYP*, etc. La figure 11 représente la structure de bande du pentacène extraite du travail de Cheng *et al.*¹⁵.

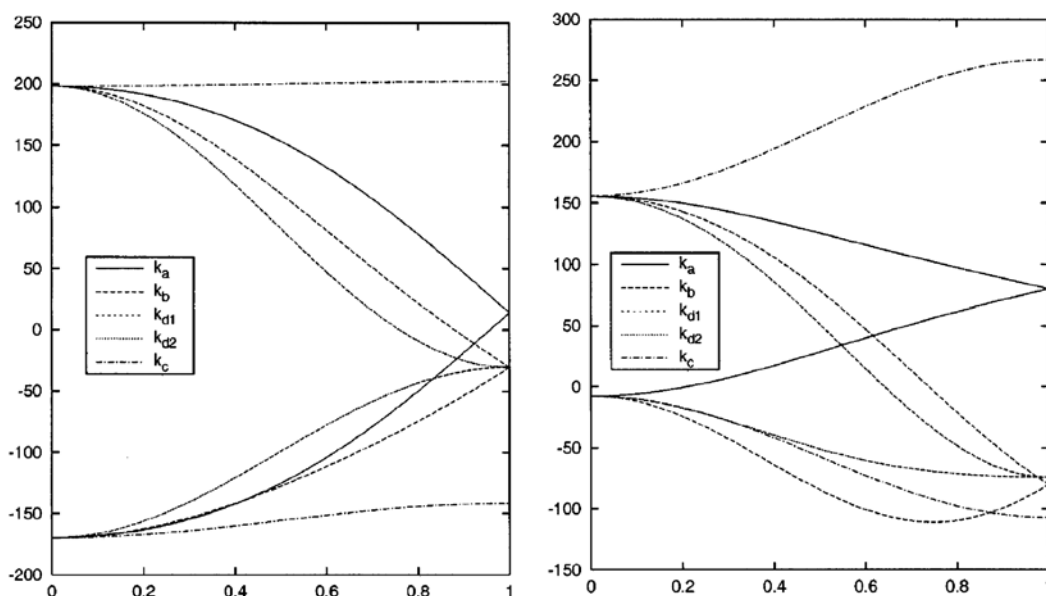


Figure 11 Structure de bande du pentacène, extraite des travaux de Cheng *et al.*¹⁶. En abscisses, le nombre d'onde suivant les différentes directions. En ordonnées, l'énergie en milliélectronvolts.

Afin de montrer l'intérêt que suscitent les acènes, la variété des méthodes employées et, malheureusement, la relative diversité des résultats obtenus, nous présentons dans le tableau 6, les valeurs calculées de la largeur de bande pour le pentacène. Ces valeurs montrent que les chiffres qui proviennent des modèles de chimie quantique doivent être manipulés avec une certaine prudence.

⁷ KATZ *et al.* J.Chem. Phys 39 (1963) p. 1683.

⁸ ENDRES *et al.* arXiv.org cond-mat (2002) n° 0211420.

⁹ DE WIJS *et al.* arXiv.org cond-mat (2003) n° 0301078.

¹⁰ TIAGO, NOTHRUP et LOUIE Phys. Rev. B 67 (2003) n° 115212.

¹¹ HUMMER et AMBROSH-DRAXL Phys. Rev. B 72 (2005) n° 205205.

¹² HANNEWALD *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075211.

¹³ TROISI et ORLANDI J. Phys. Chem. B 109 (2005) p. 1849.

¹⁴ CHENG *et al.* J. Chem. Phys. 118 (2003) n° 8.

¹⁵ *Ibid.*

¹⁶ *Ibid.*

	Largeur de bande (meV)
Cornil <i>et al.</i>	< 250
Cheng <i>et al.</i>	740
Hannewald <i>et al.</i>	500 (Tc)
Tiago <i>et al.</i>	360 (Structure S)
Endres <i>et al.</i>	~ 250

Tableau 6 Largeurs de bande calculées^{17,18,19,20,21} pour le pentacène, sauf mention contraire. Les deux premiers résultats proviennent en partie du même groupe.

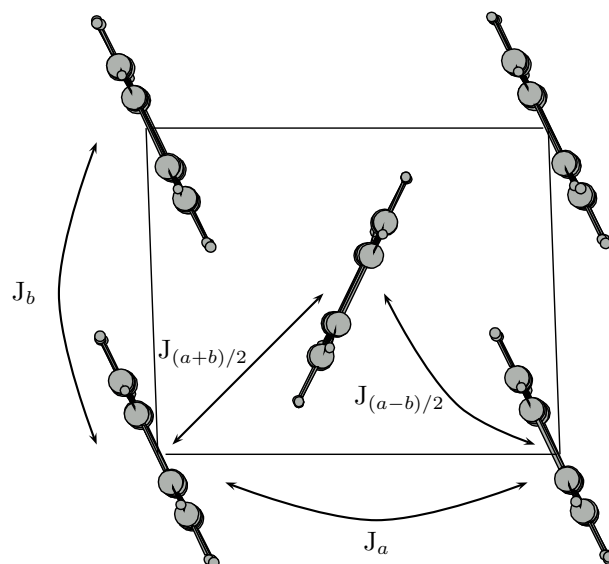


Figure 12 Notations des différentes intégrales de transfert dans le plan du feuillet de Pc entre premiers et seconds voisins.

3.2.1 Intégrales de transfert

Parmi toutes les grandeurs issues de ces calculs numériques, la plus précieuse est, pour nous, l'intégrale de transfert entre sites. Le tableau 7 reprend les intégrales de transfert significatives calculées dans trois des travaux^{22,23,24} mentionnés précédemment. Ces intégrales correspondent à celles qui sont indiquées sur la figure 12. Là encore, tous les résultats ne sont pas concordants.

Nous n'avons reporté dans les tableaux 7 et 8 que les intégrales significatives, lorsqu'elles étaient disponibles. Si l'on considère les valeurs du tableau 7, on voit que les deux travaux ne sont pas vraiment compatibles en ce qui concerne les deux acènes tricliniques. En effet, pour

¹⁷CHENG *et al.* J. Chem. Phys. 118 (2003) n° 8.

¹⁸CORNIL, CALBERT et BRÉDAS J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) p. 1250.

¹⁹HANNEWALD *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075211.

²⁰TIAGO, NOTHRUP et LOUIE Phys. Rev. B 67 (2003) n° 115212.

²¹ENDRES *et al.* arXiv.org cond-mat (2002) n° 0211420.

²²CHENG *et al.* J. Chem. Phys. 118 (2003) n° 8.

²³HANNEWALD *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075211.

²⁴DE WIJS *et al.* arXiv.org cond-mat (2003) n° 0301078.

le pentacène et le tétracène, Hannewald *et al.* trouvent une intégrale de transfert nulle selon la direction a et importante selon la direction b , alors que Cheng *et al.* trouvent exactement l'inverse.

Les deux travaux concernant le pentacène sont en accord du point de vue des ordres de grandeurs, ce qui correspond à la tendance pour les autres acènes étudiés par Cheng *et al.* dans le tableau 7.

	Hannewald <i>et al.</i>						Cheng <i>et al.</i>					
	HOMO			LUMO			HOMO			LUMO		
	Ac	Tc	Pc	Ac	Tc	Pc	Ac	Tc	Pc	Ac	Tc	Pc
J_a	-12	-7	/	0	4	/	0	-29	50	0	33	48
J_b	-48	-71	/	39	63	/	48	0	0	30	0	0
$J_{(a+b)/2}$	/	/	/	/	/	/	-48	-62	-73	-56	-47	-82
$J_{(a-b)/2}$	/	/	/	/	/	/	-48	-69	-98	-56	-71	-81

Tableau 7 Intégrales de transfert, en milliélectronvolts, calculées pour différents acènes et extraites des travaux de Hannewald *et al.*²⁵, ainsi que des travaux de Cheng *et al.*²⁶.

	Wijs <i>et al.</i>		Cheng <i>et al.</i>	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
J_a	61	-41	50	48
J_b	-4	-8	0	0
$J_{(a+b)/2}$	56	-90	-73	-82
$J_{(a-b)/2}$	91	90	-98	-81

Tableau 8 Intégrales de transfert en milliélectronvolts pour le pentacène^{27,28}.

3.2.2 Retour aux échelles de temps

Nous pouvons donc maintenant estimer l'ordre de grandeur du temps τ_J associé à l'intégrale de transfert entre molécules

$$\tau_J = \frac{\hbar}{J} \simeq 4.10^{-14} \text{ s}$$

pour une intégrale de transfert de l'ordre de $J = 100$ meV. Quelle est la signification physique de cette constante? Elle correspond au temps nécessaire à l'état de Bloch pour s'étendre d'un site moléculaire au site voisin.

²⁵HANNEWALD *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075211.

²⁶CHENG *et al.* J. Chem. Phys. 118 (2003) n° 8.

²⁷*Ibid.*

²⁸DE WIJS *et al.* arXiv.org cond-mat (2003) n°0301078.

C'est donc un peu improprement que l'on nomme cette constante temps de transfert en sites moléculaires voisins. En effet, τ_J ne donne pas réellement d'information sur la « vitesse » de la charge à l'intérieur de l'état étendu – vitesse qui peut d'ailleurs être extrêmement faible pour un état en bord de bande – mais décrit la « vitesse » à laquelle se propage la frontière de l'état étendu lors de sa construction.

Qu'en est-il des autres effets ? Nous allons les classer en deux catégories selon que ce sont des effets plus rapides ou plus lents que τ_J . En effet, selon qu'ils sont « lents » ou « rapides », ils ne vont pas du tout jouer le même rôle.

3.3 Polarisation électronique

Que se passe-t-il si l'on place une charge localisée dans un milieu polarisable tel qu'un cristal d'acène ? Nous avons vu, dans le chapitre 2, que, sous l'effet d'un champ électrique, une molécule d'acène acquiert en première approximation un moment dipolaire. Ainsi, tout autour de la charge, vont apparaître des dipôles sur les molécules voisines. La charge va être entourée d'un nuage de polarisation : c'est le *polaron coulombien*. À quelle condition ce polaron se forme-t-il ? Pour répondre à cette question, il nous faut prêter attention aux échelles de temps en jeu.

L'énergie associée à la transition entre HOMO et LUMO dans le pentacène est de l'ordre de $\epsilon = 1,64 \text{ eV}$ ²⁹. Par conséquent, le temps associé à la polarisation électronique est de l'ordre de $\tau_E = 10^{-16} \text{ s}$, résultat en accord avec la littérature³⁰. Si on le compare au temps τ_J , on voit que

$$\tau_E \ll \tau_J$$

Le temps de réaction du nuage de polarisation est, par conséquent, bien inférieur au temps associé à l'intégrale de transfert entre molécules. Ainsi, si l'on place une charge localisée dans un cristal d'acène, bien avant que le processus de construction d'un état de Bloch ait commencé, la charge va être entourée d'un polaron coulombien. Ensuite seulement interviendra l'intégrale de transfert, mais la construction d'un éventuel état étendu ne pourra se faire qu'à partir de ces états localisés habillés. On voit ici toute l'importance de considérer les échelles de temps en jeu, car dans le cas où on aurait $\tau_E \gg \tau_J$, le polaron coulombien se diluerait dans l'état de Bloch : la polarisation électronique ne serait intervenue qu'après construction de l'état étendu ce qui donnerait lieu à un polaron électronique très faible.

La conséquence principale de l'existence du polaron coulombien est d'ordre énergétique : la charge entourée de son nuage est stabilisée et voit son énergie s'abaisser d'une quantité notée \mathcal{E}_p appelée *énergie de polarisation* que l'on retrouvera plus en détail dans le chapitre 4. L'existence de cette énergie de polarisation a donné lieu à des mesures expérimentales³¹ telles que la comparaison entre spectres de photoémission en phase gazeuse et sur des films polycristallins.

3.3.1 Contrôle thermodynamique ou contrôle cinétique ?

Ce qui précède peut sembler contradictoire. En effet, lorsque nous affirmons qu'il faut considérer les différents phénomènes en tenant compte des échelles de temps, nous nous plaçons implicitement sous ce que les chimistes nomment le contrôle cinétique. L'état du système dépend alors fortement de l'ordre des événements.

Néanmoins, nous n'hésitons pas ci-dessus à parler de stabilisation de la charge, comme si la charge relaxait vers l'état fondamental, ce qui revient alors à se placer sous contrôle thermodynamique. Ce dernier supposant que, quel que soit l'ordre des phénomènes, au final, on atteint l'état de plus basse énergie, c'est-à-dire celui qui est en équilibre avec le thermostat.

En réalité, dans notre cas, bien que la charge relaxe, elle n'est pas à l'équilibre thermodynamique à proprement parler, car l'énergie de polarisation est prélevée au champ

²⁹ENDRES *et al.* arXiv.org cond-mat (2002) n°0211420.

³⁰SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals : interaction, localization and transport phenomena p. 26.

³¹POPE et SWENBERG Electronic processes in organic crystals and polymers p. 553.

électromagnétique. La charge est donc à l'équilibre avec le bain de « photons » et non avec le bain de phonons. Nous nous plaçons donc bien sous contrôle cinétique, en supposant que l'équilibre avec le thermostat n'a pas le temps de s'établir.

3.4 Rôle des phonons : interaction entre la charge et les phonons

Le rôle des phonons est beaucoup plus complexe car, comme nous l'avons vu, ils sont nombreux et leurs échelles de temps s'étalent sur un grand domaine.

Bien entendu, tous ne vont pas intervenir, il faut donc trouver ceux qui sont pertinents, en tenant compte de la constante de couplage entre la charge et un type de phonons particulier.

Considérons, pour commencer, les phonons « rapides », c'est-à-dire ceux dont la constante de temps est petite par rapport à τ_J .

3.4.1 Phonons rapides

Pour que les phonons soient « rapides », il faut que leur fréquence soit supérieure à $\bar{k} \simeq 840 \text{ cm}^{-1}$. En effet, c'est la fréquence associée à τ_J car, avec nos notations,

$$\tau = \frac{1}{\bar{k}c}$$

Par conséquent, les phonons recherchés sont essentiellement les phonons intramoléculaires. Si l'on tient compte des constantes de couplage, estimées par des méthodes numériques identiques à celles qui sont utilisées pour le calcul des intégrales de transfert³², on trouve, qu'en première approximation dans le pentacène, on peut se limiter aux seuls phonons à $\bar{k} = 1360 \text{ cm}^{-1}$. Ceux-ci correspondent à un échange entre simple et double liaison dans la molécule d'acène, comme le montre le schéma de la figure 13 et représentent³³ à eux seuls 90% de l'énergie de relaxation électron-phonons.

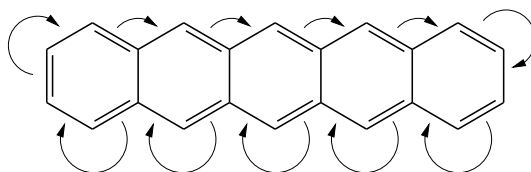


Figure 13 Représentation schématique de la permutation des simples et doubles liaisons correspondant aux phonons à 1360 cm^{-1} .

Le temps caractéristique τ_P associé à ces phonons est de l'ordre de

$$\tau_P = 10^{-15} \text{ s}$$

ce qui est notablement plus petit que τ_J . Par conséquent, là encore, la charge va s'habiller d'un nuage de phonons qui va la suivre de manière adiabatique.

Nous pouvons, à ce stade, nous poser la question de savoir quel est l'effet de cet habit de phonons sur la charge. Comme il s'agit d'un phénomène rapide, on peut montrer que tout se passe comme si la charge voyait en moyenne un système ordonné, mais dont les paramètres ont été renormalisés³⁴. Nous reprendrons ceci plus en détail dans le chapitre 4, à propos de la polarisation électronique qui fait aussi partie des effets rapides.

En un mot, l'intégrale de transfert vue au paragraphe ci-dessus sera renormalisée en une intégrale de transfert effective plus petite : la charge semble voir son inertie, *i. e.* sa masse effective, augmenter.

³²COROPCEANU *et al.* Phys. Rev. Lett. 89 (2002) n° 275503.

³³*Ibid.*

³⁴HOULI *et al.* J. Appl. Phys 100 (2006) n° 023702.

3.4.2 Phonons lents

Jusqu'à présent, nous avons considéré les effets plus rapides que le transfert intermoléculaire. Mais, si après ces premières renormalisations, l'intégrale de transfert est comprise entre 50 meV et 100 meV, alors les phénomènes tels que les librations sont plus lents. En effet, si nous considérons comme Hannewald *et al.*³⁵ les phonons de basse énergie ayant la constante de couplage la plus élevée, nous en trouvons trois dont l'énergie est comprise entre 5 et 20 meV environ pour les différents acènes. Ainsi, à température ordinaire, les défauts à la périodicité d'origine thermique vont apparaître comme statiques à la charge.

Ce désordre statique à l'échelle de temps τ_J ne peut plus être traité comme le précédent grâce à une moyenne. Quand le désordre dynamique est suffisamment rapide, nous avons admis, en première approximation, que la charge voit un système qui, en moyenne, est ordonné, mais dont les paramètres de transport sont perturbés. Dans le cas d'un désordre statique, on ne peut plus moyenner et au contraire, du fait des potentialités ondulatoires du porteur de charge, ce type de désordre peut fortement perturber l'état du porteur. En effet, en présence de défauts à la périodicité du cristal, des effets interférentiels apparaissent qui peuvent conduire à la localisation de certains états dans la bande (cf. chapitre 6). Or, le caractère localisé ou étendu des états accessibles aux porteurs de charge va être déterminant pour comprendre le mécanisme de transport à l'œuvre dans le pentacène.

3.5 Conclusion

En résumé, si l'on reprend les effets « rapides » à l'échelle de τ_J , on doit tenir compte principalement :

- de la polarisation électronique, effet le plus rapide, et
- des phonons intramoléculaires de 1360 cm^{-1} .

La charge est habillée par ces deux effets et traîne dans son déplacement un nuage dont l'effet principal est de renormaliser l'intégrale de transfert nue J .

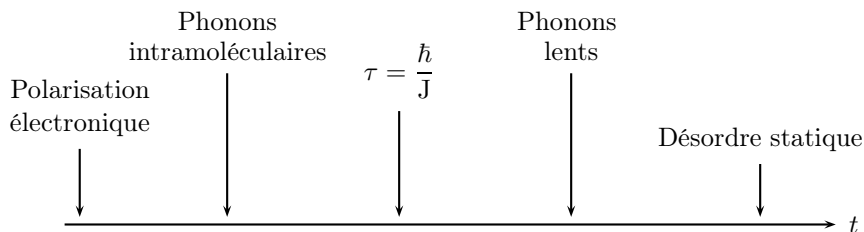


Figure 14 Figure récapitulative des effets en fonction des échelles de temps

Quant aux effets lents, ils sont principalement dus aux phonons de basse énergie, tels que les librations, et doivent être traités différemment. Et nous allons voir dans le chapitre suivant, concernant l'étude quantitative du polaron coulombien, que bien qu'un simple désordre de quelques degrés dans l'orientation des molécules semble bien faible, il va être amené à jouer un rôle de premier plan.

³⁵HANNEWALD *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075211.

Chapitre 4

Une charge habillée de polarisation

Dans le chapitre 3, nous avons recensé les effets qui participent à la construction de l'état fondamental d'une charge supplémentaire créée dans un cristal d'acène.

Dans le présent chapitre, nous nous concentrons sur le premier de ces effets, la polarisation électronique, que nous étudions cette fois de manière quantitative : il s'agit de calculer le nuage de dipôles qui entoure la charge.

De plus, nous considérons à nouveau les phonons lents aperçus dans le chapitre précédent pour voir comment la polarisation électronique peut jouer à ces libérations un rôle que l'on ne peut négliger.

Enfin, partant d'un problème à n corps, cette étude va nous permettre d'obtenir un modèle à un seul électron décrivant la charge habillée de son nuage de polarisation dans les acènes, modèle qui nous sera précieux à l'heure d'envisager le transport dans le pentacène. Les calculs du nuage de polarisation vont nous permettre de préciser les paramètres du modèle. En fin de chapitre, nous étudions les corrélations entre ces paramètres, qui peuvent jouer un rôle déterminant dans les phénomènes de localisation et de transport.

4.1 Modélisation du système

4.1.1 Hamiltonien du système charge + nuage de dipôles

À la suite de Bussac¹ *et al.*, nous avons choisi comme point de départ de notre modélisation l'hamiltonien 4.1. C'est un hamiltonien de liaisons fortes, exprimé en seconde quantification et dans l'approximation dipolaire. Il est inspiré des travaux de Čapěk², qui décrit l'interaction d'un porteur de charge avec un nuage quantique d'excitons de Frenkel d'énergie ϵ .

Étant donné que la polarisation électronique est un phénomène rapide par rapport à l'intégrale de transfert, elle l'est *a fortiori* par rapport aux libérations. C'est pourquoi les molécules sont considérées comme immobiles dans ce modèle.

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_n \hat{\mathbf{a}}_n^+ \hat{\mathbf{a}}_n \left\{ \sum_{\ell \neq n} \sum_{i=1}^3 \left[\epsilon (\hat{\mathbf{b}}_\ell^+ \hat{\mathbf{b}}_\ell)_i - \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\mu_\ell)_i (\vec{r}_\ell - \vec{r}_n) \cdot \vec{e}_\ell^i (\hat{\mathbf{b}}_\ell^+ + \hat{\mathbf{b}}_\ell)_i}{|\vec{r}_\ell - \vec{r}_n|} \right] \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{\ell \neq m} \sum_m \sum_{i,j=1}^3 (W_{\ell,m})_{i,j} (\hat{\mathbf{b}}_\ell^+ + \hat{\mathbf{b}}_\ell)_i (\hat{\mathbf{b}}_m^+ + \hat{\mathbf{b}}_m)_j \right\} - \sum_n \sum_h J_{n,n+h} \hat{\mathbf{a}}_{n+h}^+ \hat{\mathbf{a}}_n \quad (4.1)$$

¹ BUSSAC, PICON et ZUPPIROLI Europhysics Letters 66 (2004) n° 3.

² ČAPĚK Czech J. Phys. B28 (1978) p. 773.

Les opérateurs $\hat{\mathbf{a}}$ et $\hat{\mathbf{a}}^+$ correspondent à la charge et les opérateurs $\hat{\mathbf{b}}$ et $\hat{\mathbf{b}}^+$ aux dipôles. Plus précisément, l'opérateur $\hat{\mathbf{a}}_n^+$ fait apparaître une charge sur le site moléculaire n , alors que $\hat{\mathbf{a}}_n$ la fait disparaître. Ainsi, l'opérateur $\hat{\mathbf{a}}_n^+ \hat{\mathbf{a}}_m$ transfère la charge du site m au site n . En seconde quantification, $\hat{\mathbf{b}}^+ + \hat{\mathbf{b}}$ représente l'opérateur position. Ainsi, $(\mu_\ell)_i \vec{e}_\ell^i (\hat{\mathbf{b}}_\ell^+ + \hat{\mathbf{b}}_\ell)_i$ représente la composante i du dipôle sur la molécule d'indice ℓ . À partir de là, on reconnaît à travers le second terme de l'hamiltonien

$$\sum_n \hat{\mathbf{a}}_n^+ \hat{\mathbf{a}}_n \sum_{\ell \neq n} \sum_{i=1}^3 -\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{(\mu_\ell)_i (\vec{r}_\ell - \vec{r}_n) \cdot \vec{e}_\ell^i (\hat{\mathbf{b}}_\ell^+ + \hat{\mathbf{b}}_\ell)_i}{|\vec{r}_\ell - \vec{r}_n|^3}$$

l'énergie d'interaction classique entre une charge et le dipôle ℓ , et dans le troisième terme

$$-\frac{1}{2} \sum_n \hat{\mathbf{a}}_n^+ \hat{\mathbf{a}}_n \sum_{\ell \neq m} \sum_m \sum_{i,j=1}^3 (W_{\ell,m})_{i,j} (\hat{\mathbf{b}}_\ell^+ + \hat{\mathbf{b}}_\ell)_i (\hat{\mathbf{b}}_m^+ + \hat{\mathbf{b}}_m)_j$$

l'énergie d'interaction entre le dipôle en ℓ et le dipôle en m . Les premier et dernier termes

$$\sum_n \hat{\mathbf{a}}_n^+ \hat{\mathbf{a}}_n - \sum_n \sum_h J_{n,n+h} \hat{\mathbf{a}}_{n+h}^+ \hat{\mathbf{a}}_n$$

constituent l'hamiltonien de liaisons fortes en seconde quantification.

4.1.2 État fondamental

Pour approximer l'état fondamental $|\psi\rangle$ de l'hamiltonien qui décrit la charge, nous utilisons le principe variationnel appliqué à une famille de fonctions d'essai, comme dans la méthode de Lang-Firsov. Nous recherchons $|\psi\rangle$ dans l'espace de Hilbert engendré par les produits tensoriels $|n\rangle \otimes |\chi(n)\rangle$ qui représentent une charge habillée de polarisation.

$$|\psi\rangle = \sum_n u_n |n\rangle \otimes |\chi(n)\rangle$$

$|n\rangle$ représente l'état de la charge localisée sur le site moléculaire n et $|\chi(n)\rangle$ l'état du nuage de polarisation correspondant à une charge localisée sur le site n . Plus précisément, on pose

$$|\chi(n)\rangle = \otimes_\ell \hat{\mathbf{U}}_\ell(n) |0_\ell\rangle$$

avec
$$\hat{\mathbf{U}}_\ell(n) = \exp \left[\sum_{i=1}^3 \left(X_{\ell,i}^*(n) \hat{\mathbf{b}}_{\ell_i} - X_{\ell,i}(n) \hat{\mathbf{b}}_{\ell_i}^+ \right) \right]$$

où $X_{\ell,i}$ correspond à la i -ème composante du champ électrique adimensionné sur la molécule ℓ . Ainsi défini, l'état $|\psi\rangle$ qui se rapproche le plus de l'état fondamental est celui qui minimise l'énergie moyenne $\langle \psi | \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle$. En effet, on peut montrer que c'est l'état fondamental qui correspond au minimum absolu de celle-ci. Nous utilisons donc une méthode variationnelle sur l'ensemble des états habillés. La minimisation permet de déterminer les valeurs des coefficients $X_{\ell,i}(n)$ de l'état fondamental³. Nous trouvons, au final, que les dipôles solutions vérifient simplement les lois de l'électrostatique classique. Ainsi, si l'on réécrit l'énergie de polarisation $\mathcal{E}_p(n)$ pour un porteur de charge sur le site n , on trouve

$$\mathcal{E}_p(n) = \sum_{\ell \neq n} \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^3 \mu_{\ell_i} \frac{(\mathbf{r}_\ell - \mathbf{r}_n) \cdot \mathbf{e}_\ell^i}{|\mathbf{r}_\ell - \mathbf{r}_n|^3} X_{\ell,i}(n) \quad (4.2)$$

Et l'énergie totale \mathcal{E} devient

$$\mathcal{E} = \sum_n \mathcal{E}_p(n) |u_n|^2 - \sum_{n,n+h} J_{n,n+h} e^{-S_0(h)} u_{n+h}^* u_n \quad (4.3)$$

avec

³ BUSSAC, PICON et ZUPPIROLI Europhysics Letters 66 (2004) n° 3.

$$S_0(h) = \frac{1}{2} \sum_{\ell} \sum_{i=1}^3 (X_{\ell,i}(n) - X_{\ell,i}^*(n+h))^2 \quad (4.4)$$

Dans le cas d'un désordre faible, la formule 4.4 se simplifie en une fonction linéaire des énergies de polarisation des sites n et $n+h$.

$$S_0(h) \simeq \frac{\mathcal{E}_p(0) + \mathcal{E}_p(h)}{\bar{\delta}} \quad (4.5)$$

Au final, nous obtenons un hamiltonien effectif où apparaît uniquement le porteur de charge et pour lequel l'influence du nuage de polarisation est contenue dans les énergies propres $\mathcal{E}_p(n)$ et dans les intégrales de transfert effectives $\tilde{J}_{n,n+h}$, à travers le terme $S_0(h)$.

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_n \mathcal{E}_p(n) |n\rangle\langle n| - \sum_{n,m} \tilde{J}_{n,m} |n\rangle\langle m| \quad (4.6)$$

avec

$$\tilde{J}_{n,n+h} = J_{n,n+h} e^{-S_0(h)} \quad (4.7)$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'effet de la polarisation électronique, phénomène rapide par rapport à τ_J , consiste en une renormalisation de l'intégrale de transfert nue J en une intégrale de transfert effective. Cet effet n'apparaît que pour les effets rapides devant τ_J et c'est un formalisme proche qui conduit Houili *et al.*⁴, Kenkre *et al.* et Bobbert *et al.*^{5,6} (comme nous le verrons dans le chapitre suivant), à estimer que le couplage entre électrons et phonons renormalise aussi l'intégrale de transfert.

Nous voulons maintenant être en mesure de calculer précisément le nuage de polarisation autour d'une charge dans un cristal d'acène, pour déterminer les caractéristiques de la charge habillée.

4.1.3 Amplification du désordre, fluctuations de polarisation

Il existe une autre motivation importante du calcul du nuage de polarisation. En effet, lorsque nous avons considéré, dans le chapitre précédent, les différents phénomènes se couplant à la charge, nous avons mentionné les effets lents par rapport au temps τ_J tels que les librations. À température ordinaire, une molécule de pentacène présente une désorientation par rapport au cristal parfait de l'ordre de 4 degrés par degré de liberté⁷. Ce faible désordre peut déjà avoir une influence non négligeable par lui-même⁸. Mais, en présence du nuage de polarisation, un autre effet prend place. Dans notre modèle effectif, nous venons de voir que tout se passe comme si la charge était seule, soumise à un hamiltonien effectif des liaisons fortes défini par l'équation 4.6. Mais les paramètres de cet hamiltonien dépendent de la configuration des molécules entourant la charge ; nous avons vu dans le tableau 1, dans le paragraphe 2.2, que les acènes ont une polarisabilité fortement anisotrope. Ainsi, lorsque l'orientation des molécules autour de la charge est modifiée, l'énergie de polarisation et les intégrales de transfert le sont aussi. Reste à savoir dans quelle mesure. Nous allons montrer que le polaron coulombien agit en fait comme un levier pour le désordre thermique : un désordre de l'ordre de $k_B T$ donne naissance à un désordre énergétique diagonal et non diagonal substantiel, dont on étudiera les effets dans le chapitre 6.

Passons maintenant au calcul effectif du nuage de polarisation entourant la charge.

⁴ HOULI *et al.* J. Appl. Phys 100 (2006) n° 023702.

⁵ HANNEWALD *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075211.

⁶ KENKRE *et al.* Phys. Rev. Lett. 62 (1989) n° 10.

⁷ CRUICKSHANK Review of modern physics 30 (1958) n° 1.

⁸ TROISI et ORLANDI Phys. Rev. Lett. 96 (2006) n° 086601.

4.2 Méthodes de calcul et littérature

Le modèle quantique présenté précédemment conduit à un nuage de polarisation entourant la charge, qui vérifie les équations de l'électrostatique classique. La résolution d'un tel problème a déjà été étudiée, justement pour les acènes, par Silinsh *et al.*⁹. Pour notre étude, il s'agissait donc, en principe, de retrouver les résultats de la littérature et d'étendre les calculs au cas du pentacène, grâce aux paramètres de la littérature donnés dans le chapitre 2.

4.2.1 Difficultés de la méthode numérique

En réalité, un calcul direct, même s'il mène parfois à des valeurs raisonnables de l'énergie de polarisation \mathcal{E}_p , peut conduire à des nuages de polarisation comme celui qui est représenté sur la figure 15, voire 16. Il s'agit en fait d'instabilités numériques typiques pour des systèmes coulombiens avec des interactions à relativement grande portée.

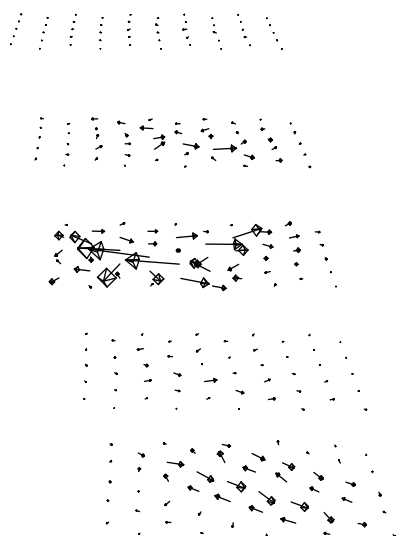


Figure 15 Nuage de polarisation. La charge électrique se trouve au cœur du feuillet central de Pc. Sur chaque molécule d'acène autour de la charge, on a représenté le dipôle issu du calcul autocohérent. On voit apparaître sur la couche inférieure un arrangement de dipôles qui semble sans rapport avec le champ dû à la charge.

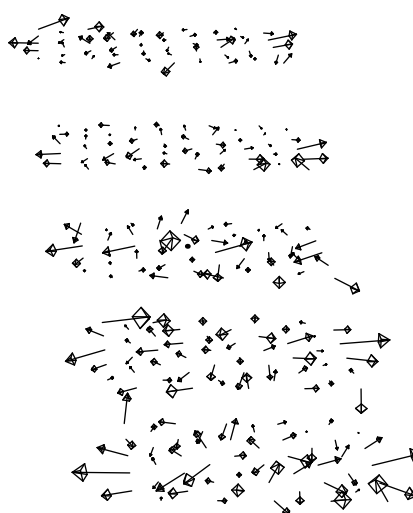


Figure 16 Un autre tirage du désordre conduit ici à un nuage de polarisation où toute organisation cohérente semble perdue.

Alors que c'est la charge électrique qui est à l'origine de la polarisation, on voit que des dipôles importants apparaissent loin de la charge. Sur la figure 15, ils sont d'ailleurs organisés selon un arrangement tête-bêche typique d'une assemblée de dipôles permanents. Tout se passe comme si les dipôles, une fois créés, s'affranchissaient de leur source.

De plus, il est apparu que la configuration des dipôles est très sensible au désordre. En effet, nous avons effectué des calculs en modifiant légèrement l'orientation des molécules autour de la charge, comme pour simuler le désordre dû à une température ordinaire, et il se trouve que les valeurs de S_0 obtenues varient d'un facteur plus grand que 1000 pour différents tirages du désordre. Il s'agit là encore d'un artefact de calcul, bien entendu.

C'est peut-être la raison pour laquelle Silinsh *et al.*¹⁰, mais aussi des auteurs d'études récentes comme Soos *et al.*¹¹, ont renoncé à calculer les résultats pour le pentacène avec cette méthode qu'ils avaient pourtant appliquée aux autres acènes.

⁹ SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals, their electronic states p. 72.

4.2.2 Pour retrouver des résultats physiques

À première vue, il semble que l'emballlement des dipôles est simplement le signe que l'on sort du régime linéaire de la polarisabilité. Le paragraphe 4.3.3 sera consacré à des modèles non-linéaires que nous avons utilisés. Mais avant cela, nous reprenons en détail les hypothèses de nos calculs. Enfin, nous montrerons que la vraie solution du problème passe par une renormalisation du tenseur de polarisabilité moléculaire, renormalisation que nous justifierons.

4.3 Hypothèses

La modélisation d'un système tel qu'un cristal moléculaire d'acène comportant plusieurs milliers de molécules, en vue d'étudier ses propriétés électroniques, implique inévitablement de nombreuses approximations. En effet, la molécule d'anthracène possède à elle seule 14 électrons dans son système π .

Si l'on envisage une étude poussée, les derniers développements de la chimie quantique ne permettraient pas de dépasser l'étude de quelques molécules et ce qui pourra être fait le sera au prix d'énormes moyens.

Nous adoptons ici la démarche inverse, comme nous y invite le modèle hamiltonien 4.1, en simplifiant au maximum le système, quitte à faire des approximations importantes mais en restant toujours attentifs au contenu physique de notre modélisation et des résultats qui en découlent.

Voyons maintenant les différentes hypothèses effectuées dans notre calcul pour caractériser le nuage de polarisation entourant une charge électrique.

4.3.1 Développement dipolaire

Dans un cristal moléculaire, les molécules sont assimilées à des répartitions de charges globalement neutres. L'existence d'une énergie de polarisation non nulle implique que les molécules du cristal sont sensibles au champ électrique, comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent. Si une charge se trouve localisée sur une molécule de pentacène, les molécules i voisines vont acquérir un moment dipolaire \vec{d}_i sous l'effet du champ électrique de la charge.

Plus précisément, la densité de charge des molécules voisines va être modifiée. La modélisation la plus aboutie serait de considérer chaque molécule comme une répartition de charge continue dans l'espace. Cette densité peut être approchée par un développement multipolaire discret. En première approximation, nous nous limiterons à un développement à l'ordre le plus bas : la répartition de charge est assimilée à un dipôle, couple de charges ponctuelles $-q$ et $+q$ à une distance ℓ l'une de l'autre.

4.3.2 Approximation dipolaire

En réalité, nous allons faire un pas de plus en ajoutant l'*approximation dipolaire*. Si la distance entre les deux charges est négligeable devant toutes les autres longueurs du système, alors les grandeurs telles que le champ électrique rayonné par le dipôle ou l'énergie d'interaction de ce dipôle avec un champ électrique extérieur ne dépendent plus de q et $\vec{\ell}$, mais seulement du *moment dipolaire* $\vec{d} = q \vec{\ell}$.

Si on note \vec{r}_+ le vecteur position de la charge positive, \vec{r}_- celui de la charge négative, $\vec{r} = (\vec{r}_+ + \vec{r}_-)/2$ et $d\vec{r} = (\vec{r}_+ - \vec{r}_-)/2$, alors le champ électrique créé par le dipôle en un point M est égal à

¹⁰SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals, their electronic states p. 74.

¹¹TSIPER et SOOS arXiv.org cond-mat (2003) n° 0303556.

$$\vec{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\vec{r}_+}{r_+^3} - \frac{\vec{r}_-}{r_-^3} \right)$$

en notant r , r_+ et r_- les normes respectives des vecteurs \vec{r} , \vec{r}_+ et \vec{r}_- .

Or, un développement au premier ordre en $d\vec{r}$ de r_+^{-3} conduit à

$$\begin{aligned} r_+^{-3} &= \left(\sqrt{r^2 + 2(d\vec{r} \cdot \vec{r})} \right)^{-3} \\ &= \frac{1 - 3(\vec{r} \cdot d\vec{r})/r^2}{r^3} \end{aligned}$$

Donc

$$\frac{\vec{r}_+}{r_+^3} = \frac{1 - 3(\vec{r} \cdot d\vec{r})/r^2}{r^3} (\vec{r} + d\vec{r})$$

Finalement, le champ électrique créé en \vec{r} par un dipôle placé à l'origine vaut

$$\vec{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left(2d\vec{r} - \frac{6(\vec{r} \cdot d\vec{r})\vec{r}}{r^2} \right)$$

Or, $\vec{d} = 2q d\vec{r}$, donc on obtient pour finir

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left(\vec{d} - \frac{3(\vec{d} \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^2} \right) \quad (4.8)$$

On retrouve la formule classique du champ dipolaire. De même, l'énergie potentielle d'interaction \mathcal{E}_i d'un dipôle dans un champ électrique \vec{E} vaut

$$\mathcal{E}_i = q(V_+ - V_-) = -q \int_{\vec{r}_-}^{\vec{r}_+} -\text{grad} V \cdot d\vec{r}$$

Et comme $\vec{r}_+ - \vec{r}_- = 2d\vec{r}$, on retrouve la formule suivante, classique elle aussi.

L'énergie d'un dipôle dans un champ électrique extérieur vaut

$$\mathcal{E}_i = -2q d\vec{r} \cdot \vec{E} = -\vec{d} \cdot \vec{E}$$

Validité de l'hypothèse

Cette hypothèse peut, à première vue, sembler osée. En effet, l'empilement du cristal de pentacène, tel qu'il est représenté sur la figure 17, correspond à une distance entre deux feuillets de $13,6\text{\AA}$, alors que la taille de la molécule de pentacène est de l'ordre de 10\AA ; les molécules voisines entre deux feuillets ne sont donc distantes que de 4\AA . De plus, dans un même feuillet, la distance entre deux molécules plus proches voisines n'est que de 5\AA , autrement dit, à peine la moitié de la taille de la molécule. Si l'on considère que la charge se répartit raisonnablement sur la moitié de la molécule en moyenne, alors on peut penser que l'hypothèse de l'approximation dipolaire n'est pas véritablement justifiée.

Dans ce cas, nous devons reconsidérer le dipôle avec ses deux paramètres q et $\vec{\ell}$, ce qui rajoute n inconnues dans notre système. Il faut alors, par exemple, imposer la valeur de la charge q ou celle de la distance ℓ entre les deux charges ponctuelles.

Nous avons effectué les calculs en fixant q et en laissant libre la longueur ℓ , et vice versa, pour tester l'approximation dipolaire. Comme nous le verrons dans le paragraphe 4.4.6, lorsque ℓ tend vers 0 ou q vers l'infini, on retrouve exactement les résultats de l'approximation dipolaire. Si au

contraire, nous faisons croître ℓ ou décroître q , alors, au fur et à mesure, l'énergie de polarisation augmente.

Jusqu'où pouvons-nous aller tout en gardant un sens physique ? Si nous considérons la situation la plus simple où l'on fixe ℓ , nous ne pouvons guère aller au-delà de l'angström. En effet, au-delà, comme les molécules ne sont distantes que de 5 angströms, on autoriserait les charges de deux molécules voisines à être très proches l'une de l'autre.

Nous montrons dans le paragraphe 4.4.6 que, dans ce cas, l'approximation dipolaire est une bonne approximation malgré les apparences. D'ailleurs, en règle générale, nous l'avons utilisée pour nos calculs, en gardant le second modèle comme outil de vérification.

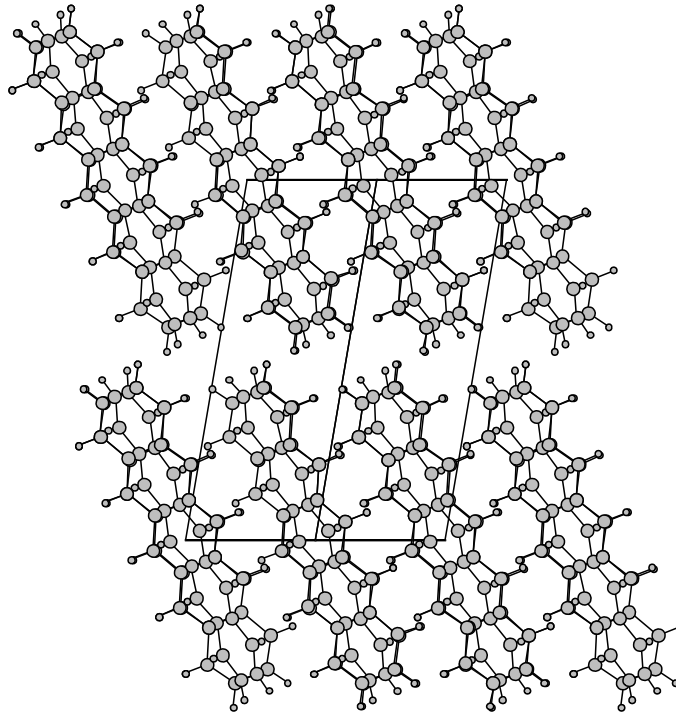


Figure 17

4.3.3 Fonction de réponse

Notre nuage de polarisation est maintenant un réseau de moments dipolaires ponctuels dont nous supposons connaître l'organisation spatiale. Reste à savoir de quels moments dipolaires il s'agit. Plus précisément, lorsque l'on soumet une molécule polarisable à un champ électrique, quel moment dipolaire acquiert-elle ?

La fonction de réponse f qui est liée à la structure de la molécule

$$\vec{d} = f(\vec{E})$$

a vraisemblablement une allure qui rappelle celle qui est représentée sur la figure 18. À champ nul, le moment dipolaire doit être nul. De plus, on s'attend à une variation monotone et, à champ élevé, à un phénomène de saturation, car la charge doit rester confinée sur la molécule. Enfin, à champ faible, on peut toujours linéariser la fonction de réponse.

Nous avons utilisé deux modèles : un modèle linéaire valable à champ faible et un modèle non linéaire, analytique lui aussi, exigé par l'insuffisance apparente du premier.

Modèle linéaire

En supposant que les champs électriques dus à la charge sur les différentes molécules sont suffisamment faibles, nous pouvons légitimement linéariser la fonction \vec{f} en

$$\vec{d} = \alpha \vec{E}$$

où α est le tenseur de polarisabilité de la molécule considérée.

Il est utile de remarquer dès à présent le lien entre la fonction de réponse dipolaire et l'énergie propre des dipôles. Mettons-le en évidence dans le cas linéaire précédent. Poser une fonction de réponse linéaire équivaut à choisir une énergie propre des dipôles de forme quadratique. En effet, l'énergie potentielle totale \mathcal{E} d'un dipôle \vec{d} en présence d'un champ électrique \vec{E} , quelle que soit sa source, est

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \alpha^{-1} \vec{d} \cdot \vec{d} - \vec{d} \cdot \vec{E}$$

avec α la matrice polarisabilité de la molécule. Le premier terme de l'équation ci-dessus est l'énergie propre du dipôle. Cette dernière représente l'énergie qu'il faut fournir à la molécule pour séparer les charges. Elle est quadratique et \mathcal{E} est donc formellement identique à l'énergie potentielle totale d'un oscillateur harmonique. Nous nous attendons donc à une fonction de réponse f linéaire. En effet, d'après le principe variationnel, le dipôle \vec{d} doit minimiser l'énergie potentielle totale.

Ainsi,
$$\vec{\nabla}_d \mathcal{E} = \alpha^{-1} \vec{d} - \vec{E} = \vec{0}$$

Finalement,

$$\vec{d} = \alpha \vec{E} \tag{4.9}$$

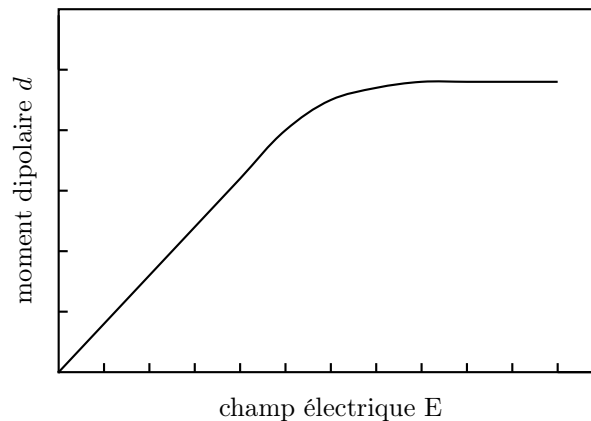


Figure 18

Modèle non-linéaire

Hyperpolarisabilité Nous avons vu que le modèle linéaire consiste à assimiler la fonction de réponse f à son développement au premier ordre. La première idée qui vient à l'esprit est donc de pousser plus loin le développement en tenant compte des termes suivants, que l'on nomme *hyperpolarisabilité*. Toutefois, même s'il ne s'agit que de développer à un ordre de plus, nous perdons du même coup les deux propriétés très avantageuses de linéarité et surtout d'analyticité.

Ainsi, sans cette dernière nous n'avons plus de formule explicite du moment dipolaire en fonction du champ électrique. Le principe variationnel qui nous a donné ci-dessus une solution explicite, nous conduit, dans le cas de l'hyperpolarisabilité, à un polynôme qu'il faudrait résoudre numériquement à chaque étape de calcul.

De plus, nous avons effectué quelques calculs préliminaires sous Mathematica, où nous

avons considéré l'interaction de 2 dipôles en présence d'un champ électrique. Nous avons choisi des paramètres crédibles pour décrire notre matériau, puis nous avons regardé si l'énergie d'interaction possédait un minimum. Le résultat a été négatif. Par conséquent, même en tenant compte de l'hyperpolarisabilité, le modèle serait voué à l'échec.

Pour ces raisons, nous avons préféré aller un pas plus loin.

Modèle non-linéaire analytique Pour valider l'hypothèse linéaire et raffiner le modèle précédent, un modèle non linéaire a été développé.

Nous avons remplacé l'énergie quadratique $d^2/2\alpha$ par une énergie à deux paramètres μ et ϵ provenant du modèle quantique 4.1

$$\mathcal{E}_p = \frac{\epsilon}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{d^2}{\mu^2}} \right)$$

La représentation graphique de cette fonction fait apparaître une tangente verticale en $d = \mu$: il faut donc un champ électrique infini pour atteindre cette valeur du moment dipolaire. Ainsi, contrairement au modèle linéaire, le moment dipolaire est ici borné en valeur absolue. Nous pouvons alors, comme précédemment, chercher à déduire la fonction de réponse dipolaire de la forme de l'énergie propre. L'équation obtenue est soluble de manière analytique, ce qui n'est pas la moindre qualité de ce modèle. En effet, dans le cadre de l'approximation dipolaire, l'énergie du système s'écrit

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_{cd} + \mathcal{E}_{dd}$$

où \mathcal{E}_c est l'énergie propre de création des dipôles, \mathcal{E}_{cd} l'énergie d'interaction entre la charge et les dipôles et \mathcal{E}_{dd} l'énergie d'interaction entre dipôles. Plus précisément,

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_c &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 \frac{\epsilon}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{d_{ij}^2}{\mu_j^2}} \right) \\ \mathcal{E}_{cd} &= \sum_{i=1}^N \frac{q \vec{r}_{0i} \cdot \vec{d}_i}{4 \pi \epsilon_0 r_{0i}^3} \\ \mathcal{E}_{dd} &= \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{\vec{d}_i \cdot \vec{d}_j - 3 (\vec{d}_i \cdot \vec{u}_{ij}) (\vec{d}_j \cdot \vec{u}_{ij})}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}^3} \end{aligned}$$

Le principe variationnel implique que

$$\vec{\nabla}_d \mathcal{E} = \vec{0}$$

Donc, pour toute molécule i et pour chaque composante j , nous avons

$$\frac{\epsilon d_{ij}}{2 \mu_j^2 \sqrt{1 - \frac{d_{ij}^2}{\mu_j^2}}} - E_{ij} = 0$$

où E_{ij} est la composante j du champ électrique total sur la molécule i . On note que, d'après l'équation précédente, d_{ij} est du même signe que E_{ij} . La résolution de cette équation donne alors

$$d_{ij}^2 = \frac{4 \mu_j^4 E_{ij}^2}{4 E_{ij}^2 \mu_j^2 + \epsilon^2}$$

Finalement,

$$d_{ij} = \frac{2 \mu_j^2 E_{ij}}{\sqrt{4 E_{ij}^2 \mu_j^2 + \epsilon^2}}$$

La fonction de réponse est égale à

$$\vec{f} = \frac{\mu^2 \vec{E}}{\sqrt{\epsilon^2 + \mu^2 \vec{E}^2}}$$

Nous trouvons qu'à champ électrique élevé, le dipôle tend vers une valeur limite μ . Ce modèle permet donc de réintroduire une saturation telle que celle supposée sur la figure 18. De plus, à champ faible, un développement limité redonne

$$d_{ij} = \frac{2\mu_j^2}{\epsilon} E_{ij} = \alpha_{jj} E_{ij}$$

c'est-à-dire, par définition de μ_j $\vec{d} = \alpha \vec{E}$

Nous sommes maintenant confrontés à un problème bien posé : une charge crée un champ électrique dans le cristal, champ que nous sommes en mesure de calculer en tout point. Chaque molécule voisine peut se stabiliser en acquérant un moment dipolaire d (développement multipolaire à l'ordre 1) que nous pouvons déterminer connaissant le champ électrique local (fonction de réponse linéaire ou non-linéaire). Connaissant le moment dipolaire sur chaque molécule, nous savons finalement calculer le champ électrique correspondant (approximation dipolaire ou non). Nous obtenons donc un système d'équations couplées qu'il reste à résoudre.

$$\forall i \begin{cases} \vec{d}_i = f(\vec{E}_i) \\ \vec{E}_i = \vec{E}_{0i} + \sum_{j \neq i} \frac{\vec{d}_j - 3(\vec{d}_j \cdot \vec{u}_{ij}) \vec{u}_{ij}}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} \end{cases} \quad (4.10)$$

En réalité, nous effectuons tacitement une hypothèse supplémentaire.

4.3.4 Existence d'un minimum d'énergie

Dans le paragraphe précédent, lorsque nous avons utilisé le principe variationnel pour déduire la fonction de réponse dipolaire de l'énergie propre, nous avons calculé l'extremum de l'énergie en supposant qu'il s'agissait d'un minimum. De la même manière, pour calculer le nuage de polarisation entourant la charge, nous allons supposer l'existence d'un seul minimum d'énergie puis déterminer l'extremum en supposant qu'il se confond avec le minimum. L'étude succincte d'un modèle simplifié nous montre les dangers d'une telle hypothèse.

Modèle à deux dipôles et fonction de réponse linéaire

Pour voir les problèmes qui peuvent se poser, nous considérons tout d'abord un modèle simplifié de deux molécules polarisables selon une seule direction et soumises au champ électrique d'une charge q , comme le montre la figure 19.

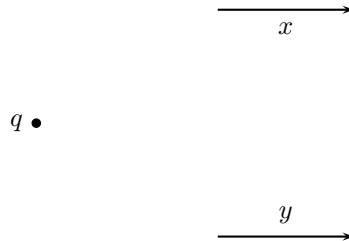


Figure 19

On note x le premier moment dipolaire et y le second. Si l'on suppose que les deux molécules ont la même polarisabilité α , alors leurs énergies propres s'écrivent respectivement $\mathcal{E}_x = x^2/2\alpha$ et $\mathcal{E}_y =$

$y^2/2\alpha$. Dans cette configuration, l'énergie d'interaction entre dipôles s'écrit $\mathcal{E}_i = 2xy/4\pi\epsilon_0 r^3$. L'énergie totale du système \mathcal{E} en l'absence de champ électrique extérieur est alors la forme quadratique

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_y + \mathcal{E}_i = \frac{y^2}{2\alpha} + \frac{x^2}{2\alpha} + \frac{xy}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

que l'on peut représenter sous la forme matricielle Q

$$Q = \begin{pmatrix} \frac{1}{2\alpha} & \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3} \\ \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3} & \frac{1}{2\alpha} \end{pmatrix}$$

Si l'on cherche à diagonaliser la forme quadratique, on trouve l'équation caractéristique

$$\left(\frac{1}{2\alpha} - \lambda\right)^2 - \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3}\right)^2 = 0$$

D'où
$$\lambda = \frac{1}{2\alpha} \pm \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3}$$

- Si $1/2\alpha > |1/8\pi\epsilon_0 r^3|$, la forme quadratique est positive et sa représentation graphique est un parabolôïde de révolution, dont le minimum correspond à $x = y = 0$ (cf. figure 20). Rien de plus normal : à champ électrique extérieur nul, le système a un minimum d'énergie unique atteint pour une valeur nulle de chaque dipôle.

Quel est alors l'effet d'un champ électrique extérieur ? Dans la base propre de Q, que l'on note $\{X, Y\}$, en l'absence de charge, on a

$$Q = \begin{pmatrix} \frac{1}{2\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2\alpha} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3} \end{pmatrix}$$

L'énergie totale s'écrit donc

$$\mathcal{E} = \left(\frac{1}{2\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3}\right) X^2 + \left(\frac{1}{2\alpha} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3}\right) Y^2$$

Si l'on ajoute la charge, le champ électrique introduit deux termes C et D dans l'expression précédente, qui devient

$$\mathcal{E} = \left(\frac{1}{2\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3}\right) X^2 + \left(\frac{1}{2\alpha} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3}\right) Y^2 + CX + DY$$

avec C et D ne dépendant que du champ dû à la charge. En réécrivant l'énergie \mathcal{E} sous sa forme canonique, on obtient

$$\mathcal{E} = \left(\frac{1}{2\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3}\right) \left(X - \frac{C}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2\alpha} - \frac{1}{8\pi\epsilon_0 r^3}\right) \left(Y - \frac{D}{2}\right)^2 - C^2/4 - D^2/4$$

L'énergie est donc minimale en $(X, Y) = (C/2, D/2)$ et vaut $-C^2/4 - D^2/4$. Graphiquement, dans l'espace (X, Y, \mathcal{E}) , le champ électrique a simplement translaté le parabolôïde d'un vecteur $(C/2, D/2, -C^2/4 - D^2/4)$.

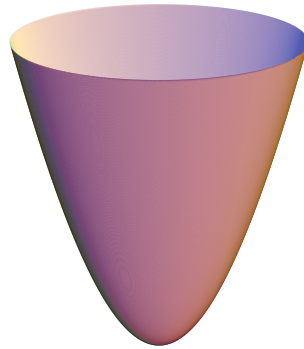


Figure 20 Allure de l'énergie d'un système de deux dipôles en interaction, en fonction de la valeur des deux moments dipolaires. En l'absence de charge, le minimum d'énergie a lieu pour deux moments identiquement nuls.

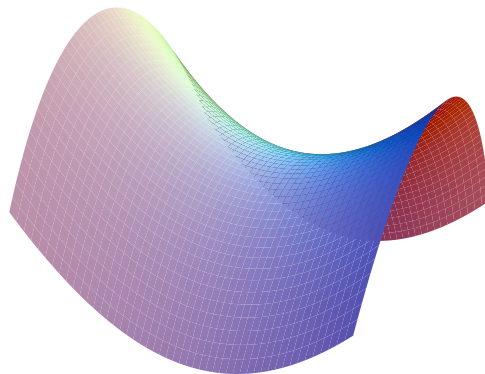


Figure 21 Dans le cas où les deux valeurs propres de la forme quadratique énergie sont de signes contraires, cette dernière n'a plus de minimum. L'application stricte du principe variationnel donne lieu à l'apparition de dipôles infinis.

- Si, au contraire, $1/2\alpha > |1/8\pi\epsilon_0 r^3|$, alors la surface d'énergie n'est plus un parabolôide de révolution, mais une selle de cheval, représentée sur la figure 21 et l'énergie du système ne présente plus de minimum. En effet, dans ce cas, dans la base propre de la forme quadratique, l'une des paraboles qui engendrent la surface est orientée vers le bas.

Or, si la distance r entre les moments dipolaires tend vers 0, ou si α croît vers de grandes valeurs, la condition précédente est automatiquement vérifiée. L'interaction entre dipôles est alors prépondérante devant le coût de création que représente l'énergie propre. Dans un système physique vérifiant un tel modèle, il y aurait donc apparition spontanée de dipôles non permanents lorsque le système relaxe vers le minimum d'énergie.

Dans le cas ci-dessus, les dipôles spontanés seraient infinis car on s'est volontairement placé dans un modèle linéaire où l'énergie en selle de cheval ne présente pas de minimum d'énergie. Toutefois, avec une énergie propre plus réaliste, comme celle que nous avons vue au paragraphe 4.3.3, on aurait plutôt un profil énergétique dirigé vers le bas comme celui représenté sur la figure 22.

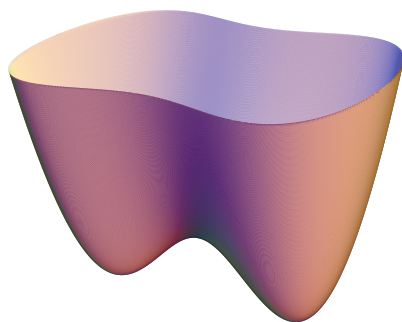


Figure 22 Dans le cas où la fonction de réponse est bornée, l'énergie possède plusieurs minima non nuls, même en l'absence de champ électrique extérieur.

Dans notre étude des acènes, nous devons clairement nous placer dans la première situation : en effet, aucune preuve expérimentale n'a jamais mis en évidence des dipôles spontanés dans ces matériaux.

Minimum d'énergie et acènes

Revenons maintenant au problème initial et considérons N molécules d'acène notées i et ayant un moment dipolaire $\vec{d}_i = d_{ij} \mathbf{j} \in [1,3]$. Comme dans le modèle précédent, on peut par la pensée tout au moins, représenter géométriquement l'énergie du système (en présence ou non d'un champ électrique extérieur), en fonction des valeurs de d_{ij} . On obtient alors une hypersurface énergie dans un espace vectoriel à $3N + 1$ dimensions. La question est alors de savoir si cette surface a un minimum.

Fonction de réponse linéaire Dans le cas où f est la matrice polarisabilité, le problème est une simple généralisation du précédent. L'énergie est toujours une forme quadratique. Si ses valeurs propres sont positives, l'hypersurface est un hyperparaboloïde présentant, en l'absence de champ électrique extérieur, un minimum égal à zéro pour un nuage de polarisation nul. S'il existe des valeurs propres négatives, alors c'est une hyperselle de cheval avec le même extremum.

En présence d'un champ électrique extérieur, l'effet de celui-ci est, comme précédemment, de translater la forme quadratique. Le minimum aura donc lieu pour un nuage de polarisation non trivialement nul et sera strictement négatif. En effet, la valeur de la forme quadratique à l'origine reste égale à zéro. Par conséquent, si le minimum est différent, il ne peut être qu'inférieur.

Fonction de réponse non linéaire Dans le cas où la fonction de réponse est non-linéaire, il est possible que l'hypersurface présente plusieurs extrema. Toutefois, avec la fonction f choisie en 4.3.3, un de ces extrema est précisément celui que nous avons trouvé dans le problème linéaire. En effet, comme f tend vers α au voisinage de l'origine, l'hyperparaboloïde (ou l'hyperselle de cheval) va être osculateur à l'hypersurface non-linéaire. Or, c'est ce seul point qui nous intéresse. Nous avons construit une fonction de réponse non-linéaire par crainte que la simple polarisabilité linéaire ne soit pas assez coercitive et laisse croître les moments dipolaires plus que ne l'autoriserait un système qui sature comme une molécule. L'objectif étant de se rapprocher de zéro, les autres extrema ne nous intéressent pas. D'ailleurs, si l'extremum à l'origine est vraiment un minimum, on peut montrer que c'est le seul. Ainsi, le problème de l'unicité ne se pose que dans la situation non-physique où il n'y a pas de minimum à l'origine.

Dans ce cas, comme on le voit sur la figure 22, on obtient des minima de l'énergie de polarisation pour un nuage de polarisation différent de zéro, même en l'absence de champ électrique source. Nous avons vérifié ce point numériquement, à l'aide d'un calcul auto-cohérent, dans lequel nous sommes partis d'une distribution de dipôles différents de zéro, mais sans champ électrique. Nous avons obtenu une énergie de polarisation strictement négative.

Ainsi, d'après ce qui précède, pour vérifier l'existence d'un minimum d'énergie, il suffit de traiter le cas d'un système sans champ électrique extérieur avec une polarisabilité linéaire. Il s'agit de diagonaliser la forme quadratique et de vérifier le signe de ses valeurs propres. C'est ce que nous avons fait par une méthode numérique, décrite au paragraphe 4.4.4, pour les quatre premiers acènes, en considérant des systèmes contenant plusieurs milliers de molécules. Les paramètres tels que la polarisabilité et les grandeurs cristallographiques sont ceux de la littérature expérimentale présentés dans le chapitre 2.

Résultats Nous avons montré (cf. 4.4.6) que même pour le naphthalène ou l'anthracène, il existe quelques valeurs propres négatives. Pour le pentacène et le tétracène, un quart des valeurs propres au moins le sont. Ainsi, notre modèle fondé sur les lois élémentaires de l'électrostatique et sur les paramètres de la littérature ne possède pas de minimum d'énergie dans le cas général.

Nous avons pris conscience de ce problème en faisant des calculs d'énergie de polarisation sur de systèmes désordonnés. En effet, des petites variations dues au désordre entraînaient de grandes variations de l'énergie de polarisation et surtout de S_0 (cf. équation 4.4) sans mesure avec la perturbation initiale. En jouant sur une composante de la polarisabilité au lieu du désordre d'orientation, nous avons réussi à encadrer par dichotomie la valeur de la polarisabilité qui lorsque l'on s'en approche permet de faire croître S_0 ainsi que l'énergie de polarisation à des valeurs aussi élevés qu'on le veut.

En réalité, dans ce cas, l'une des valeurs propres de l'énergie devait être proche de 0. Ainsi, la parabole correspondante est presque plate et on peut montrer que dans ce cas, un petit champ électrique suffit à fortement déplacer le minimum d'énergie dans sa direction entraînant l'apparition de moments dipolaires très importants. Ceux-ci peuvent alors réorganiser le nuage de polarisation dans leur voisinage indépendamment de la charge pourtant source du champ électrique. On observe alors des cartes de dipôles comme celle représentée sur la figure 16.

Conséquence Les acènes, et plus particulièrement le tétracène et le pentacène, associent donc une très grande polarisabilité à un empilement très compact, ce qui peut rendre le système instable. Or, nulle part dans la littérature n'est mentionnée une quelconque polarisation spontanée et non permanente des acènes. Il est donc probable que nos paramètres ont été légèrement mal estimés et que, bien que sans conséquence dans toute autre situation, dans un système extrême comme le nôtre, cela rende les résultats totalement non pertinents. Nous devons donc revoir nos paramètres. La structure géométrique des acènes étant bien établie (cf. paragraphe 2.4), reste à considérer la polarisabilité.

Renormalisation de la polarisabilité Plusieurs raisons concourent probablement à l'inadéquation des valeurs de la polarisabilité avec nos calculs. En premier lieu, une molécule ne se comporte pas de la même manière lorsqu'elle est seule et lorsqu'elle est dans un cristal, entourée de voisines très proches. Or, les valeurs de α expérimentales sont déterminées à partir de la phase gazeuse. De plus, l'hypothèse que la charge et les dipôles sont ponctuels peut aussi jouer un rôle.

Par conséquent, la polarisabilité a été renormalisée de manière à être compatible avec la constante diélectrique, qui est son pendant dans la limite des grands systèmes pour lesquels on modélise les milieux de manière continue (cf. chapitre 2).

Plus précisément, nous avons calculé l'énergie de polarisation, comme il est indiqué au paragraphe 4.4.1 Au-delà d'une distance R de la charge, le milieu est supposé continu et caractérisé par le tenseur diélectrique ; en deçà, le cristal est modélisé de manière discrète. La contribution de la coquille continue varie en $1/R$ et les calculs¹² montrent qu'il en est de même pour l'énergie de polarisation de la boule discrète. Les composantes du tenseur polarisabilité ont été renormalisées de manière à ce que le comportement asymptotique du système discret soit le même que celui du système continu lorsque R croît. Pour ces calculs, nous avons utilisé la constante diélectrique effective obtenue à partir du tenseur diélectrique par la formule

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_2(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)}}{F(\text{Arctan } \sqrt{(\varepsilon - \varepsilon_1)/\varepsilon_1}, \sqrt{\varepsilon_3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\varepsilon_2(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)})}$$

où F est l'intégrale elliptique de premier type et ε_i les composantes du tenseur diélectrique.

	α_L (Å)	α_M (Å)	α_N (Å)
Ac	19,81	14,84	12,24
Pc	32,39	22,36	13,96

Tableau 9 Polarisation renormalisée

Nous avons obtenu les valeurs du tableau 9, que nous utiliserons par la suite et nous avons vérifié que ces valeurs conduisent à l'existence d'un minimum d'énergie à l'origine de notre système.

4.3.5 Conclusion : au final, quelles hypothèses ?

Afin de tester les différentes hypothèses que nous venons d'expliciter, nous avons effectué plusieurs calculs, dont nous donnons les résultats au paragraphe 4.4.6. La principale conclusion est que l'essentiel est de renormaliser la polarisabilité. Cela étant fait, l'approximation dipolaire ainsi que le régime linéaire de la fonction de réponse sont tous deux satisfaisants au premier ordre d'approximation. C'est pourquoi nous partirons de ces deux hypothèses pour le reste des calculs de ce travail.

Au final, nous avons maintenant un problème bien posé. Le système d'équations 4.10 établi précédemment nous donne accès au minimum d'énergie et au nuage de polarisation entourant la charge, dans notre cristal moléculaire. Reste maintenant à considérer l'implémentation numérique du calcul.

4.4 Implémentation

Le problème couplé est maintenant bien défini. Sous l'effet de la charge, les molécules acquièrent, en présence d'un champ électrique, un moment dipolaire non nul que l'on sait quantifier

¹²HOULI Thèse de doctorat (2006).

d'après l'équation 4.9. Ce moment dipolaire va, à son tour, contribuer au champ électrique sur les autres molécules, selon l'équation 4.8, et va donc modifier leur moment dipolaire.

Étant donné le nombre de variables en jeu, le seul moyen de résoudre le problème est d'utiliser des méthodes numériques (cf. annexe D). On définit tout d'abord les variables décrivant le système, on précise ensuite les équations à résoudre et on choisit enfin une méthode de résolution adéquate.

4.4.1 Modélisation du cristal

Les données géométriques relatives aux différents acènes non désordonnés sont celles qui ont été données dans le chapitre 2.

Après les approximations effectuées, le cristal équivaut maintenant à un ensemble infini de dipôles tous ponctuels, auquel on rajoute une charge. Pour effectuer le calcul, il faut tout d'abord se ramener à un système fini. Ensuite, il faut caractériser complètement chacune des molécules. Enfin, il faut introduire le désordre pour en étudier l'influence.

Système de coordonnées

Avant tout, on choisit un repère orthonormé direct dans lequel travailler. Par commodité, on utilise le même que Robertson *et al.*^{13,14}. Plus précisément, si $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ sont les vecteurs de la maille donnés dans le tableau 3, alors le deuxième vecteur de la base \vec{y} est défini par

$$\vec{y} = \frac{\vec{b}}{\|\vec{b}\|}$$

\vec{x} s'obtient alors à partir de \vec{a} par orthonormalisation de Schmidt

$$\vec{x} = \frac{\vec{a} - (\vec{y} \cdot \vec{a})\vec{y}}{\|\vec{a} - (\vec{y} \cdot \vec{a})\vec{y}\|}$$

Enfin, on a de même
$$\vec{z} = \frac{\vec{c} - (\vec{y} \cdot \vec{c})\vec{y} - (\vec{x} \cdot \vec{c})\vec{x}}{\|\vec{c} - (\vec{y} \cdot \vec{c})\vec{y} - (\vec{x} \cdot \vec{c})\vec{x}\|}$$

Système fini

Il est clair que, près de la charge, l'approximation continue ne va pas pouvoir représenter correctement le système cristallin. Mais un calcul du nuage de polarisation discret impose de limiter le système à une taille finie. Une manière de faire consiste donc à calculer l'énergie de polarisation $\tilde{\mathcal{E}}_p$ comme somme d'une contribution discrète \mathcal{E}_p au voisinage de la charge et d'une correction continue $\Delta\mathcal{E}_p$ due au reste du cristal.

Nous allons donc considérer que le cristal inclus dans une sphère de rayon R autour de la charge est discret et qu'au-delà le milieu est continu.

On peut évidemment choisir une autre forme d'enveloppe, suivant les symétries du système : cylindre s'il y a une interface, ellipsoïde, etc.

Lorsque l'on s'éloigne de la charge, on s'attend à ce que les dipôles deviennent petits. C'est pourquoi, si R est suffisamment grand, la contribution continue sera effectivement une correction.

La contribution continue à l'énergie de polarisation correspond à la même énergie volumique électrique que celle d'un condensateur et s'écrit donc

$$\Delta\mathcal{E}_p = \int_0^R \left(\frac{1}{2}\varepsilon_r\varepsilon_0 E^2(r) - \frac{1}{2}\varepsilon_0 E_0^2(r) \right) 4\pi r \, dr$$

où $E(r) = e/4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 r^2$ et $E_0(r) = e/4\pi\varepsilon_0 r^2$. On en déduit

¹³CAMPBELL, ROBERTSON et TROTTER Acta crystallographica 14 (1961) p. 697.

¹⁴Idem Acta crystallographica 14 (1961) p. 705.

$$\Delta \mathcal{E}_p = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right)$$

Au final, l'énergie de polarisation totale notée $\tilde{\mathcal{E}}_p$ vaut

$$\tilde{\mathcal{E}}_p = \mathcal{E}_p + \Delta \mathcal{E}_p$$

Des considérations numériques nous conduisent à préférer les valeurs de R les plus petites possibles, mais il faut cependant que R soit suffisamment grand car, près de la charge, l'approximation continue n'est pas valide. Pour vérifier cette condition, on peut calculer l'énergie de polarisation totale en faisant varier R . Quand R tend vers de grandes valeurs, l'énergie de polarisation va tendre vers une constante. Dans la pratique, nous choisirons donc pour R la plus petite valeur qui satisfasse cette condition. Les résultats des calculs sont donnés au paragraphe 4.5.2.

Molécules

Notre système se limite maintenant aux n molécules à l'intérieur de la sphère de rayon R centrée sur la charge. Pour les caractériser complètement, on doit connaître leur position, leur orientation, ainsi que leur polarisation. On les numérote de 0 à $n - 1$, puis à partir des données du tableau 3, on construit un tableau de vecteurs, noté `position`, tel que

$$\text{Position}[i] = \text{vecteur position de la molécule } i$$

De la même manière, on génère 3 tableaux `Lambda`, `Mu` et `Nu` à partir des vecteurs longitudinal, transversal et normal, respectivement, associés à chaque molécule, ainsi qu'un tableau `d` des dipôles sur chaque molécule.

Désordre

À partir de la configuration du cristal parfait, on peut facilement étudier une configuration désordonnée de l'acène, qu'elle provienne d'un désordre de position ou d'orientation. Comme nous étudions principalement le cas du désordre thermique, c'est ce cas-là que nous allons expliciter. Nous avons vu que l'effet du désordre thermique équivaut à désorienter les molécules d'un angle aléatoire autour des 4 degrés de liberté de rotation, selon une distribution gaussienne centrée d'écart type σ . Par commodité, nous choisissons comme directions celles des vecteurs \vec{L} , \vec{M} et \vec{N} de chaque molécule. Pour chaque molécule, on tire au hasard 3 angles θ_L , θ_M et θ_N d'une distribution gaussienne centrée d'écart type de 5 degrés. On commence par faire tourner \vec{M} et \vec{N} autour de \vec{L} d'un angle θ_L .

Plus formellement,
$$(\vec{L}', \vec{M}', \vec{N}') = \mathcal{R}(\vec{L}, \theta_L)(\vec{L}, \vec{M}, \vec{N})$$

où l'on note $\mathcal{R}(\vec{L}, \theta_L)$ la rotation d'angle ϑ_L autour de \vec{L} .

Puis,
$$(\vec{L}'', \vec{M}'', \vec{N}'') = \mathcal{R}(\vec{M}', \theta_M)(\vec{L}', \vec{M}', \vec{N}')$$

Enfin,
$$(\vec{L}''', \vec{M}''', \vec{N}''') = \mathcal{R}(\vec{N}'', \theta_N)(\vec{L}'', \vec{M}'', \vec{N}'')$$

Le fait de tourner autour de \vec{M}' à la deuxième étape et autour de \vec{N}'' à la troisième ne rend pas le résultat final totalement indépendant de l'ordre dans lequel on tourne ni des vecteurs choisis initialement. Toutefois, l'ordre des rotations n'intervient qu'au second ordre en θ , ce qui est suffisant à notre niveau d'approximation.

Dans le cas du désordre de position, il s'agit simplement de translater les molécules d'acène suivant les trois directions de l'espace, d'une distance aléatoire qui est une variable aléatoire gaussienne centrée de largeur de l'ordre de 0,1 Å.

4.4.2 Équations

D'après le paragraphe précédent et l'équation 4.10, si l'on considère une fonction de réponse linéaire, les moments dipolaires \vec{d}_i et les champs électriques \vec{E}_i doivent vérifier simultanément

$$\forall i \quad \begin{cases} \vec{d}_i = \alpha \vec{E}_i \\ \vec{E}_i = \vec{E}_{0i} + \sum_{j \neq i} \frac{\vec{d}_j - 3(\vec{d}_j \cdot \vec{u}_{ij}) \vec{u}_{ij}}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} \end{cases}$$

où \vec{r}_{ij} est le vecteur reliant la molécule i à la molécule j , r_{ij} sa norme et $\vec{u}_{ij} = \vec{r}_{ij}/r_{ij}$. En éliminant les dipôles, on obtient finalement

$$\vec{E}_i = \vec{E}_{0i} + \sum_{j \neq i} \frac{\alpha \vec{E}_j - 3(\alpha \vec{E}_j \cdot \vec{u}_{ij}) \vec{u}_{ij}}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} \quad (4.11)$$

Énergies

Si l'on connaît la carte des dipôles ou des champs électriques, il est alors intéressant d'en déduire l'énergie de polarisation \mathcal{E}_p . Dans le cas général, cette énergie s'écrit comme la somme de trois termes

$$\mathcal{E}_p = \sum_i^N \left(-\vec{d}_i \cdot \vec{E}_{0i} - \sum_{j>i}^N \vec{d}_i \cdot \vec{E}_{ij} + \mathcal{E}_{ci} \right)$$

Le premier représente l'énergie d'interaction entre le dipôle i et le champ de la charge. Le deuxième représente l'énergie d'interaction entre le dipôle i et le champ électrique \vec{E}_{ij} créé par le dipôle j sur la molécule i . Le troisième représente l'énergie propre de création des dipôles. Dans le cas linéaire, cette expression se simplifie, car le dernier terme s'écrit

$$\sum_i^N \mathcal{E}_{ci} = \sum_i^N \frac{1}{2} \alpha^{-1} \vec{d}_i \cdot \vec{d}_i = \sum_i^N \frac{1}{2} \vec{d}_i \cdot (\vec{E}_{0i} + \sum_{j \neq i}^N \vec{E}_{ij})$$

En effet,
$$\vec{d}_i = \alpha (\vec{E}_{0i} + \sum_{j \neq i}^N \vec{E}_{ij})$$

On en déduit
$$\mathcal{E}_p = \sum_i^N \vec{d}_i \cdot \left(-\vec{E}_{0i} - \sum_{j>i}^N \vec{E}_{ij} + \frac{1}{2} \vec{E}_{0i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \vec{E}_{ij} \right)$$

Finalement,
$$\mathcal{E}_p = -\frac{1}{2} \sum_i^N \vec{d}_i \cdot \vec{E}_{0i}$$

4.4.3 Méthodes de résolution

Il s'agit maintenant de résoudre l'équation 4.11. La méthode la plus simple d'un point de vue conceptuel et la plus générale est le *calcul autocohérent*. Elle a d'énormes avantages mais pose malgré tout des problèmes de convergence, comme nous allons le voir.

Toutefois, comme le problème qui nous occupe est linéaire, une deuxième méthode de résolution est possible. Elle nous est très utile lorsque nous voulons confirmer nos résultats par une seconde méthode indépendante. C'est par elle que nous allons commencer l'exposé, car nous n'aurons pas l'occasion d'y revenir.

Inversion de matrice

L'équation 4.11 est un système linéaire de rang $3n$ que l'on peut réécrire sous la forme

$$-\vec{E}_{0i} = \sum_j \left(\vec{E}_i \delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) \frac{\alpha \vec{E}_j - 3 \left(\alpha \vec{E}_j \cdot \vec{u}_{ij} \right) \vec{u}_{ij}}{4 \pi \varepsilon_0 r_{ij}} \right)$$

En notant

$$\vec{E}_0 = \begin{pmatrix} \vec{E}_{01} \\ \vdots \\ \vec{E}_{0n} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{E} = \begin{pmatrix} \vec{E}_1 \\ \vdots \\ \vec{E}_n \end{pmatrix}$$

l'équation 4.11 se réécrit donc

$$M \vec{E} = -\vec{E}_0$$

avec

$$M = (m_{ij})$$

Un moyen de résoudre le système consiste donc à inverser M.

Calcul autocohérent

L'idée qui est à la base des calculs autocohérents est de construire une application dont le point fixe est la solution du problème. Si, de plus, l'application est convergente, alors le tour est joué! Les avantages de cette méthode sont nombreux :

- elle est simple,
- elle s'applique à toute application et pas uniquement aux problèmes linéaires,
- elle n'est pas gourmande en mémoire,

À partir de l'équation 4.11, l'application qui paraît la plus évidente est

$$\vec{E}_i^{m+1} = \vec{E}_{0i} + \sum_{j \neq i} \frac{\alpha \vec{E}_j^m - 3 \left(\alpha \vec{E}_j^m \cdot \vec{u}_{ij} \right) \vec{u}_{ij}}{4 \pi \varepsilon_0 r_{ij}}$$

Partant d'un champ électrique \vec{E}_{0i} sur chaque molécule i égal au champ créé par la charge nue, on en déduit le dipôle \vec{d}_{0i} grâce à la fonction de réponse, puis le champ électrique \vec{E}_{1i} sur la molécule i égal à la somme du champ électrique de la charge et de tous les autres dipôles $j \neq i$. On réitère cette procédure jusqu'à convergence des champs électriques et des dipôles.

Dans la pratique, on peut calculer les champs \vec{E}_i sur toutes les molécules i , puis seulement en déduire tous les dipôles \vec{d}_i , mais on accélère la convergence en injectant le nouveau \vec{E}_i (après calcul de \vec{d}_i) dans le calcul de \vec{E}_{i+1} .

En reprenant les notations du paragraphe précédent, on écrit

$$\vec{E}^{m+1} = \vec{E}_0 + \tilde{M} \vec{E}^m$$

avec $\tilde{M} = I - M$ et I la matrice identité. On vérifie immédiatement que l'éventuel point fixe de l'application existe et qu'il est bien le point recherché. En effet, en notant \vec{E}^* le point fixe, il vérifie

$$\vec{E}^* = \vec{E}_0 + \tilde{M} \vec{E}^* \iff M \vec{E}^* = -\vec{E}_0$$

Il est l'unique solution du système précédent.

Convergence Qu'en est-il alors de la convergence ? Nous avons rencontré des problèmes liés à la convergence de l'application précédente. C'est pourquoi nous avons réfléchi à des moyens de l'améliorer.

Si on choisit $\vec{E}^0 = \vec{E}_0$, on vérifie qu'au rang m , si $I - \tilde{M}$ est inversible

$$\begin{aligned}\vec{E}^m &= \left(\sum_{i=0}^m \tilde{M}^i \right) \vec{E}_0 \\ &= (I - \tilde{M}^{m+1}) (I - \tilde{M})^{-1} \vec{E}_0\end{aligned}$$

Donc, l'application converge si et seulement si

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \tilde{M}^m = 0$$

Comme \tilde{M} est symétrique, elle est diagonalisable. Donc, l'application converge si et seulement si le spectre de \tilde{M} est strictement inclus dans la boule unité.

Dans ce cas, $\lim_{m \rightarrow \infty} \vec{E}^m = M^{-1} \vec{E}_0$

On vient de redémontrer, dans le cas particulier d'une application linéaire, un théorème classique plus général de la théorie des systèmes dynamiques : le théorème de Liapounoff.

Un point fixe d'une application est stable si et seulement si toutes les valeurs propres de l'application linéaire tangente au point fixe sont de module strictement inférieur à 1. Dans notre cas, comme l'application est linéaire, alors son application linéaire tangente est constante et lui est égale en tout point.

En réalité, sauf à limiter le calcul aux plus proches voisins de la charge, cette procédure ne converge pas : soit elle diverge, soit elle tend vers un cycle d'ordre 2. Pour confirmer cette divergence, nous avons calculé, grâce à la bibliothèque LAPACK, les valeurs propres de l'application \tilde{M} en faisant varier le rayon R de la sphère. On constate que la divergence de l'application est parfaitement corrélée avec l'existence d'une valeur propre de module supérieure à 1.

Que faire ?

Une idée est alors de changer d'application : peut-on trouver une autre application qui converge vers un point fixe égal à \vec{E}^* ? La réponse est oui dans la plupart des cas qui nous intéressent. On utilise la suite d'ordre 2

$$\vec{E}^{m+1} = \vec{E}_0 + \tilde{M} \left(\mu \vec{E}^m + (1 - \mu) \vec{E}^{m-1} \right)$$

avec $\vec{E}^0 = \vec{E}_0$ et $\vec{E}^1 = \tilde{M} \vec{E}_0$. On vérifie bien que le point fixe de cette application est \vec{E}^*

En effet, $\vec{E}^* = \vec{E}_0 + \tilde{M} \left(\mu \vec{E}^* + (1 - \mu) \vec{E}^* \right) = \vec{E}_0 + \tilde{M} \vec{E}^*$

Reste à savoir si le domaine de convergence est plus vaste que le précédent. Pour simplifier l'explication, on se place dans la base propre de \tilde{M} . Les évolutions des différentes composantes sont alors découplées. On se contente donc d'en étudier une seule : $(e_m)_{m \in \mathbb{N}}$

$$\forall m \geq 2 \quad e_{m+1} = \eta(\mu e_m + (1 - \mu)e_{m-1}) + e_0$$

avec η la valeur propre de \tilde{M} associée à cette composante. C'est une suite récurrente d'ordre 2. Par conséquent, l'ensemble des solutions est un espace affine de dimension 2. Une base de l'espace vectoriel associé est (u, v) , telle que

$$\forall m \in \mathbb{N} \quad \begin{cases} u_m = u_1^m \\ v_m = v_1^m \end{cases}$$

avec (u_1, v_1) solution de l'équation caractéristique

$$x^2 - \mu \eta x + (\mu - 1)\eta = 0$$

Ces suites sont convergentes si et seulement si $|u_1| < 1$ et $|v_1| < 1$. Mathematica nous a permis de déterminer le domaine de convergence de cette suite, par comparaison à la précédente.

Nous voulons déterminer le domaine de convergence de cette application, c'est-à-dire les valeurs de μ et η telles que les valeurs absolues de u_1 et v_1 sont toutes deux inférieures à 1. Sur la figure 23, nous avons représenté $\text{Min}(1, \text{Max}(|u_1|, |v_1|))$ en fonction de η et μ ; autrement dit, pour un couple (η, μ) donné, il y a convergence si et seulement si on se trouve dans la vallée. On en déduit que la valeur optimum de μ est

$$\mu = 0,6854285$$

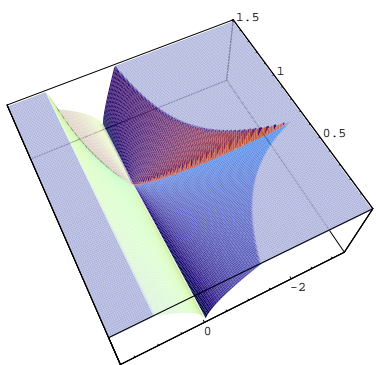


Figure 23 Vallée de la convergence.

Cette méthode nous permet de calculer l'énergie de polarisation et la configuration à l'équilibre pour les acènes jusqu'à un rayon de plus de 30 Å.

Cette méthode nous permet donc de faire des calculs de nuage de polarisation pour des systèmes de plusieurs milliers de molécules.

Condition d'arrêt Un point reste à préciser : après combien de pas de calcul décide-t-on que le résultat est pertinent ?

Au départ, nous avons simplement imposé une condition de convergence sur l'énergie. Si l'énergie de polarisation est de l'ordre de l'électronvolt, le calcul sort de la boucle `while` lorsque la différence d'énergie entre deux itérations est inférieure ou égale à 10^{-5} eV, par exemple.

Toutefois, au vu des convergences erratiques observées lors des calculs, cette condition ne nous a pas semblé assez sûre : en effet, deux configurations assez différentes de champ électrique pourraient conduire à des énergies de polarisation proches. C'est pourquoi nous avons durci le critère de sortie de la boucle autocohérente.

Entre deux itérations, nous calculons la norme de la différence entre les champs électriques sur un même site. Nous effectuons la somme de ces termes sur l'ensemble des sites et nous imposons que celle-ci soit inférieure à 10^4 V.m⁻¹, avec un champ électrique sur les plus proches voisins de l'ordre de 10^9 V.m⁻¹. Cette condition nous assure une convergence site par site, en lieu et place de la convergence globale du premier critère.

4.4.4 Programmation

Moyens informatiques

Les calculs ont été implémentés en C sur une station de travail GNU-Linux. Cela nous a permis d'avoir accès à des bibliothèques telles que BLAS et LAPACK pour les calculs algébriques sur grandes matrices.

BLAS (*basic linear algebra subprograms*) et LAPACK (*linear algebra package*) sont deux bibliothèques libres issues du monde universitaire.

De plus, nous avons pu utiliser la grappe de calcul Pléiades mise en place par le CRPP pour le calcul parallèle. Cette grappe, qui compte plusieurs centaines de stations sous GNU-Linux et qui est essentielle pour la seconde partie de ce travail (concernant la localisation), a également été très utile pour caractériser la distribution des énergies et des intégrales de transfert.

Structure du programme

La structure du programme ayant déjà été présentée *in extenso* dans l'annexe D, nous nous contentons ici de la rappeler brièvement.

Après avoir initialisé les différents paramètres tels que l'acène choisi, le désordre angulaire (et/ou de position), la taille du cristal etc., la procédure principale lance successivement les procédures suivantes.

Procédure Acene Cette procédure initialise les paramètres cristallographiques, les orientations moléculaires, les polarisabilités, la constante diélectrique, etc., autrement dit tous les paramètres relatifs à l'acène choisi au moment de l'initialisation de la procédure principale.

Procédure Calcul Dans la procédure `Calcul`, on génère le système à proprement parler, c'est-à-dire un tableau `Position` et trois tableaux orientations `Lambda`, `Mu` et `Nu`. On introduit le désordre dans la sous-procédure `LMN` et on effectue le calcul du ou des nuages de polarisation proprement dits.

Position et orientation On part d'un cristal composé de $n \times n \times n$ mailles, qui englobe le système que l'on désire étudier, n étant fixé dans la procédure principale. On parcourt ensuite ce cristal de manière systématique et, pour chaque molécule de chaque maille, on détermine si elle appartient au système ou pas.

Si l'on veut, par exemple, un système sphérique, la condition d'appartenance au système sera simplement que la distance entre la charge et le dipôle soit inférieure au rayon de la sphère.

Si elle appartient au système, on ajoute sa position au tableau `position` et ses orientations aux tableaux `Lambda`, `Mu` et `Nu`.

À la fin de cette procédure, lesdits tableaux contiennent exactement les N molécules appartenant au système désiré.

Procédure LMN La procédure `LMN` modifie alors les tableaux `position`, `Lambda`, `Mu` et `Nu` pour introduire le désordre géométrique voulu. Dans le cas d'un désordre thermique, cette procédure fait tourner, pour chaque molécule i du système, les vecteurs `Lambda[i]`, `Mu[i]` et `Nu[i]` de 3 angles aléatoires d'une distribution gaussienne d'écart type fixé dans la procédure principale, comme il est indiqué au paragraphe 4.4.1.

Procédures de calcul Une fois obtenu le système de N molécules désordonnées, reste à effectuer le calcul proprement dit du nuage de polarisation ou des valeurs qui en découlent.

La procédure `ValeursPropres` permet de calculer les valeurs propres de la forme quadratique énergie du système, dans l'hypothèse d'une fonction de réponse linéaire et de l'approximation dipolaire, grâce à la procédure `dsyev` de la bibliothèque LAPACK.

`Eslin` permet de calculer le nuage de polarisation dans le cadre d'une fonction de réponse linéaire par inversion de matrice, grâce aux procédures `dsysv` et `dgesv` de la bibliothèque LAPACK.

Enfin, `Es` utilise une fonction de réponse non linéaire ou non et l'approximation dipolaire ou non, et permet de calculer le nuage de polarisation du système par calcul autocohérent avec une procédure optimisée, comme il est indiqué au paragraphe 4.4.3.

Dans le cas des deux dernières procédures, une fois calculé l'ensemble des moments dipolaires \vec{d}_i ou des champs électriques \vec{E}_i , on peut déterminer l'énergie de polarisation selon les formules 4.4.2, suivant que l'on se place dans l'approximation dipolaire ou non. On peut déduire aussi S_0 , qui donne accès à la renormalisation de l'intégrale de transfert.

Générateurs de nombres aléatoires

Pour introduire le désordre dans la géométrie du système, dans le cadre des calculs sur une seule station de travail, nous avons utilisé le générateur de nombres aléatoires du système, à savoir `drand48`, après avoir rapidement vérifié la distribution obtenue. Toutefois, lorsque nous sommes passés sur la grappe Pléiades, nous avons utilisé la bibliothèque SPRNG mise au point à l'université de Floride. À l'origine, cette bibliothèque est destinée aux codes Monte-Carlo, qui nécessitent des séries de nombres pseudo-aléatoires de haute qualité, notamment du point de vue des corrélations, ce qui sera important dans la dernière partie de ce chapitre et dans le suivant.

La bibliothèque SPRNG (*scalable parallel random number generator*) est issue des travaux conjoints de l'université d'état de Floride et du groupe *accelerated strategic computing initiative* (ASCI) (cf. `sprng.cs.fsu.edu`).

Génération d'une distribution gaussienne

Il nous faut tout d'abord disposer d'une variable aléatoire gaussienne de largeur σ . Pour obtenir une distribution gaussienne, nous partons de la variable pseudo-aléatoire de distribution uniforme sur l'intervalle $[0, 1]$ obtenue grâce au générateur logiciel pour générer une variable r de distribution exponentielle et une variable pseudo-aléatoire angulaire φ de distribution uniforme sur l'intervalle $[0, 2\pi]$, selon les formules

$$\begin{aligned}\varphi(x) &= 2\pi x \\ r(x) &= -\ln(1-x)\end{aligned}$$

En supposant que r soit de distribution exponentielle, alors la deuxième relation donne

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(r \in [r_0, r_0 + dr_0]) &= e^{-r_0} dr_0 \\ &= e^{\ln(1-x_0)} d \ln(1-x_0) \\ &= dx_0 \\ &= \mathcal{P}(x \in [x_0, x_0 + dx_0])\end{aligned}$$

avec $r_0 = r(x_0)$. Enfin, grâce à ces deux variables, on génère deux variables gaussiennes \aleph et \aleph' centrées de largeur σ .

$$\begin{aligned}\aleph(r, \varphi) &= \sigma\sqrt{2r} \cos \varphi \\ \aleph'(r, \varphi) &= \sigma\sqrt{2r} \sin \varphi\end{aligned}$$

De la même manière, on vérifie que ces deux variables aléatoires sont bien gaussiennes centrées et de largeur σ .

$$\begin{aligned}\mathcal{P}((r, \varphi) \in ([r_0, r_0 + dr_0], [\varphi_0, \varphi_0 + d\varphi_0])) &= \frac{1}{2\pi} e^{-r_0} dr_0 d\varphi_0 \\ &= \exp\left(-\frac{(\aleph_0^2 + \aleph_0'^2)}{2\sigma^2}\right) d\aleph_0 d\aleph_0' \\ &= \mathcal{P}((\aleph, \aleph') \in ([\aleph_0, \aleph_0 + d\aleph_0], [\aleph_0', \aleph_0' + d\aleph_0']))\end{aligned}$$

avec $\aleph_0 = \aleph(r_0, \varphi)$ et $\aleph_0' = \aleph'(r_0, \varphi)$.

Passons aux résultats numériques. Nous allons tout d'abord examiner ceux des tests effectués au fur et à mesure de l'élaboration du code pour en valider les différentes parties. Ensuite, nous regarderons les résultats des calculs pour valider les différentes hypothèses qui sont détaillées au paragraphe 4.3.

4.4.5 Validation du code

Distribution gaussienne

Grâce à la procédure décrite dans le paragraphe précédent, utilisée pour produire une distribution gaussienne, nous avons généré une suite de valeurs. On représente alors l'histogramme des fréquences pour cet ensemble et on le compare à la densité de probabilité attendue.

Plus précisément, soit N le nombre de valeurs obtenues appartenant à un intervalle I de largeur ℓ centré en 0. L'idée est de subdiviser I en n_I intervalles et de compter le nombre de valeurs $n(i)$ appartenant à chacun de ces intervalles centrés en i . Pour obtenir un résultat significatif, il faut que n_I soit de l'ordre de $N/20$, par exemple. Il faut alors reporter en ordonnées pour chaque intervalle i

$$y(i) = \frac{n(i)}{N} \frac{n_I}{\ell}$$

La probabilité de tirer une valeur de l'intervalle centré en i est la suivante

$$\mathcal{P}(i) = \frac{n(i)}{N} \simeq \varphi(i) \frac{\ell}{n_I}$$

où $\varphi(x)$ est la densité de probabilité recherchée.

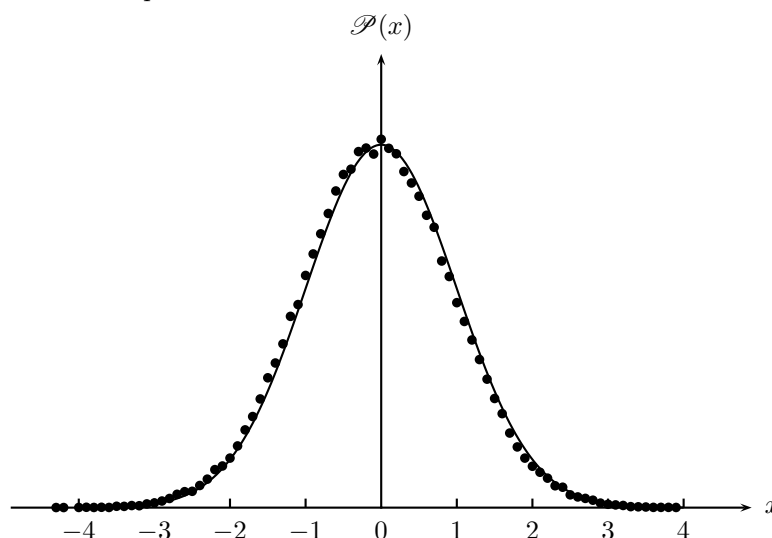


Figure 24

Géométrie générée par le code

Pour commencer, nous avons vérifié que le tableau `Position` est identique à celui calculé à la main, pour de petits systèmes.

Ensuite, pour des systèmes plus importants, nous avons représenté en trois dimensions le tableau des positions fourni par le code (cf. figure 15) en nous aidant de logiciels de calcul symbolique comme Maple ou Mathematica. Bien que la méthode ne semble pas vraiment quantitative, elle permet de déceler rapidement, et à moindre coût, la plupart des défauts de symétrie. Toujours à l'aide de ces logiciels et grâce à des listes de remplacement, nous avons généré le même tableau que le code, ce qui nous a permis de valider finement celui-ci.

Orientation des molécules

En ce qui concerne l'orientation, les vérifications importantes sont celles qui concernent le cas désordonné. Comme précédemment, nous avons comparé les résultats du code avec ceux de Mathematica pour des désordres uniformes. Nous avons ainsi précisé et validé le code.

Au départ, nous trouvions des résultats systématiquement légèrement différents. En réalité, les vecteurs orientations des 2 molécules dans la maille à désordre nul ne sont pas

exactement orthonormalisés. Or, ils étaient utilisés à plusieurs reprises dans la procédure LMN comme matrices de changement de base. Par conséquent, nous avons procédé à une orthonormalisation de Schmidt, de manière à avoir des changements de base précis. Dans ce cas, les résultats des 2 méthodes coïncident à la précision des calculs près.

À ce stade, nous avons donc un code robuste et fiable capable de générer toute la géométrie du cristal désordonné ou non : position et orientation.

Nuage de polarisation

Afin de valider le calcul du nuage de polarisation, nous avons tout d'abord considéré l'énergie de polarisation, que nous avons calculée dans le cadre des approximations dipolaire et linéaire (cf. paragraphe 4.3). Des résultats identiques pour l'énergie de polarisation sont un premier pas encourageant vers des nuages de polarisation identiques.

Pour de petits systèmes, comme dans le cas de la géométrie du cristal, nous avons pu comparer les résultats du code avec ceux de Mathematica, en calculant l'énergie de polarisation par inversion de matrice (cf. paragraphe 4.4.3). Ensuite, avec le code, nous avons effectué les calculs à l'aide des deux méthodes : inversion de matrice et calcul autocohérent. Les résultats sont tout à fait satisfaisants, car les deux méthodes concordent.

Or, ces deux méthodes n'ont en commun que les procédures générant la géométrie du cristal. Ainsi, la concordance des résultats laisse supposer que les deux procédures de résolution du système sont justes, d'autant plus que la procédure matricielle a été validée pour de petits systèmes. Au-delà de l'énergie de polarisation, les valeurs du champ électrique sur chaque site concordent avec une précision de 4 à 5 chiffres significatifs.

En conclusion, nous venons de valider le code d'un point de vue algorithmique. À l'aide de ce code, nous allons passer en revue les hypothèses que nous avons étudiées dans le premier paragraphe, puis nous nous concentrerons sur la valeur physique de ses prévisions.

4.4.6 Validation des hypothèses

Valeurs propres de la matrice énergie

Cette première vérification, qui est la moins intéressante du point de vue physique, est pourtant la seule sans laquelle le calcul perd toute signification. Avant renormalisation, nous avons environ la moitié de valeurs propres négatives pour le pentacène, soit plusieurs milliers, et parfois même quelques unes pour le naphthalène. Après renormalisation, la procédure `ValeursPropres` nous permet de montrer que toutes les valeurs sont positives.

Pour juger de l'impact des autres hypothèses de calcul, nous avons comparé les valeurs de l'énergie de polarisation fournies par le code dans différentes configurations.

Approximation dipolaire

Nous avons calculé l'énergie de polarisation avec une fonction de réponse non linéaire et avec différentes valeurs de ℓ , sans l'approximation dipolaire, puis avec (cf. tableau 11).

Comme il a été dit précédemment, l'approximation dipolaire conduit au minimum d'énergie de polarisation et on retrouve logiquement cette valeur d'énergie lorsque ℓ tend vers 0. Pour $\ell = 2$, l'approximation dipolaire correspond à une erreur de l'ordre de 15%, mais cette valeur est déjà extrême car, du fait de la polarisabilité tridimensionnelle de la molécule de pentacène, elle correspond à des charges « en dehors » de la molécule, avec des molécules de pentacène distantes de 5 Å.

L'approximation dipolaire est donc précieuse : elle évite de devoir fixer arbitrairement un paramètre comme ℓ ou q (cf. tableau 10), elle évite les effets non-physiques de deux charges artificiellement proches l'une de l'autre et, dans la pratique, elle conduit à une différence de l'ordre de quelques pourcents.

q (e)	\mathcal{E}_p (eV)
∞	-1,29844
10^8	-1,29844
10^4	-1,29844
10^2	-1,29844
10	-1,29858
1	-1,31288
0,5	-1,37709

Tableau 10 Le calcul a été effectué pour un cristal de pentacène sphérique de rayon 30 Å. La valeur $q = \infty$ correspond au calcul dans le cadre de l'approximation dipolaire.

ℓ (Å)	\mathcal{E}_p (eV)
0	-1,29844
10^{-8}	-1,29844
10^{-4}	-1,29844
10^{-2}	-1,29844
10^{-1}	-1,29881
1	-1,33970
2	-1,55157

Tableau 11 Le calcul a été effectué pour un cristal de pentacène sphérique de rayon 30 Å. La valeur $\ell = 0$ correspond au calcul dans le cadre de l'approximation dipolaire.

Fonction de réponse

Avant renormalisation de la polarisabilité, comme il y avait apparition de grands dipôles, le fait d'adopter une fonction de réponse non linéaire changeait passablement les valeurs d'énergie de polarisation. En revanche, après renormalisation, l'approximation linéaire est devenue tout à fait raisonnable, comme le montrent les résultats ci-dessous.

Acène	Linéaire	Non linéaire
Pc	-1,338938	-1,29844
Tc	-1,320267	-1,286405

Tableau 12 Énergie de polarisation calculée en électronvolts dans le cadre de l'approximation dipolaire, pour un cristal sphérique de rayon 30 Å.

4.5 Résultats : énergie de polarisation et renormalisation de l'intégrale de transfert

Après ces résultats préliminaires et nécessaires, nous arrivons au but de nos calculs, c'est-à-dire aux résultats concernant le nuage de polarisation proprement dit. Pour commencer, nous considérons le cas du cristal parfait, avant de passer au système désordonné.

4.5.1 Ordre de grandeur

Si l'on veut déterminer l'ordre de grandeur de l'énergie de polarisation, on peut considérer une charge entourée de 4 voisins distants de 5 Å, sans interactions entre eux et associés à une polarisabilité dans le plan de l'ordre de 30 Å^3 . Le champ électrique créé par la charge sur une molécule vaut, dans ce cas, $E \simeq 5,8 \cdot 10^9 \text{ C.m}$ et le dipôle qui en découle $d \simeq 5,8 \text{ D}$. Au final, l'énergie de polarisation \mathcal{E}_p vaut

$$\mathcal{E}_p = 4 \frac{dE}{2} \simeq 1,4 \text{ eV}$$

Nous nous attendons donc à trouver, dans nos calculs, des énergies de polarisation de l'ordre de l'électronvolt comme c'est le cas.

4.5.2 Cristal parfait

Dans les calculs suivants, nous considérons un système discret limité par une sphère de rayon $R = 30 \text{ \AA}$. Avec cette valeur de R , on trouve, pour le pentacène, le nuage de polarisation représenté sur la figure 25. Si l'on se limite au feuillet de la charge, on obtient alors la carte des dipôles de la figure 26.

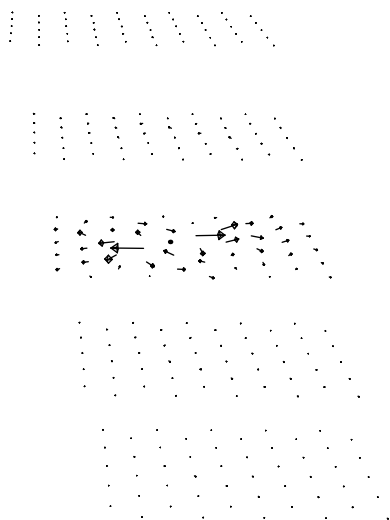


Figure 25

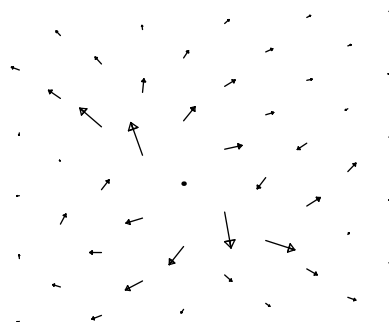


Figure 26

Nous avons calculé les énergies de polarisation sur les deux types de molécules de la maille, pour les trois derniers acènes de la série. Le désordre librationnel a été fixé à une valeur de 5 degrés. Nous avons aussi déterminé la valeur de $S_0(1)$ entre premiers voisins pour ces trois acènes. Les résultats sont regroupés dans le tableau 13.

Acène	$\mathcal{E}_p(0)$	$\mathcal{E}_p(1)$	$S_0(1)$
Pc	-1,338938	-1,286179	0,244
Tc	-1,320267	-1,279220	0,235
Ac	-1,086731	-1,094488	0,169

Tableau 13 Calculs effectués dans le cadre de l'approximation dipolaire sans désordre, avec une fonction de réponse linéaire. Le rayon R vaut 30 \AA pour Pc et Tc et 27 \AA pour Ac. Les valeurs de l'énergie de polarisation sont calculées sur la molécule à l'origine de la maille et $S_0(1)$ représente la valeur de S_0 entre deux sites plus proches voisins dans la direction de la plus grande intégrale de transfert.

Variation de l'énergie de polarisation totale en fonction de R

Pour valider notre méthode de calcul de l'énergie de polarisation en 2 composantes continue et discrète, nous avons effectué différents calculs en faisant varier le rayon R de la sphère qui

délimite le cristal discret. Les résultats sont regroupés dans le tableau 14.

R (Å)	8	10	12	15	20	25	30
$\mathcal{E}_p(0)$ (eV)	-1,4921	-1,4997	-1,4816	-1,5120	-1,5139	-1,5139	-1,5111

Tableau 14 Calculs effectués pour le pentacène dans le cadre de l'approximation dipolaire sans désordre, avec une fonction de réponse linéaire.

Les résultats montrent que, pour le pentacène, la partie qui se trouve au-delà d'un rayon de l'ordre de 20 Å peut être modélisée de façon continue.

Comparaison avec la littérature

Nous avons voulu comparer nos résultats à ceux de la littérature mais, en réalité, il en existe bien peu qui traitent toute la série des acènes. Silinsh et Čapek donnent¹⁵ des valeurs calculées par une méthode comparable à la nôtre pour le naphthalène et l'anthracène. Les résultats concordent avec ceux que nous obtenions avant renormalisation de la polarisabilité.

Pour comparaison, nous reprenons ici les valeurs calculées par Eisenstein et Munn¹⁶ par transformée de Fourier pour trois acènes. Cette méthode, comme celle à charge répartie, conduit presque systématiquement à des résultats plus faibles que ceux des mesures expérimentales. Le seul¹⁷ disponible pour les acènes donne pour l'anthracène une valeur de -1,53 eV.

Acène	$\mathcal{E}_p(0)$	$\mathcal{E}_{p,litt}(0)$
Pc	-1,513	-1,075
Tc	-1,495	-1,144
Ac	-1,261	-1,19

Tableau 15 Les valeurs de l'énergie de polarisation ont été calculées pour un cristal parfait dans le cadre de l'approximation dipolaire et avec une fonction de réponse linéaire. La partie discrète du cristal est une sphère de rayon 30 Å pour Pc et Tc et 27 Å pour Ac.

4.5.3 Système désordonné

Nous avons ensuite introduit du désordre dans le système parfait. Comme nous voulions tout d'abord modéliser le désordre thermique, nous avons désorienté chaque molécule d'un angle aléatoire d'une distribution gaussienne d'écart type 4 degrés (cf. paragraphe 4.4.1). Puis, nous avons remplacé ce désordre d'orientation par un désordre de position d'écart type 0,1 Å. Enfin, nous avons superposé les deux désordres.

Bien entendu, nous pouvons introduire n'importe quel autre désordre géométrique dans le système : dislocation, interface, joint de grains (cf. annexe A), polaron, etc.

¹⁵SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals : interaction, localization and transport phenomena p. 110.

¹⁶EISENSTEIN et MUNN Chemical Physics 77 (1983) p. 47.

¹⁷SILINSH et ČAPEK Organic molecular crystals : interaction, localization and transport phenomena p. 110.

Caractérisation de la distribution de \mathcal{E}_p et de S_0

Afin de caractériser la distribution de l'énergie de polarisation \mathcal{E}_p et de S_0 , nous avons calculé un échantillon de 10 000 valeurs, grâce à Pléiades, de manière à déterminer la valeur moyenne ainsi que l'écart type de chaque distribution.

Désordre d'orientation en fonction de l'acène On trouve les valeurs moyennes de l'énergie de polarisation suivantes :

Acène	$\langle \mathcal{E}_p(0) \rangle$ (eV)	$\sigma(0)$ (meV)
Pc	-1,3365	13,33
Tc	-1,2541	9,89
Ac	-0,9243	6,40

Tableau 16 Les valeurs de l'énergie de polarisation ont été calculées pour un cristal sphérique de rayon $R = 30 \text{ \AA}$, dans le cadre de l'approximation dipolaire et avec une fonction de réponse linéaire. Le désordre est un désordre angulaire d'écart type 4 degrés suivant les 3 directions.

Désordre	$\sigma(0)$ (meV)
2	6,10
3	9,43
4	13,33
5	17,28

Tableau 17 Les valeurs de l'énergie de polarisation ont été calculées pour un cristal sphérique de rayon $R = 30 \text{ \AA}$, dans le cadre de l'approximation dipolaire et avec une fonction de réponse linéaire. Le désordre correspond à l'écart type de la distribution des angles en degrés.

Désordre (\AA)	$\sigma(0)$ (meV)
0,05	13,3
0,1	42,1
0,15	117,7

Tableau 18 Les valeurs de l'énergie de polarisation ont été calculées pour un cristal sphérique de rayon $R = 30 \text{ \AA}$, dans le cadre de l'approximation dipolaire et avec une fonction de réponse linéaire. Le désordre correspond à l'écart type de la distribution des positions.

On peut remarquer que la valeur moyenne de \mathcal{E}_p n'est pas la valeur à désordre nul. Cela se comprend aisément. En effet, l'énergie de polarisation est une fonction de $\cos\theta_i$ et $\sin\theta_j$, avec θ_i et θ_j les angles de rotation des molécules. L'énergie de polarisation à désordre nul correspond à tous ces angles nuls. Or, si la fonction sinus est de moyenne nulle pour θ ayant une distribution centrée, ce n'est pas le cas de la fonction cosinus. Comme la valeur moyenne de $\cos\theta_i$ n'est pas de 1, alors la valeur moyenne de \mathcal{E}_p n'est pas la valeur à désordre nul.

Désordre d'orientation ou de position pour le pentacène Nous avons calculé l'écart type de la distribution d'énergies de polarisation, en fonction du désordre angulaire puis en fonction du désordre de position. Les résultats sont repris dans les tableaux 17 et 18.

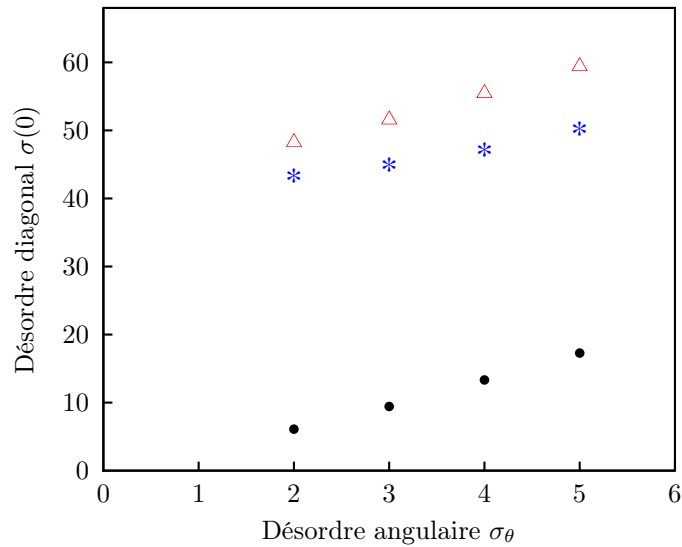


Figure 27 Écart-type de la distribution des énergies de polarisation en fonction du désordre angulaire. La courbe en points correspond à un désordre de position nul, celle en astérisques correspond à un désordre de $0,1 \text{ \AA}$ et celle en triangles correspond à la courbe obtenue si les désordres s'ajoutaient linéairement : elle est égale à la courbe en points, à laquelle on ajoute la valeur du désordre obtenu pour un désordre de position de $0,1 \text{ \AA}$ seul.

Désordre d'orientation et de position pour le pentacène Enfin, nous avons calculé la distribution des énergies de polarisation en présence simultanément des désordres de position et d'orientation. Les courbes 27 et 28 reprennent les résultats de ces calculs.

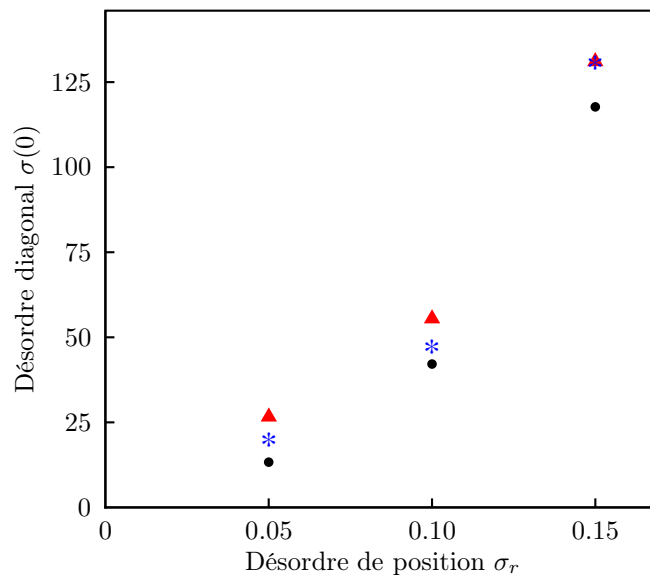


Figure 28 Écart-type de la distribution des énergies de polarisation en fonction du désordre de position. La courbe en points correspond à un désordre angulaire nul, celle en astérisques correspond à un désordre de 4 degrés et celle en triangles correspond à la courbe obtenue si les désordres s'ajoutaient linéairement : elle est égale à la courbe en points, à laquelle on ajoute la valeur du désordre obtenu pour un désordre angulaire de 4 degrés seul.

On voit que les désordres ne s'ajoutent pas de manière linéaire.

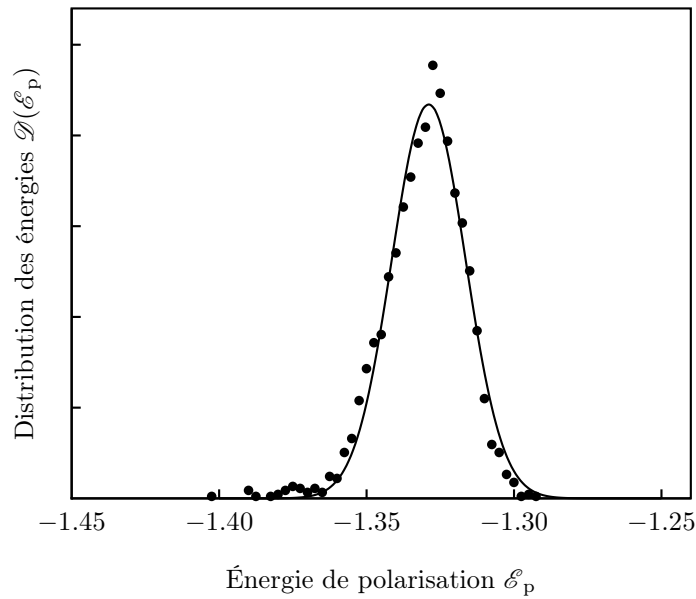


Figure 29 La distribution de l'énergie de polarisation a été calculée pour un cristal sphérique de Pc de rayon $R = 30 \text{ \AA}$, dans le cadre l'approximation dipolaire et avec une fonction de réponse linéaire. Le désordre est un désordre angulaire d'écart type 4 degrés suivant les 3 directions.

Distribution gaussienne Une distribution gaussienne est entièrement caractérisée par son écart type et sa valeur moyenne. Il nous a paru intéressant de vérifier le caractère gaussien de la distribution qui nous occupe.

Dans le cas linéaire, on a la possibilité de faire un calcul analytique des différents moments de la distribution, à l'aide de Mathematica par exemple, pour vérifier notamment que les moments d'ordre supérieur à 2 sont négligeables.

Les résultats sont concluants : les distributions d'énergie peuvent être approchées dans tous les cas par une gaussienne, comme on peut le voir par exemple sur la figure 29.

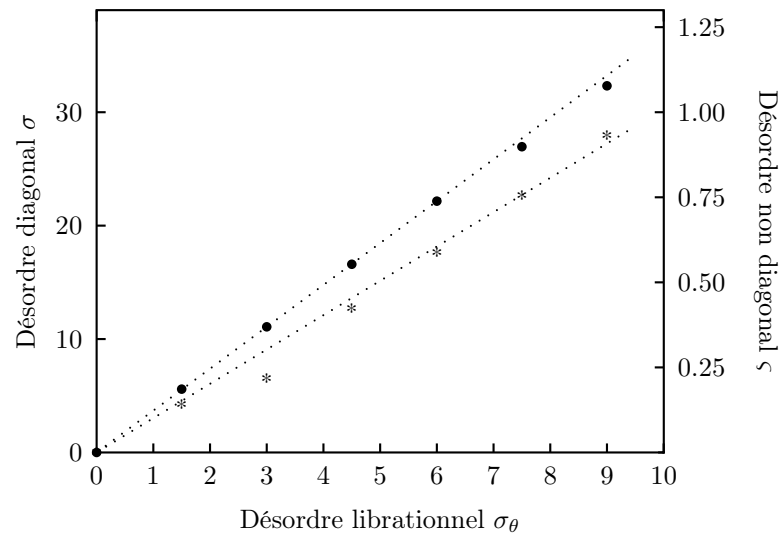


Figure 30 Écart types respectifs σ et ς des distributions des énergies de polarisation et des intégrales de transfert en fonction de l'écart type σ_θ de la distribution des angles. La représentation de ς en fonction de σ , linéaire elle aussi, donne accès au facteur de corrélation $\bar{\delta}$.

Variation en fonction du désordre

Dans les calculs précédents, nous avons fixé le désordre à une valeur de 5 degrés représentative du désordre à température ordinaire, ce qui est faible pour les fonctions trigonométriques. Mais quelle est l'influence du désordre sur l'énergie de polarisation et sur S_0 ?

On représente l'écart type σ de la distribution de \mathcal{E}_p en fonction de θ , l'écart type ς de la distribution de S_0 en fonction de θ et on déduit l'un en fonction de l'autre. On vérifie sur la figure 30, comme il est prévu dans le modèle¹⁸ et l'équation 4.5 reprise ci-dessous, que, pour des désordres raisonnables, il existe une relation linéaire entre S_0 et \mathcal{E}_p . Pour le pentacène, on obtient une valeur de $\bar{\delta} = 0,4$.

$$S_0(h) \simeq \frac{\mathcal{E}_p(0) + \mathcal{E}_p(h)}{\bar{\delta}}$$

4.6 Corrélations spatiales introduites par le désordre

Partis d'un système composé d'une charge et d'un nuage de dipôles décrits par l'hamiltonien 4.1, nous voici ramenés à un système à une seule particule associée à l'hamiltonien effectif

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_n \mathcal{E}_p(n) |n\rangle\langle n| + \sum_{|n-m|<1} J_{nm} |n\rangle\langle m| \quad (4.12)$$

Dans cette expression, $\mathcal{E}_p(n)$ est l'énergie de polarisation sur le site n , énergie dont on connaît maintenant la distribution, et d'après l'équation 4.5, pour des désordres faibles comme le désordre thermique, l'intégrale de transfert J_{nm} s'écrit

$$J_{nm} = J_0 e^{(\mathcal{E}_n + \mathcal{E}_m) / \bar{\delta}}$$

En présence de désordre, l'énergie de polarisation, ainsi que les intégrales de transfert, deviennent des variables aléatoires et cet hamiltonien est alors un *hamiltonien de Anderson*, du nom de l'auteur de la première étude à ce sujet¹⁹. La compréhension des mécanismes de transport dans les acènes passe par l'étude des états propres de cet hamiltonien. Ce sera l'objet du chapitre 6. Auparavant, il reste un problème non résolu, celui des corrélations spatiales entre les énergies de polarisation, corrélations dont on connaît l'importance dans les propriétés de transport.

L'énergie de polarisation sur le site n dépend de tout le nuage de polarisation autour de n et il en va de même pour le site voisin $n+1$. Or, ces deux nuages sont fortement imbriqués l'un dans l'autre (cf. figure 31), par conséquent, les variables aléatoires présentes dans l'hamiltonien 4.12 ne sont pas indépendantes comme dans le modèle original de Anderson.

Même si l'on suppose que seule une boule de rayon R autour du site n participe à $\mathcal{E}_p(n)$, la même boule autour du site $n+1$ recoupera la première, comme le montre la figure 31.

Comme les sites qui sont dans l'intersection des deux boules interviennent dans les deux énergies, celles-ci ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. Bien entendu, on sent bien que lorsque l'on éloigne les deux sites l'un de l'autre, la corrélation diminue au fur et à mesure que l'intersection entre les sphères diminue elle aussi.

On peut alors estimer la décroissance des corrélations en fonction de la distance entre les sites par un paramètre appelé *longueur de corrélation*, que l'on définira plus précisément au paragraphe 4.6.1.

Toutefois, l'image que nous venons de décrire repose sur une idée implicite qu'il nous faudra vérifier. En utilisant une sphère finie, on sous-entend que les moments dipolaires qui se trouvent au-delà et qui sont négligeables pour l'énergie de polarisation, le sont tout autant pour les corrélations. Or, *a priori*, rien ne justifie une telle hypothèse.

Tout d'abord, il est clair que l'effet d'un dipôle très lointain sur la charge en n ou $n+1$ sera presque le même et par conséquent, la corrélation entre les contributions de ce

¹⁸BUSSAC, PICON et ZUPPIROLI Europhysics Letters 66 (2004) n° 3.

¹⁹ANDERSON Phys. Rev. 109 (1958) p. 1492.

dipôle à $\mathcal{E}_p(n)$ et $\mathcal{E}_p(n+1)$ est presque de 1. Les termes lointains contribuent donc tous de manière constructive aux corrélations, par opposition aux termes proches qui peuvent interférer.

De plus, l'interaction coulombienne est réputée pour sa décroissance particulièrement lente à grande distance, qui empêche bien souvent de se limiter à un système fini.

Ainsi, il se pourrait que, bien que ces termes soient petits, leur somme sur un domaine infini ne soit pas négligeable. Nous verrons, au paragraphe 4.6.3, que c'est pourtant bien le cas.

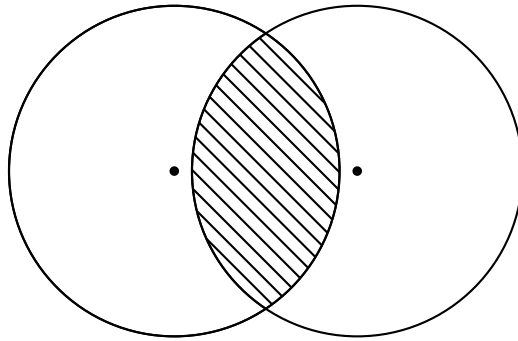


Figure 31 Les molécules à l'intersection des deux nuages de polarisation contribuent aux deux énergies de polarisation, qui ne sont donc pas indépendantes.

Ainsi, les énergies entre deux sites n et m sont corrélées et c'est l'objet de ce paragraphe que de quantifier ces corrélations entre sites.

4.6.1 Définitions

Corrélation

Par définition, on pose que la corrélation entre deux grandeurs aléatoires A et B est égale à

$$K_{AB} = \frac{\langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle}{\sigma_A \sigma_B}$$

avec $\sigma_A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$ l'écart quadratique moyen de la distribution de A . Si les deux grandeurs A et B sont indépendantes – d'un point de vue probabiliste – alors la corrélation est égale à zéro. On retrouve bien l'idée intuitive de corrélation.

Par définition, deux grandeurs aléatoires sont indépendantes d'un point de vue probabiliste si et seulement si

$$\mathcal{P}(A \cap B) = \mathcal{P}(A)\mathcal{P}(B)$$

Autrement dit, la probabilité de l'événement « A et B » est le produit des probabilités des événements A et B . Ainsi, la probabilité $\mathcal{P}(A|B)$ de l'événement « A sachant B » définie par

$$\mathcal{P}(A|B) = \frac{\mathcal{P}(A \cap B)}{\mathcal{P}(B)}$$

vaut

$$\mathcal{P}(A|B) = \mathcal{P}(A)$$

A est bien indépendant de B au sens commun puisque la probabilité d'obtenir A ne dépend pas de la valeur de B .

Il en va de même si, par exemple, A et B sont proportionnels ; dans ce cas ils sont totalement corrélés car la connaissance de l'un entraîne automatiquement la connaissance de l'autre. Alors, on trouve

$$K_{AB} = 1$$

Toutefois, si A est une fonction quelconque de B, les deux grandeurs sont encore totalement corrélées, mais la corrélation définie précédemment n'est plus égale à 1. Nous voyons ici les limites d'une définition précise de la corrélation, qui garde toujours une part d'arbitraire et qui ne colle donc jamais parfaitement au sens commun de corrélation.

Longueur de corrélation

On s'attend à ce que les corrélations entre deux grandeurs, comme par exemple les énergies de polarisation sur les sites n et m , décroissent lorsque la distance r entre les sites n et m croît. Pour caractériser cette décroissance, on peut définir la *longueur de corrélation* Λ telle que

$$\mathcal{E}_p = \frac{a}{r^\Lambda}$$

Une fois ces définitions posées, nous voulons quantifier les corrélations entre les énergies de polarisation entre proches voisins. Mais dans quel ordre procéder ? Pour commencer, nous avons choisi une direction préférentielle, afin de mesurer la variation des corrélations lorsque que l'on éloigne les deux sites dans cette direction, soit la première diagonale dans le feuillet d'acène, ou, du point de vue de l'intégrale de transfert, la direction préférentielle de transport.

4.6.2 Calcul des contributions discrètes aux corrélations spatiales

Nous avons choisi un désordre de 5 degrés d'écart quadratique moyen et nous avons généré un cristal désordonné. Nous avons alors calculé l'énergie de polarisation $\mathcal{E}_p(0)$ pour la charge placée sur un site numéroté 0, en prenant un rayon de calcul de 18 Å. À partir de ce site, nous avons calculé les énergies de polarisation $\mathcal{E}_p(i)$ des s sites voisins sur la diagonale du feuillet.

Bien entendu, la taille du cristal utilisé pour le calcul peut influencer les résultats : avec un tel cristal, on trouvera, par définition, une corrélation nulle si les charges sont plus éloignées que 36 Å et le calcul perdra toute validité dès une distance de 18 Å. Il faut que la longueur de corrélation soit bien inférieure au rayon du cristal pour valider le calcul.

Nous avons répété ces calculs 60 000 fois afin d'obtenir des échantillons statistiques valables.

Calcul analytique pour les premiers voisins

Les premiers calculs donnaient une valeur de la corrélation $K_{0,1}$ plus faible que celle qui était attendue à la suite de calculs d'ordre de grandeur. Nous avons donc tenté de valider nos calculs de manière analytique.

Afin de pouvoir mener à bien ce calcul, nous avons effectué une approximation : nous avons négligé les interactions entre dipôles lors du calcul de l'énergie de polarisation. En effet, celles-ci ne modifient pas l'ordre de grandeur de l'énergie de polarisation or c'est uniquement l'ordre de grandeur des corrélations que nous recherchons.

Dans ce cas, le champ électrique sur chaque molécule est simplement le champ de la charge nue. En nous limitant aux premiers voisins significatifs (cf. figure 32), nous avons pu calculer l'énergie de polarisation sur les sites 0 et 1, en considérant une fonction de réponse linéaire. Ces énergies sont des fonctions des fonctions $\cos \theta_i$ et $\sin \theta_i$, où les angles θ_i sont les angles de rotation des molécules dus au désordre thermique. Nous avons ainsi

$$\mathcal{E}_p(0) = \zeta_0(\cos \theta_i, \sin \theta_j) \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_p(1) = \zeta_1(\cos \theta_i, \sin \theta_j)$$

où ζ_0, ζ_1 ne dépendent que des paramètres de l'acène considéré et peuvent être calculés avec précision à l'aide de Mathematica.

Les angles θ_i ayant une distribution gaussienne centrée, toutes les puissances de θ_i ont une valeur moyenne nulle, exceptée θ_i^2 . Pour déterminer la corrélation entre $\mathcal{E}_p(0)$ et $\mathcal{E}_p(1)$, comme nous ne nous intéressons qu'à des valeurs moyennes, nous pouvons développer les fonctions sinus et cosinus à l'ordre deux en conservant un résultat exact des corrélations. Au final, nous obtenons

$$K_{0,1} \langle \mathcal{E}_p(0) \mathcal{E}_p(1) \rangle - \langle \mathcal{E}_p(0) \rangle \langle \mathcal{E}_p(1) \rangle = \kappa(\theta_i^2) \quad (4.13)$$

Nous avons procédé de la même manière pour le calcul de $K_{0,2}$ et, à l'aide de Mathematica, nous avons constaté que les calculs effectués concordent largement avec le code (cf. annexe D) dans les mêmes conditions (rayon de calcul identique, sans interaction dipôle-dipôle) (cf. courbe en pointillés de la figure 33).

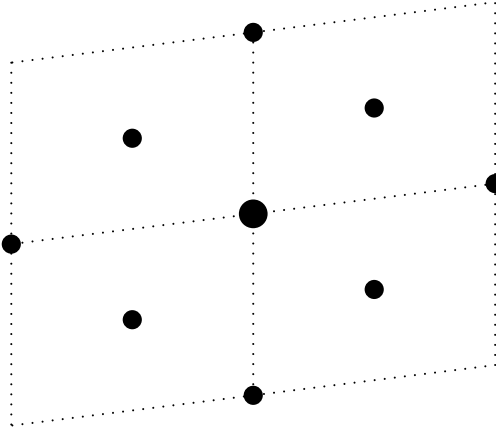


Figure 32 La charge se trouve au centre. Les autres points représentent les voisins, dans le feuillet de Pc, pris en compte pour le calcul des corrélations analytiques.

Calcul statistique et grand système

Le calcul analytique qui est décrit au paragraphe précédent a permis de valider les résultats fournis par le code pour le calcul de $K_{0,1}$ et $K_{0,2}$ dans le cas particulier d'un petit système sans interaction entre dipôles. Comme le passage au cas général d'un système plus grand et autocohérent est direct, ce résultat valide les corrélations fournies par le code.

La figure 33 représente les corrélations entre l'énergie de polarisation du site 0 et celle du site i , en fonction de i pour le pentacène. Nous avons aussi représenté les mêmes corrélations obtenues en supprimant l'interaction entre dipôles. Il est intéressant de noter que, dans ce cas, la corrélation $K_{0,1}$ est négligeable et ce pour une raison purement géométrique : c'est une interférence destructive entre grands termes dans la formule 4.13 qui élimine ce terme. Au contraire, $K_{0,2}$ est importante.

On voit que dans les deux cas les corrélations décroissent très vite. Une comparaison de la courbe avec une fonction $1/x^\Lambda$ donne une longueur de corrélation $\Lambda \simeq 0,2$. Cette valeur faible, si elle ne valide pas la taille du système, montre que les résultats sont parfaitement cohérents avec les hypothèses.

On trouve donc des corrélations qui décroissent plus vite avec la distance qu'on ne l'attendrait dans un problème coulombien. La particularité de notre système provient en fait du caractère induit des dipôles : un même calcul avec des dipôles permanents donnerait une décroissance beaucoup plus lente comme cela a déjà été montré dans la littérature.

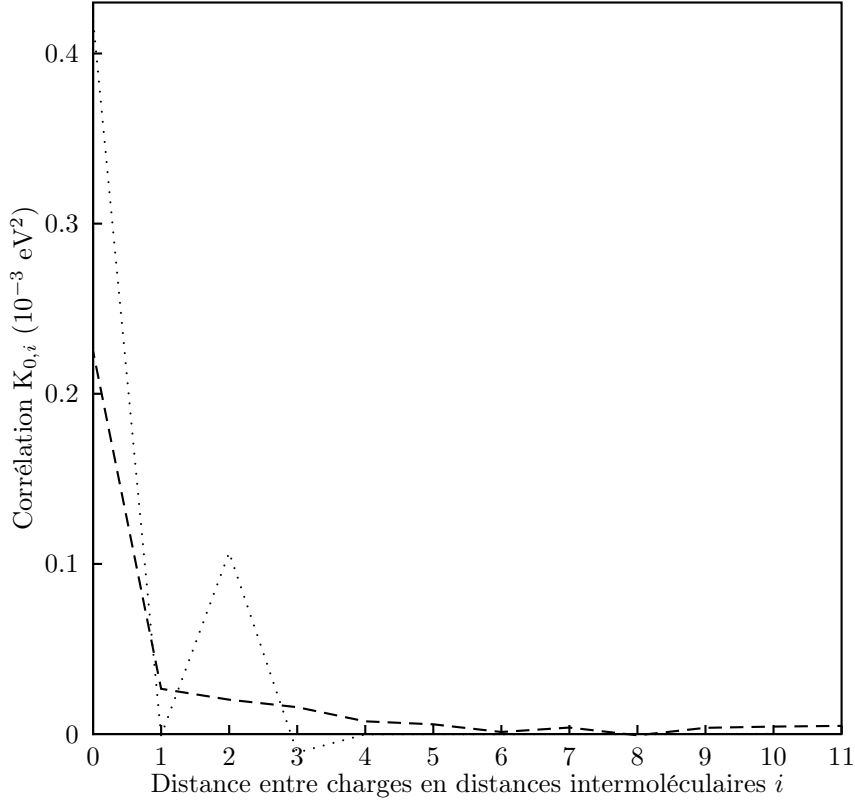


Figure 33 Corrélacion entre les sites 1 et $1 + i$ en fonction de i dans la diagonale du plan ab du pentacène. La courbe en pointillés correspond au calcul sans interactions entre dipôles et la courbe en traitillés au calcul complet.

4.6.3 Contribution continue

Comme nous l'avons vu en remarque, il nous faut aussi évaluer la contribution aux corrélacions de la correction continue à l'énergie de polarisation c'est-à-dire celle au-delà du rayon de calcul. Pour ce faire, nous reprenons la même méthode que celle utilisée dans le calcul analytique précédent, mais cette fois-ci en la détaillant quelque peu.

Soient deux charges situées respectivement en (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) . Commençons par évaluer la contribution d'une molécule du cristal d'acène aux énergies de polarisation \mathcal{E}_1 et \mathcal{E}_2 des deux charges. Comme nous négligeons les interactions entre dipôles

$$\mathcal{E}_1 = -\frac{\vec{E}_1 \tilde{\alpha} \vec{E}_1}{2} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_2 = -\frac{\vec{E}_2 \tilde{\alpha} \vec{E}_2}{2}$$

où $\tilde{\alpha}$ est la polarisabilité de la molécule considérée et \vec{E}_1 et \vec{E}_2 les champs électriques créés par les charges 1 et 2 sur celle-ci.

Nous modélisons le désordre librationnel par une rotation de la molécule suivant chacun de ses axes. Ainsi, la matrice $\tilde{\alpha}$ est égale à la transformée de α , matrice dans le cristal sans désordre, par trois rotations d'angles θ_x , θ_y et θ_z . Comme ces angles sont des variables aléatoires gaussiennes centrées, seul leur carré est de moyenne non nulle et intervient dans la valeur de $\langle \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \rangle$ que nous recherchons. Nous pouvons donc nous contenter d'un développement des matrices de rotation au second ordre en θ_x , θ_y et θ_z ce qui donne

$$\mathcal{R}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \frac{\theta_x^2}{2} & \theta_x \\ 0 & -\theta_x & 1 - \frac{\theta_x^2}{2} \end{pmatrix} \quad \mathcal{R}_y = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\theta_y^2}{2} & 0 & -\theta_y \\ 0 & 1 & 0 \\ \theta_y & 0 & 1 - \frac{\theta_y^2}{2} \end{pmatrix}$$

et

$$\mathcal{R}_z = \begin{pmatrix} 1 - \frac{\theta_z^2}{2} & \theta_z & 0 \\ -\theta_z & 1 - \frac{\theta_z^2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Au final, nous obtenons

$$\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 = \frac{\vec{E}_1 \cdot \alpha \cdot \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \cdot \alpha \cdot \vec{E}_2}{2} + \kappa(\theta_x^2, \theta_x^2, \theta_x^2, x, y, z)$$

La dépendance spatiale de κ est due aux champs électriques \vec{E}_1 et \vec{E}_2 . Lors du passage aux valeurs moyennes, les angles sont remplacés par leur variance que nous posons égale à $(5\pi/180)^2$. La fonction $\langle \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \rangle$ est alors une simple fonction des coordonnées de la molécule.

Nous avons jusqu'à présent calculé la contribution aux corrélations d'une seule molécule. Pour obtenir celle du cristal, dans l'approximation continue, il nous suffit de sommer cette fonction sur les 3 variables d'espace en n'omettant pas de diviser le résultat par le volume d'une molécule d'acène dans le cristal c'est-à-dire le volume de la moitié d'une maille.

Le calcul a été effectué sur le domaine complémentaire à celui utilisé pour le calcul de la contribution discrète. Nous avons tout d'abord évalué par calcul direct l'autocorrélation c'est-à-dire le calcul de corrélations avec les deux charges sur la même molécule. Le calcul pour des charges placées sur des molécules voisines, donnant lieu au terme de corrélations le plus important, demandant une grande puissance de calcul, nous avons procédé à des majorations grossières : valeurs absolues et minorations de certains dénominateurs. Ceci nous a conduit à des valeurs de l'ordre de 0,05 eV². Ainsi, on peut estimer, qu'au mieux, la contribution continue est du même ordre de grandeur que la contribution discrète.

4.6.4 Les corrélations spatiales sont négligeables

Les méthodes de calcul mises au point dans les chapitres précédents nous ont permis de déterminer les énergies de polarisation sur différents sites d'un même système désordonné. Grâce à deux calculs indépendants, nous avons quantifié leurs corrélations de manière fiable, ce qui constitue un résultat essentiel pour la suite de notre étude.

La majoration de la contribution continue des corrélations et l'évaluation par deux calculs indépendants de la contribution discrète nous permettent de conclure que les corrélations spatiales entre énergies de polarisation sont négligeables. Les interactions entre dipôles, qui jouent là encore un rôle important, éliminent en quelque sorte les corrélations entre sites voisins.

Par conséquent, nous supposons dans la suite de notre étude qu'en première approximation, les énergies de chaque site de l'hamiltonien 4.12 sont des variables aléatoires indépendantes.

4.7 Résumé et conclusion du chapitre

4.7.1 Modélisation et calculs

Partant d'une charge plongée dans un cristal moléculaire organique régi par les lois de la physique classique, nous avons pour objectifs de caractériser le nuage de polarisation électronique entourant cette charge, de déterminer l'énergie de polarisation et de renormaliser l'intégrale de transfert à travers le calcul de S_0 .

Pour ce faire, nous avons fait le choix d'une modélisation simple mais exigeante d'un point de vue physique et nous avons passé en revue les différentes hypothèses pour modéliser le cristal.

Une fois cette partie physique éclaircie, nous sommes passés au calcul numérique proprement dit : faisabilité, génération du cristal et du désordre, choix des méthodes de calcul, problèmes de convergence et validation du code et du modèle. Cette étape nous a d'ailleurs amenés à revoir le modèle du cristal en renormalisant la polarisabilité.

À l'arrivée, nous avons un code robuste et polyvalent qui nous permet, à partir de n'importe quelle structure cristalline ou presque, d'introduire tout type de désordre géométrique statique et de déduire le désordre énergétique induit par celui-ci sur la distribution des énergies de polarisation et des intégrales de transfert.

4.7.2 Résultats : pourquoi un polaron coulombien n'est ni un polaron de Holstein ni un polaron de SSH et pourquoi il n'empêche pas la conduction

Dans notre cas particulier – les acènes – nous avons complètement étudié la distribution des énergies de polarisation et des intégrales de transfert en présence d'un désordre thermique d'orientation et de translation. Entre autres, nous avons montré que l'on peut négliger les corrélations entre sites.

Au final, le système constitué de la charge et de son nuage de polarisation est décrit par un hamiltonien de Anderson avec désordre diagonal et non-diagonal corrélés.

Contrairement aux modèles polaroniques tels que les polarons SSH ou de Holstein, où la charge est couplée avec les vibrations des noyaux, le polaron électronique n'introduit pas un couplage non-linéaire. C'est en effet le couplage non linéaire semi-classique qui conduit à des phénomènes d'autopiégeage de la charge : en se localisant, la charge se stabilise mais creuse le puits de potentiel dans lequel elle se trouve, ce qui la conduit à se localiser toujours plus. Dans notre situation, la charge couplée au nuage électronique ne subit qu'un couplage quantique et, par conséquent, linéaire qui réduit son intégrale de transfert, mais ne la piège pas. Dans le cas non désordonné, la charge reste finalement délocalisée ; elle traîne effectivement avec elle le nuage de polarisation, mais l'effet du polaron coulombien est simplement d'augmenter son inertie, *i. e.* sa masse effective. C'est pourquoi le polaron coulombien n'empêche pas la conduction.

Nous avons traité dans ce chapitre de l'effet du polaron coulombien, qui est le plus rapide des effets recensés dans le chapitre 3. Les conséquences des autres phénomènes rapides ont été elles aussi étudiées dans l'article²⁰ de Houili *et al.* (d'autres effets tels que le polaron de Fröhlich, qui est un effet d'interface intervenant par exemple à l'interface acène-oxyde dans un OFET, ont été considérés). Comme nous l'avons dit dans le chapitre 3, ces effets ont eux aussi comme principale conséquence de renormaliser l'intégrale de transfert et donc de réduire la largeur de bande du système.

Ainsi, dans notre modélisation, on aboutit *in fine* à un hamiltonien de Anderson tout renormalisé et tenant compte de tous les effets rapides. Une fois pris en compte ces phénomènes rapides, il reste à traiter le cas des phénomènes lents par rapport à l'intégrale de transfert

Le polaron joue cependant un second rôle, qui est peut-être plus important simple désordre thermique, le couplage avec le polaron coulombien conduisait à des désordres diagonaux de l'ordre de grandeur de l'intégrale de transfert. Or ce désordre, fruit des effets lents tels que les librations, peut perturber fortement la conduction. En effet, dans ce cas, la charge voit ce désordre comme un effet statique. Par conséquent des phénomènes cohérents d'interférences quantiques apparaissent qui peuvent localiser la charge, contrairement au cas des effets rapides où la charge ne voit qu'un désordre moyen.

Ce sera l'objet du chapitre 6 d'évaluer quantitativement les conséquences des désordres diagonaux et non-diagonaux de l'hamiltonien de Anderson décrit par les équations 4.6, 4.7 et 4.5.

Auparavant, nous allons brièvement recenser, dans le chapitre suivant, les différents modèles de transport proposés jusqu'à présent dans la littérature pour rendre compte des propriétés des semi-conducteurs organiques comme les acènes.

²⁰HOUILI *et al.* J. Appl. Phys 100 (2006) n° 023702.

Chapitre 5

Les différents modèles de transport dans les acènes ordonnés

À la fin du chapitre 1 s'est posée la question d'un modèle pour les acènes et autres semi-conducteurs de la même famille. Nous y revenons maintenant.

Depuis la découverte, dans les années 50, des semi-conducteurs organiques, de très nombreux travaux ont été consacrés aux porteurs de charge et au transport dans ces matériaux. Cependant, malgré tous ces efforts, une compréhension complète des mécanismes en jeu lors du transport est restée hors de portée jusqu'à récemment.

En effet, les deux modèles extrêmes que sont le transport cohérent et le transport par sauts, qui ont permis de comprendre le transport dans la plupart des matériaux jusque-là et que nous avons vus dans le chapitre 1, ne s'appliquent pas de manière naturelle aux acènes.

Pour le voir, nous allons nous intéresser aux principaux résultats expérimentaux concernant les acènes et autres semi-conducteurs de la même famille. Ensuite, nous passerons en revue les différentes classes de modèles qui ont été élaborés pour tenir compte de ces expériences. Pour finir, nous expliquerons notre approche du transport dans les acènes.

5.1 Principaux résultats expérimentaux

5.1.1 Temps de vol à basse température

Les mécanismes de transport sont souvent plus simples à basse température, car on diminue la participation des phonons, qui jouent un rôle si important. Il en va ainsi pour les acènes. Karl *et al.* ont effectué des séries de mesures sur les acènes à une température de 4 K¹. Ils ont effectué des mesures de temps de vol (cf. paragraphe 3.1.1) sur des monocristaux et ont obtenu des mobilités de l'ordre de 400 cm².V⁻¹.s⁻¹, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de la mobilité dans le silicium à température ordinaire. Pour être plus explicites encore sur le mécanisme de transport à l'œuvre, ils ont estimé la vitesse des porteurs de charge. Ils trouvent des valeurs supérieures à la vitesse du son dans ces matériaux, prouvant ainsi que le transport ne peut pas être le fait des phonons : à basse température, le transport de charge dans les acènes est un transport cohérent.

5.1.2 Mobilité dans les monocristaux à température ordinaire

Des travaux ont permis d'atteindre des mesures de mobilité de l'ordre de 1 cm².V⁻¹.s⁻¹ dans un transistor avec l'anthracène et récemment les travaux de Morpurgo² *et al.* affichent même des valeurs de 20 cm².V⁻¹.s⁻¹ dans un transistor organique sur monocristal de rubrène, où l'oxyde a été remplacé par une couche de vide.

¹ KARL *Synthetic Metals* 133-134 (2003) p. 649.

² STASSEN *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) n° 17.

Une caractéristique intéressante de ces résultats est la dépendance en température de la mobilité. Dans les dispositifs les plus ordonnés comme ceux ci-dessus, la mobilité est presque indépendante de la température sur de grands domaines, voire décroissante^{3,4}.

Cette dépendance, ainsi que l'ordre de grandeur de la mobilité, semblent disqualifier le transport par sauts. Néanmoins, les premières tentatives d'application d'un modèle de bandes se sont révélées infructueuses car elles conduisent à un libre parcours moyen de l'ordre de la distance interatomique⁵.

5.1.3 Matériaux désordonnés

Si l'on considère des structures plus désordonnées, soit simplement un transistor organique avec une interface entre oxyde et semi-conducteur, source de nombreux défauts⁶, on trouve⁷ alors des mobilités inférieures à $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ qui croissent avec la température. Le modèle de transport par sauts avec une mobilité assistée par des phonons, et donc activée en température, semble ici recevable.

5.1.4 Commentaires

Ainsi, on devine que le transport dans les semi-conducteurs organiques tels que les acènes est en quelque sorte à mi-chemin entre le transport cohérent et le transport par sauts.

En réalité, étant donnée la faiblesse des interactions moléculaires, on ne peut espérer obtenir un système de bandes rigides comme dans un semi-conducteur covalent. Dès que le désordre est un tant soit peu important, il se peut que seul le transport par sauts soit possible. Cela semble effectivement le cas dans des dispositifs comme les diodes électroluminescentes organiques (*organic light emitting diode* ou OLED) ou dans la plupart des polymères semi-conducteurs.

Quant à nous, nous nous intéressons au cas du cristal parfait. Au vu des mobilités et du comportement en température présentés ci-dessus, le transport de charge semble devoir conserver, en partie au moins, un caractère cohérent. C'est effectivement l'option choisie dans la plupart des modèles proposés à ce jour et que nous allons brièvement passer en revue maintenant.

5.2 Les modèles fondés sur l'interaction électron-phonons

Après une première tentative de considérer le transport dans les semi-conducteurs organiques à l'aide d'un modèle de bandes rigides⁸, la majorité des auteurs se sont concentrés sur le rôle de l'interaction entre le porteur de charge et les phonons.

5.2.1 Le transfert de charge selon Marcus

De nombreux auteurs ont tenté d'interpréter le transport de charge dans les semi-conducteurs organiques à l'aide de la théorie du transfert de charge de Marcus⁹. En effet, ils considèrent que lorsque la charge passe d'une molécule 1 à une molécule 2, si le transfert est suffisamment rapide, la charge se retrouve dans un voisinage électronique inadéquat sur la molécule 2. De même, la configuration électronique de la molécule 1 n'est pas optimum. La différence d'énergie entre cet état trop élevé en énergie et l'état fondamental obtenu après réorganisation s'appelle justement *énergie de réorganisation*. Dans le cadre de la théorie de Marcus, la probabilité de transition entre une molécule et l'autre décroît exponentiellement avec l'énergie de réorganisation et c'est pourquoi différents auteurs^{10,11,12,13} ont cherché à l'évaluer.

³ NELSON *et al.* Appl. Phys. Lett. 15 (1998) p. 1854.

⁴ KARL *et al.* J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) n° 4.

⁵ KENKRE Phys. Lett. A 305 (2002) p. 447.

⁶ VON MÜHLENEN *et al.* unpublished (2006).

⁷ BROWN *et al.* Synth. Met. 88 (1997) n° 37.

⁸ WARTA et KARL Phys. Rev. B 32 (1985) p. 1172.

⁹ MARCUS Rev. of Mod. Phys. 65 (1993) n° 3.

¹⁰ GRUHN *et al.* J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) p. 7918.

¹¹ DA SILVA FILHO, Kim et BRÉDAS Advanced Materials 17 (2005) p. 1072.

¹² MAS-TORRENT *et al.* J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) p. 8546.

¹³ COROPCEANU *et al.* Phys. Rev. Lett. 89 (2002) n° 275503.

Cependant, ces auteurs considèrent des phonons rapides¹⁴ dont l'énergie est en réalité de l'ordre de grandeur de l'intégrale de transfert entre deux sites voisins. Or, il ressort de notre discussion sur les échelles de temps (cf. paragraphe 3.1.4) que la charge qui transite entre deux molécules en un temps dicté par J ne voit pas deux configurations différentes, comme expliqué ci-dessus, puisque ces configurations évoluent à la même vitesse. Pour appliquer le formalisme de Marcus, il faudrait considérer des phonons plus lents.

5.2.2 Le transport selon Munn, Kenkre, Bobbert *et al.*

Contrairement aux auteurs précédents, ce sont ici des phonons de basse énergie¹⁵ qui sont au cœur des modèles.

Kenkre *et al.*

Le modèle de Kenkre *et al.*, plus élaboré^{16,17,18} et non phénoménologique, contrairement à celui de Silinsh *et al.*, permet de prédire la dépendance en température de la mobilité pour l'anthracène¹⁹.

À la suite de Silbey et Munn, ils considèrent que le porteur de charge est un polaron de phonons dont l'évolution est gouvernée par un hamiltonien de liaisons fortes.

Le couplage entre les phonons et la charge est contenu dans les termes diagonaux de l'hamiltonien, comme Holstein l'avait introduit dans son article fondateur²⁰. Les auteurs considèrent principalement les phonons de libration. Après avoir effectué une transformation unitaire de l'hamiltonien, ils en déduisent la fonction d'autocorrélation de la vitesse pour extraire la mobilité de ce modèle grâce au formalisme des équations maîtresses.

Cela conduit à la fameuse figure de l'article²¹ de Kenkre *et al.*, où les courbes de mobilité en fonction de la température et dans différentes directions, obtenues expérimentalement par Karl *et al.*, sont très bien approchées par le modèle. La conclusion principale des auteurs est que les porteurs de charge dans un semi-conducteur organique comme le naphthalène sont de nature polaronique.

Bobbert *et al.*

Bobbert *et al.* reprennent dans une série d'articles^{22,23} un modèle de type Kenkre pour traiter les trois premiers acènes de la série. Comme Kenkre *et al.*, ils considèrent que le transport est essentiellement le fruit de l'interaction entre le porteur de charge et les phonons. Mais, à la différence de leurs prédécesseurs, ils introduisent un couplage dans les termes à la fois diagonaux et non-diagonaux, ce qu'ils appellent *mixed Holstein-Peierls model* car si Holstein avait introduit un couplage diagonal dans son modèle, Peierls considérerait uniquement le couplage non-diagonal.

À partir d'un hamiltonien en seconde quantification, ils effectuent une transformation canonique pour se ramener à un hamiltonien somme de deux termes. Le premier a la forme d'un hamiltonien à une particule en liaisons fortes sans interactions. Mais en réalité, les termes $\tilde{\mathcal{E}}$ sont des fonctions des opérateurs $\hat{\mathbf{b}}$ et $\hat{\mathbf{b}}^+$ relatifs aux phonons. Pour se ramener réellement à un hamiltonien à une particule, ils effectuent une moyenne sur les énergies. Ils mettent ainsi en évidence une diminution de la largeur de bande quand croît la température : pour le tétracène, ils aboutissent à une largeur de 200 meV à température ordinaire. Le transport dans les semi-conducteurs organiques tels que les acènes serait donc un transport cohérent polaronique à bandes étroites.

¹⁴COROPCEANU *et al.* Phys. Rev. Lett. 89 (2002)

¹⁵HANNEWALD *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075211.

¹⁶PARRIS, KENKRE et DUNLAP Phys. Rev. Lett. 87 (2001) n° 2.

¹⁷GIUGGIOLI, ANDERSEN et KENKRE Physical Review B 67 (2003) n° 055110.

¹⁸KENKRE *et al.* Phys. Rev. Lett. 62 (1989) n° 10.

¹⁹*Ibid.*

²⁰HOLSTEIN Annals of physics 8 (1959) p. 325.

²¹KENKRE *et al.* Phys. Rev. Lett. 62 (1989) n° 10.

²²HANNEWALD et BOBBERT Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075212.

²³HANNEWALD *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075211.

Commentaires

Comme nous l'avons vu à travers le modèle de Kenkre *et al.*, grâce à un nombre de paramètres suffisants, ce type de modèles permet de bien approcher certains résultats expérimentaux.

Cependant, alors que l'acène le plus utilisé dans l'électronique organique est le pentacène, aucun modèle ne le simule quantitativement. Même Bobbert *et al.* qui traitent pourtant explicitement la série des acènes, s'arrêtent au tétracène.

De plus, dans les deux cas présentés ci-dessus, les auteurs utilisent des phonons de basse énergie pour construire les petits polarons. Or, nous avons discuté au paragraphe 3.4.2 des échelles de temps et nous avons vu que les phonons doivent avoir une énergie bien supérieure à l'intégrale de transfert si l'on veut effectuer des moyennes comme le font ces auteurs. C'est très clair dans le cas de Bobbert *et al.* : l'intégrale de transfert nue qui domine ($J_b = 71$ meV dans le tétracène) est bien supérieure aux énergies des phonons les plus fortement couplés à la charge dont il est question dans l'article²⁴ mentionné *i. e.* 20 meV, 14 meV et 5 meV.

Ainsi, le passage à la moyenne est pour le moins discutable.

De plus, Troisi *et al.*²⁵ expliquent qu'au regard de résultats de spectroscopie en phase gazeuse, la formation de petits polarons dans des matériaux comme le pentacène est très improbable.

Enfin, si l'on abandonne le petit polaron tout en cherchant à conserver un modèle de transport cohérent, on achoppe alors sur un problème déjà évoqué : dans le cas où l'on a des bandes larges, le calcul du libre parcours moyen, par exemple dans les acènes, conduit à des valeurs de l'ordre de la distance intermoléculaire, ce qui disqualifie un tel modèle.

5.3 Notre approche pour le cristal d'acène

Repartons de notre discussion fondamentale sur les échelles de temps au paragraphe 3.1.4.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, la polarisation électronique, l'effet le plus rapide, conduit à une renormalisation de l'intégrale de transfert suivant l'équation 4.7. Il en est de même pour les autres effets dits rapides et les renormalisations respectives ont été calculées par Houili *et al.*²⁶.

Toujours dans le chapitre 4, nous avons vu que, par le biais du polaron électronique, les effets « lents » tels que les librations et les phonons de basse énergie, conduisent à un désordre énergétique effectif non négligeable.

Or, un tel désordre statique, non traité par les auteurs ci-dessus, peut jouer un rôle fondamental dans le mécanisme de transport. En effet, l'existence d'un désordre statique conduit à des effets quantiques d'interférences destructives qui peuvent localiser la charge. Dans une telle situation, il se peut qu'un transport cohérent à travers tout le cristal s'avère impossible (cf. chapitre 6) et il faudra alors peut-être se tourner vers des mécanismes classiques diffusifs (cf. chapitre 7).

La manière de considérer le transport de charge dans les acènes, que nous développons ici en tenant compte des effets lents, a en réalité déjà fait l'objet d'une étude en 1966 par Gosar et Choi²⁷. Plus récemment, Troisi et Orlandi^{28,29} ont eux aussi, tenu compte de certains effets lents – la fluctuation des intégrales de transfert – qui conduisent à une localisation de la charge.

Ces remarques tracent la route de notre travail. Avant de considérer plus avant ces modèles, il nous faut maintenant étudier quantitativement les conséquences des effets lents sur la localisation de l'état fondamental de la charge. C'est l'objet du chapitre 6 où nous étudions l'hamiltonien de Anderson 4.6 grâce aux résultats quantitatifs obtenus au chapitre 4 sur la distribution des énergies de polarisation et des intégrales de transfert, paramètres de cet hamiltonien.

²⁴HANNEWALD *et al.* Phys. Rev. B 69 (2004) n° 075211.

²⁵TROISI et ORLANDI Phys. Rev. Lett. 96 (2006) n° 086601.

²⁶HOULI *et al.* J. Appl. Phys 100 (2006) n° 023702.

²⁷GOSAR et CHOI Physical Review 150 (1966) p. 529.

²⁸TROISI et ORLANDI J. Phys. Chem. A 110 (2006) p. 4065.

²⁹*Idem* Phys. Rev. Lett. 96 (2006) n° 086601.

5.4 Dans les pentacènes plus désordonnés

Pour terminer cette revue, il nous a semblé opportun de considérer brièvement le cas de semi-conducteurs plus désordonnés qui sont en réalité la règle, dans les transistors minces habituels, quand nous nous intéressons surtout à l'exception.

En effet, jusqu'ici, nous n'avons considéré le transport dans les semi-conducteurs organiques que du point de vue intrinsèque. Or dans des dispositifs réels comme la plupart des transistors organiques d'autres effets interviennent. Dans ce dernier cas par exemple, la couche de pentacène peut ne faire que quelques nanomètres déposés sur un oxyde ayant lui-même des propriétés diélectriques très marquées.

| L'existence d'une interface a d'ailleurs des conséquences du point de vue intrinsèque également, comme nous le verrons dans le chapitre 8.

Ainsi, sauf à considérer des dispositifs particulièrement « propres » comme ceux décrits par Morpurgo *et al.*³⁰, il est vain d'espérer rendre compte des comportements des transistors en ne prenant en compte que le semi-conducteur organique. D'ailleurs, dans beaucoup des dispositifs, on peut même penser que c'est le contraire : ce sont d'autres phénomènes comme par exemple les pièges qui dominent le transport.

Ainsi, Daraktchiev *et al.*³¹ ont récemment fourni un modèle de transport rendant compte des caractéristiques de leurs transistors : une tension de seuil de 16 V, une mobilité de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, et conduisant à des valeurs de la densité de porteurs, de l'intégrale de transfert et du niveau de Fermi parfaitement satisfaisantes.

Ils considèrent pour cela l'interface entre l'oxyde et le pentacène comme une source de pièges : dans leur cas, les radicaux peroxydes qui apparaissent lors du traitement de la surface de l'oxyde par un plasma oxygène. Ceux-ci ont une affinité électronique telle qu'ils peuvent capturer un électron de la molécule de pentacène voisine. En se plaçant à l'équilibre chimique, les équations de la thermodynamique fournissent les concentrations des différentes espèces. En ajoutant les mesures électriques, ces auteurs en déduisent tous les paramètres de leur modèle.

En conclusion, ce travail, ainsi que les modèles présentés dans ce chapitre, perdent leur pertinence pour des dispositifs de ce genre. Dans ce cas, une multitude de facteurs entrent en jeu qui conduisent à un transport limité pour lequel un modèle simple peut finalement suffire si un effet domine.

Les modèles présentés dans ce chapitre visent au contraire des dispositifs suffisamment élaborés pour voir apparaître des modes de transport fragiles mais puissants tels que le transport cohérent. Et c'est finalement l'essentiel car c'est uniquement dans le cas où de tels mécanismes interviennent que nous pouvons espérer obtenir des dispositifs performants. Nous avons vu que le transport cohérent peut conduire à des mobilités de plusieurs centaines de $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (dans des conditions extrêmes) mais c'est le seul. Et récemment Morpurgo *et al.* n'ont obtenu des mobilités de l'ordre de $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le rubrène qu'en utilisant une couche d'air comme grille pour s'affranchir des problèmes liés à l'oxyde, dont nous venons de voir un exemple.

³⁰STASSEN *et al.* Appl. Phys. Lett. 85 (2004) n° 17.

³¹DARAKTCHIEV *et al.* New Journal of Physics 7 (2005) n° 133.

Chapitre 6

Effets cohérents liés à la polarisation électronique : le phénomène de localisation

6.1 Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons étudié le devenir d'une charge plongée dans un cristal d'acène. Lorsque nous avons pris en compte les échelles de temps au paragraphe 3.1.4, nous avons établi une distinction entre les effets plus rapides que le transfert de charge des effets plus lents. Le chapitre 4 a été l'occasion d'étudier les conséquences de ces effets rapides à travers l'un d'entre eux. Dans le présent chapitre, nous nous intéressons au cas des effets lents.

6.1.1 Le désordre thermique transformé en désordre énergétique

Comme nous l'avons vu, à l'échelle du temps de transfert de charge entre sites moléculaires τ_J , les phénomènes dus à l'agitation thermique, tels que les librations, apparaissent à la charge comme un désordre statique. « La charge voit des molécules légèrement désorientées et qui, pendant τ_J , n'ont pas le temps de bouger. » *A priori*, on pouvait penser que ce faible écart à la périodicité dans le cristal ne devait pas perturber grandement le transport.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 4, c'est là qu'intervient la polarisation électronique. En effet, la charge se déplace habillée de son nuage de dipôles, qui lui confère une énergie de stabilisation égale à l'énergie de polarisation \mathcal{E}_p . Or, du fait de l'anisotropie de la fonction de réponse des molécules à un champ électrique – *i. e.* la polarisabilité – cette énergie est sensible à l'orientation des molécules à l'intérieur du nuage de polarisation. Ainsi, le fait que le voisinage de chaque molécule soit variable et aléatoire introduit cette stochasticité dans les valeurs de l'énergie de polarisation. Pour une charge localisée, celle-ci varie donc de manière aléatoire d'un site à l'autre, et l'objet du chapitre 4 a été d'étudier la distribution statistique de cette variable aléatoire \mathcal{E}_p .

La charge dans le cristal d'acène est donc en présence d'un paysage énergétique vallonné, aussi bien du fait des énergies propres que des intégrales de transfert. Quelle peut être l'influence d'une telle situation sur l'état du porteur de charge ?

6.1.2 Interférences quantiques et localisation

Dans le cas d'un cristal qui serait parfait à basse température, du fait de l'existence d'une intégrale de transfert substantielle, la charge construit un état de Bloch étendu. Dans le chapitre 1, nous avons revu que ce même mécanisme est au cœur du transport cohérent, où la charge se propage grâce aux propriétés ondulatoires quantiques.

En présence d'un relief énergétique susmentionné, il en est de même. La charge « cherche » encore à s'étendre. Mais cette fois, les interférences qui, dans le système parfait, étaient toujours

constructives à cause de la périodicité du réseau, sont maintenant parfois destructives. Ainsi, apparaissent des zones du cristal où la probabilité de présence de la charge devient nulle : c'est le phénomène de *localisation*.

Mais la localisation n'est pas un simple effet spatial. En effet, on pourrait penser que le fait de réduire quelque peu l'extension spatiale des porteurs de charge n'a que peu d'influence sur le transport. En réalité, les conséquences de la localisation sont fondamentales. Ainsi, en présence de localisation, certaines grandeurs – par exemple, la résistivité – perdent toute pertinence dans le sens où elles ne sont même plus automoyennantes.

Grandeurs automoyennantes

Qu'est-ce qu'une grandeur automoyennante ? En physique classique macroscopique, toutes les grandeurs pertinentes sont automoyennantes. Soit, par exemple, un gaz de particules classiques dont chacune a une énergie appartenant à une distribution de valeur moyenne ϵ et d'écart type σ . Considérons maintenant un système de taille macroscopique. Son énergie \mathcal{E} est définie par

$$\mathcal{E} = \sum_i \epsilon_i$$

avec ϵ_i l'énergie de la particule i et en négligeant l'énergie d'interaction – au moins celle au-delà des plus proches voisins. Quelle est alors l'incertitude sur \mathcal{E} ? D'après le *théorème de la limite centrale*, la valeur moyenne $\langle \epsilon \rangle_n$ définie par

$$\langle \epsilon \rangle_n = \frac{1}{n} \sum_i \epsilon_i$$

converge vers ϵ à la vitesse $1/\sqrt{n}$. Par conséquent, $\langle \epsilon \rangle_n$ suit une distribution de moyenne ϵ et d'écart type $\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$. Ainsi, on en déduit que \mathcal{E} qui, par définition, vérifie

$$\mathcal{E} = n \langle \epsilon \rangle_n$$

est égal à ϵ , avec une incertitude $\Delta \mathcal{E} = \sqrt{n} \sigma$. Par conséquent, l'erreur relative que l'on fait sur \mathcal{E} vaut

$$\frac{\Delta \mathcal{E}}{\mathcal{E}} = \frac{\sigma}{\epsilon \sqrt{n}}$$

L'incertitude sur la valeur de l'énergie du système macroscopique devient donc négligeable lorsque le système atteint une taille macroscopique. C'est d'ailleurs à cette seule condition que l'on a pu construire des édifices tels que la thermodynamique classique. En effet, la valeur de l'énergie ne dépend pas de la configuration microscopique du système, mais seulement d'un nombre limité de paramètres macroscopiques tels que la température, la pression, etc.

Existe-t-il des grandeurs non-automoyennantes ? Même si la plupart des grandeurs pertinentes en sciences sont automoyennantes, il existe bien entendu une infinité de grandeurs qui ne le sont pas. Si l'on revient à l'exemple précédent et que l'on considère l'énergie ϵ_{\max} définie par

$$\epsilon_{\max} = \text{Max } \epsilon_i$$

cette grandeur est parfaitement définie, mais sa valeur peut changer énormément d'un tirage microscopique du système à l'autre.

Comment définir une grandeur automoyennante ? La grandeur \mathcal{E} vue au paragraphe ci-dessus est automoyennante au sens littéral du terme car, comme nous l'avons vu, c'est une valeur moyenne au facteur n près. Ainsi, toute grandeur qui se comporte comme une valeur moyenne et donc qui converge comme telle, d'après le théorème de la limite centrale, est une grandeur automoyennante : la grandeur elle-même converge quand

le système grandit.

Cette définition convient dans la plupart des cas, car les grandeurs intéressantes sont souvent des grandeurs additives et, par conséquent, des grandeurs qui se somment quand on construit un système macroscopique. Malgré tout, une acception plus générale pourrait être « toute grandeur aléatoire dont la valeur croît plus vite que son écart type lorsque l'on tend vers un système de taille macroscopique ».

Ainsi, en présence d'effets de localisation, si l'on ne tient compte que des effets cohérents, la résistance de deux échantillons macroscopiquement identiques pourra varier de plus de dix ordres de grandeurs. De surcroît, on montre que, dans un système où les états sont localisés, la résistance croît de manière exponentielle avec la taille du système.

À la suite de Pichard et André¹, on peut exprimer la conductance g en fonction des exposants de Liapounoff γ_i

$$g = \sum_{j=1}^{2M} \frac{2}{\text{ch}^2 \gamma_j N}$$

où N est la longueur et M la largeur du ruban.

Dans ce cas, il n'y a plus de transport cohérent à travers un système macroscopique, même à température nulle.

En partant de la formule de Kubo, Kramer et MacKinnon² expriment la conductivité en fonction de la distance moyenne de laquelle les composantes d'une paire électron-trou peuvent s'éloigner l'un de l'autre. Si cette distance est finie, on montre alors que la conductivité à température nulle – c'est-à-dire sans assistance des phonons – est nulle.

Il est donc fondamental de déterminer dans quelle mesure les états accessibles aux porteurs de charge sont localisés.

D'un point de vue pratique, l'important n'est pas de savoir si les états sont rigoureusement localisés ou non. En effet, certains théorèmes mathématiques utilisant le *scaling* laissent penser qu'à 2D tous les états sont localisés. Malgré tout, si l'extension caractéristique d'un état est bien supérieure à la taille de notre système, tout se passe comme s'il était étendu. Ainsi l'important pour nous est de comparer la localisation des états à la taille du système.

6.2 Hamiltonien de Anderson

Le point de départ de notre étude est l'hamiltonien donné par l'équation 4.6.

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{n=1}^N \mathcal{E}_{p_n} |n\rangle\langle n| + \sum_{|n-m|=1} J_{nm} |n\rangle\langle m| \quad (6.1)$$

C'est un hamiltonien de Anderson, du nom de P. W. Anderson qui, le premier, étudia ce type de modèles dans l'article³ fondateur de l'étude du phénomène de localisation. \mathcal{E}_{p_n} sont ici des variables aléatoires que l'on suppose indépendantes et gaussiennes à la suite de l'étude des corrélations du chapitre 4. $\langle x|n\rangle$ est une fonction d'onde atomique ou moléculaire centrée sur le site n . Enfin les intégrales de transfert J_{nm} vérifient la relation

¹ PICHARD et ANDRÉ Europhys. Lett. 2 (1986) n° 477.

² KRAMER et MACKINNON Rep. Prog. Phys. 56 (1993) pp. 1469-1564.

³ ANDERSON Phys. Rev. 109 (1958) p. 1492.

$$J_{nm} = J \exp - \frac{\mathcal{E}_{pn} + \mathcal{E}_{pm}}{\bar{\delta}} \quad (6.2)$$

En effet, nous avons vu dans le chapitre 4 que dans le cas d'un désordre faible, on peut remplacer la formule de renormalisation 4.7 par cette équation, résultat que l'on a vérifié numériquement dans le chapitre 4.

6.2.1 Densité de probabilité de la variable J_{nm}

Connaissant la distribution des énergies de polarisation \mathcal{E}_p , la définition de J_{nm} nous permet de déterminer analytiquement sa fonction de distribution.

La densité de probabilité associée à la somme de deux variables aléatoires gaussiennes centrées, de largeur σ , et considérées comme indépendantes, est une variable aléatoire gaussienne centrée, de largeur $\sqrt{2}\sigma$. Ainsi, la densité de probabilité $\varphi(S_0)$ associée à l'exposant S_0 de J_{nm} est

$$\varphi(S_0) = \frac{\bar{\delta}}{2\sigma\sqrt{\pi}} \exp - \left(\frac{S_0}{2\sigma} \right)^2$$

Enfin, la densité de probabilité notée $\varphi(J)$ associée à J doit vérifier

$$\begin{aligned} \varphi(J)dJ &= \varphi(S_0)dS_0 \\ \iff \varphi(J) &= \varphi(S_0)e^{-S_0} \end{aligned}$$

avec $J = e^{-S_0}$. Finalement

$$\varphi(J) = \frac{\bar{\delta}}{2\sqrt{\pi}\sigma} J^{-(1+(\bar{\delta}2\sigma)^2 \ln J)}$$

Par contre, contrairement à la variable \mathcal{E}_{pn} , les valeurs prises par J sur les différents sites ne sont pas indépendantes.

Il nous faut maintenant estimer le caractère localisé des états propres de cet hamiltonien. Ce caractère dépend de leur énergie. Il nous faut donc connaître l'énergie des porteurs de charge qui jouent un rôle effectif dans le transport. C'est pourquoi nous commençons notre étude par un calcul de la densité d'états liée à ce modèle.

6.3 Densité d'états

On cherche à résoudre l'équation aux valeurs propres

$$\hat{\mathbf{H}}|\psi\rangle = \mathcal{E}|\psi\rangle$$

Nous considérons ici la densité d'états liée à l'hamiltonien de Anderson 6.1. Nous avons par ailleurs évalué plus précisément la densité d'états dans le pentacène, en tenant compte des différentes valeurs de J (suivant la direction de transfert) données au paragraphe 3.2. Nous avons retrouvé des résultats proches de ceux de Cheng *et al.*⁴ Cependant, comme les calculs de localisation nous limitent à un modèle à une seule intégrale de transfert, par souci de cohérence, nous devons effectuer les calculs de densité pour cet hamiltonien là.

⁴ CHENG *et al.* J. Chem. Phys. 118 (2003) n° 8.

6.3.1 Méthode algébrique

Nous avons cherché dans deux directions. Tout d'abord, nous avons abordé le problème de front en inversant la matrice H par méthodes numériques. Toutefois, une telle inversion directe de matrices est gourmande en puissance de calcul, ce qui oblige à réserver cette méthode à de petits systèmes.

Nous avons écrit un code de C (cf. annexe C) générant la matrice H et grâce aux bibliothèques de calcul algébrique BLAS et LAPACK, nous avons obtenu la liste des valeurs propres associées à l'hamiltonien.

Étant donnée la puissance de calcul disponible, cette méthode permet de résoudre l'équation de Schrödinger pour 10 000 molécules.

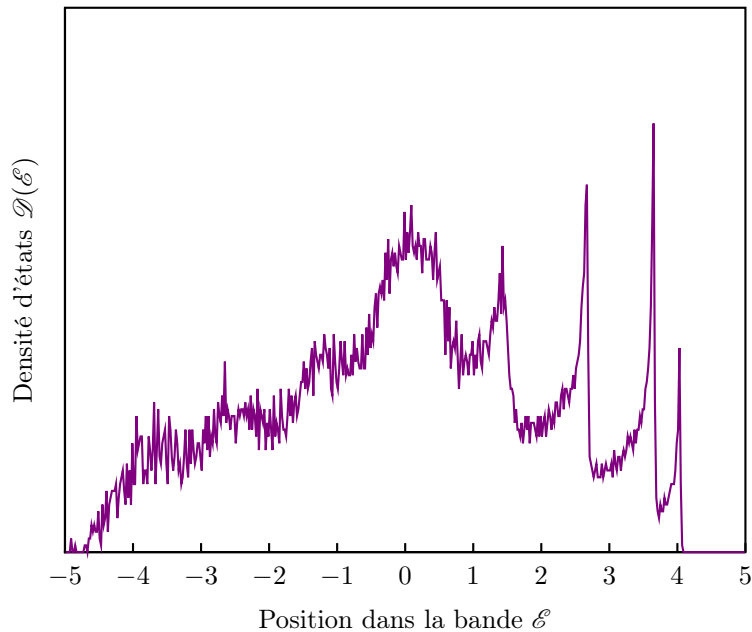


Figure 34 Densité d'états en fonction de l'énergie. Lorsque l'intervalle élémentaire devient trop petit, le nombre de valeurs propres, n'est plus suffisant pour obtenir une moyenne qui s'approche de la densité d'états.

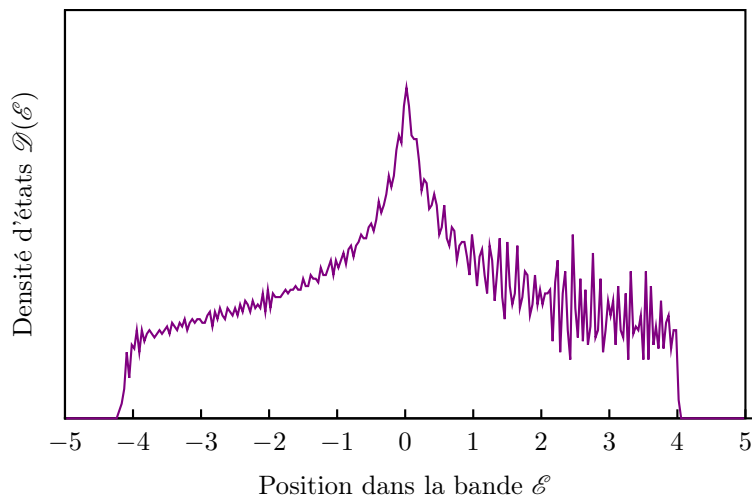


Figure 35 Densité d'états en fonction de l'énergie. Là encore, l'intervalle élémentaire est trop légèrement petit.

Résultats

À partir de la liste des valeurs propres, remonter à une densité d'états approchée implique une étape arbitraire. En effet, $\mathcal{D}(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ est le nombre d'états propres de $\widehat{\mathbf{H}}$ compris entre \mathcal{E} et $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ quand $d\mathcal{E}$ tend vers 0. Comme nous avons un nombre limité de valeurs propres, nous devons choisir $d\mathcal{E}$ assez grand pour avoir un nombre de valeurs propres moyen suffisant pour être significatif. Si l'on fait vraiment tendre $d\mathcal{E}$ vers 0, la densité devient tout simplement un peigne de Dirac, comme le montre la figure 34.

Comme le nombre total de valeurs propres est de l'ordre de 10 000, nous avons pris un intervalle d'échantillonnage tel que, en moyenne, le nombre de valeurs propres soit de 20 à 40. Au-dessous, on obtient un signal très bruité, comme on peut le voir en partie sur la figure 35 ; et au-dessus, on perd en finesse.

Densité d'états en fonction du désordre

Nous avons calculé la densité d'états pour différents désordres diagonaux et non-diagonaux corrélés, correspondant aux valeurs typiques attendues pour le désordre thermique vu au chapitre 4. Les figures 36 et 37 montrent ces valeurs, comparées à un calcul numérique de la densité d'état à désordre nul.

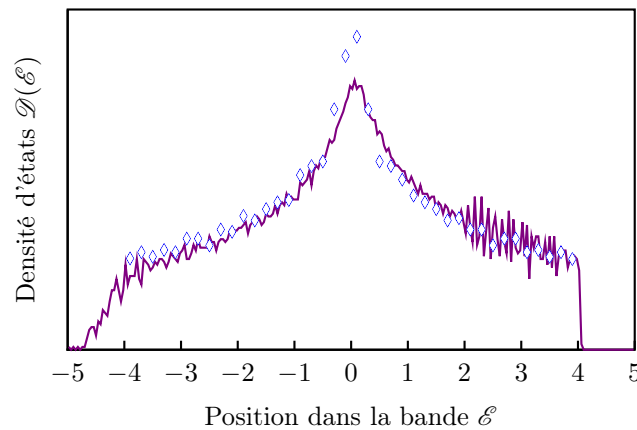


Figure 36 Densité d'états pour un désordre de largeur $\sigma = 0,5J$, avec J l'intégrale de transfert.

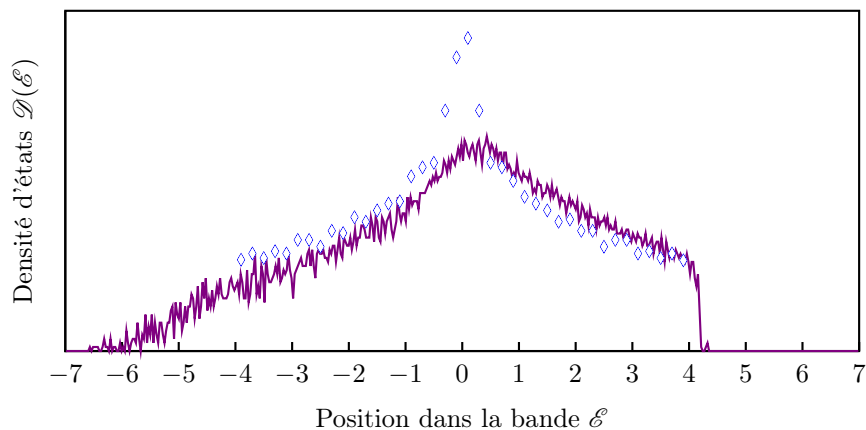


Figure 37 Densité d'états pour un désordre de largeur $\sigma = J$.

Conclusions

Bien qu'ayant limité nos calculs à un système de 10^4 particules, nous obtenons une allure assez précise de la densité d'états. La connaissance du nombre de porteurs nous donnerait accès au niveau de Fermi.

Nous observons aussi que la bande n'est pas symétrique et que la densité d'états « bave » du côté des énergies positives, c'est-à-dire au bord de bande qui correspond, dans nos dispositifs, au transport par les trous. Cet effet est dû à la forme particulière et non symétrique de la corrélation entre désordre diagonal et non diagonal de l'équation 6.2.

6.3.2 Pour aller plus loin : les polynômes de Lanczos

Comment faire pour s'attaquer à des systèmes plus grands ? On peut utiliser la méthode des polynômes de Lanczos. Cette méthode est fondée sur un algorithme théorique, qui conduit directement aux valeurs propres de $\widehat{\mathbf{H}}^5$.

Mais si l'on effectue naïvement le calcul, la densité d'états obtenue est fautive, en raison des limites imposées par le calculateur. En réalité, une bonne partie des valeurs propres sont un artefact de calcul. Il faut générer, par l'algorithme, beaucoup plus de valeurs propres que celles qui sont attendues, puis éliminer les artefacts. Cette étape, de loin la plus délicate, consiste à comparer les valeurs propres entre elles, et à éliminer celles qui sont redondantes, car les « vraies » valeurs propres ne vont se répéter.

Nous avons implémenté cette méthode en pensant qu'elle nous serait nécessaire pour obtenir une densité d'états d'états suffisamment précise. Mais étant donné les bons résultats obtenus avec la méthode directe, nous n'avons pas dépassé le stade des tests avec la méthode de polynômes. Il nous a paru inutile de chercher à obtenir une densité d'états très précise à partir d'un modèle à une intégrale de transfert lui-même grossier

6.4 Caractériser la localisation

Après avoir déterminé la position du bord de bande, c'est-à-dire l'énergie à laquelle on s'attend à trouver les porteurs de charge effectifs, nous devons maintenant caractériser la localisation de ces dernières. Mais quelle grandeur considérer ?

6.4.1 Nombre inverse de participation

Pour évaluer la localisation d'un état, on peut simplement rechercher dans quelle portion de l'espace la densité de probabilité de présence est sensiblement différente de zéro. Le nombre inverse de participation ρ , qui n'est autre que le second moment de la densité de probabilité, en fournit une mesure. En effet, si l'on note $|\psi\rangle$ l'état considéré

$$|\psi\rangle = \sum_n^N a_n |n\rangle$$

alors, par définition

$$\rho = \frac{1}{\sum_i^N a_i^2}$$

Ainsi, si l'on considère un état parfaitement étendu, $\rho = N$ et tend donc vers l'infini quand la taille du système croît. Au contraire, dans le cas d'un état localisé sur un site, $\rho = 1$.

En outre, on peut définir, à partir de ρ , une mesure du diamètre de l'état $|\psi\rangle$ en en prenant la racine cubique pour un système à trois dimensions.

D'un point de vue statistique, le nombre inverse de participation correspond à la probabilité que la particule reviendra au même endroit, après un temps infini⁶. Ainsi, lorsque ρ reste fini, même dans la limite thermodynamique, la particule ne peut pas diffuser loin d'un point donné, même pour des temps infinis.

⁵ CRISANTI, PALADIN et VULPIANI Products of random matrices in statistical physics.

⁶ KRAMER et MACKINNON Rep. Prog. Phys. 56 (1993) pp. 1469-1564.

Cette grandeur présente l'avantage d'être extrêmement facile à interpréter, contrairement aux exposants de Liapounoff que nous allons voir ci-dessous. Mais elle présente aussi un inconvénient, à savoir que l'on ne peut réaliser de tels calculs avec des systèmes de taille réelle, même avec des méthodes optimisées (cf. annexe C).

6.4.2 Exposants de Liapounoff

C'est la voie que nous choisissons ici pour estimer la localisation des états propres de l'hamiltonien. En effet, les exposants de Liapounoff sont les remplaçants naturels de la conductivité, par exemple, car ce sont des grandeurs automoyennantes. Et même si leur interprétation s'avère plus difficile que celle du nombre inverse de participation, on peut, à l'aide de ceux-ci, accéder à une longueur de localisation correspondant à un système infini.

Il est à noter que la longueur de localisation λ , que nous allons déterminer à l'aide des exposants de Liapounoff, n'est pas égale, en général, à la taille du système fournie par le nombre inverse de participation. La longueur de localisation correspond au taux de décroissance asymptotique de la fonction d'onde, et non à son extension.

6.5 Longueur de localisation

6.5.1 Définition

On cherche à caractériser les états propres $|\psi\rangle$ de l'hamiltonien de Anderson 6.1. Si l'on suppose que la base $|n\rangle$ est complète, ils vérifient

$$(\widehat{\mathbf{H}} - \mathcal{E})|\psi\rangle = 0 \quad \text{avec} \quad |\psi\rangle = \sum_{n=1}^N a_n |n\rangle$$

À une dimension, on obtient une relation de récurrence double entre les composantes a_n de ψ .

$$\langle n | (\widehat{\mathbf{H}} - \mathcal{E}) |\psi\rangle = 0 \iff (\mathcal{E}_{p_n} - \mathcal{E})a_n + J_{n,n+1}a_{n+1} + J_{n,n-1}a_{n-1} = 0$$

En adoptant le formalisme des matrices de transfert, on obtient finalement la relation suivante

$$\begin{pmatrix} a_{n+1} \\ a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{p_n}}{J_{n,n+1}} & -\frac{J_{n,n-1}}{J_{n,n+1}} \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_n \\ a_{n-1} \end{pmatrix}$$

On note T_N la matrice de transfert entre le rang 0 et le rang N.

$$T_N = \prod_{n=1}^N \begin{pmatrix} \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{p_n}}{J_{n,n+1}} & -\frac{J_{n,n-1}}{J_{n,n+1}} \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Définition de la longueur de localisation et théorème d'Oseledec

En 1968, Oseledec résout⁷ le problème posé par Anderson quelques années auparavant en démontrant le théorème qui porte son nom. Dans notre cas où la matrice T_N est réelle, il affirme que la limite

$$\gamma^j = \lim_{i \rightarrow \infty} \frac{\ln \Upsilon_i^j}{i} \quad (6.3)$$

est bien définie, où Υ_i^j est la j -ème valeur propre de la matrice de transfert T_i . Il montre ainsi que les grandeurs – que beaucoup recherchaient – qui se moyennent d'elles-mêmes lorsque le système tend vers une taille macroscopique, sont les exposants γ^j , *exposants de Liapounoff* du système. Ils sont les remplaçants naturels des grandeurs classiques telles que la conductivité.

⁷ OSELEDEC Trans. Moscow Math. Soc. 19 (1968) p. 197.

Pour nous ils revêtent une importance encore plus grande : ils nous donnent accès au comportement asymptotique des états propres de l'hamiltonien. En effet, lorsque n est suffisamment grand, chacun des vecteurs propres Ξ_n^j de la matrice de transfert T_n vérifie

$$\Xi_n^j \sim \Xi_0^j e^{\gamma_j n}$$

Si l'on définit la *longueur de localisation* λ comme l'inverse de l'exposant de Liapounoff le plus proche de l'unité, elle représente le minimum des taux de décroissance des vecteurs propres Ξ^j . Par conséquent, n'importe quel état propre de $\hat{\mathbf{H}}$ décroît plus vite que λ . En ce sens, c'est une mesure de la localisation.

Généralisation à 2 dimensions

Le système est alors un ruban comme représenté sur la figure 38

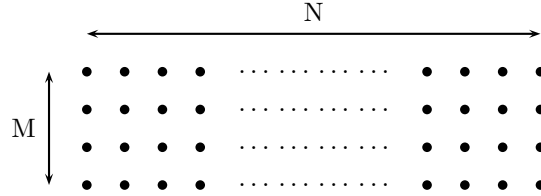


Figure 38 Représentation schématique du système à deux dimensions : un ruban de largeur M et de longueur N . Chaque point représente un site moléculaire caractérisé par un coefficient a_{nm} .

Matrice de transfert À deux dimensions, l'hamiltonien devient

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^M \mathcal{E}_{p_{n,m}} |n, m\rangle \langle n, m| + \sum_{|(n,m)-(p,q)|=1} J_{n,m}^{p,q} |n, m\rangle \langle p, q|$$

Pour un réseau carré, un site $|n, m\rangle$ est entouré de quatre voisins.

$$\begin{array}{ccccc} & & & & |n, m-1\rangle \\ & & & & \updownarrow \\ |n-1, m\rangle & & |n, m\rangle & & |n+1, m\rangle \\ & & & & \updownarrow \\ & & & & |n, m+1\rangle \end{array}$$

En procédant comme à une dimension, on obtient une relation de récurrence entre les coefficients $a_{i,j}$ relatifs à ces 5 sites.

$$\begin{aligned} \langle n | (\hat{\mathbf{H}} - \mathcal{E}) | \psi \rangle &= 0 \\ \iff (\mathcal{E}_{p_{n,m}} - E) a_{n,m} + J_{n,m}^{n,m+1} a_{n,m+1} + J_{n,m}^{n,m-1} a_{n,m-1} + J_{n,m}^{n+1,m} a_{n+1,m} + J_{n,m}^{n-1,m} a_{n-1,m} &= 0 \end{aligned}$$

Si l'on note

$$A_n = \begin{pmatrix} a_{n,0} \\ \vdots \\ a_{n,M} \end{pmatrix}$$

la relation précédente prend alors la forme

$$A_{n+1} = M_n A_n + \tilde{M}_{n-1} A_{n-1}$$

avec M_n qui vérifie

$$M_n = \begin{pmatrix} \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{Pn,0}}{J_{n,0}^{n+1,0}} & -\frac{J_{n,0}^{n,1}}{J_{n,0}^{n+1,0}} & & & & -\frac{J_{n,0}^{n,M}}{J_{n,0}^{n+1,0}} \\ -\frac{J_{n,1}^{n,0}}{J_{n,1}^{n+1,1}} & \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{Pn,1}}{J_{n,1}^{n+1,1}} & -\frac{J_{n,1}^{n,2}}{J_{n,1}^{n+1,1}} & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & -\frac{J_{n,m}^{n,m-1}}{J_{n,m}^{n+1,m}} & \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{Pn,m}}{J_{n,m}^{n+1,m}} & -\frac{J_{n,m}^{n,m+1}}{J_{n,m}^{n+1,m}} & \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & & -\frac{J_{n,M-1}^{n,M-2}}{J_{n,M-1}^{n+1,M-1}} & \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{Pn,M-1}}{J_{n,M-1}^{n+1,M-1}} & -\frac{J_{n,M-1}^{n,M}}{J_{n,M-1}^{n+1,M-1}} \\ -\frac{J_{n,M}^{n,M+1}}{J_{n,M}^{n+1,M}} & & & & & \frac{\mathcal{E} - \mathcal{E}_{Pn,M}}{J_{n,M}^{n+1,M}} & -\frac{J_{n,M}^{n,M+1}}{J_{n,M}^{n+1,M}} \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

et

$$\tilde{M}_{n-1} = \begin{pmatrix} -\frac{J_{n,0}^{n-1,0}}{J_{n,0}^{n+1,0}} & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & -\frac{J_{n,m}^{n-1,m}}{J_{n,m}^{n+1,m}} & & & \\ & & & \ddots & & \\ & & & & -\frac{J_{n,M}^{n-1,M}}{J_{n,M}^{n+1,M}} & \end{pmatrix}$$

Finalement,

$$\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ A_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_n & \tilde{M}_{n-1} \\ \mathbb{1} & \mathbb{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_n \\ A_{n-1} \end{pmatrix}$$

On retrouve donc le formalisme de la matrice de transfert avec, cette fois-ci, une matrice de dimension $2M \times 2M$ où M est la largeur du système.

La même méthode permet aussi de ramener un problème à trois dimensions à un

6.5.2 Comprendre les exposants de Liapounoff

Commençons par le cas « trivial » du système parfaitement ordonné. La matrice de transfert t_i entre le rang i et le rang $i + 1$ est alors uniforme

$$\forall i \quad t_i = t_0 = t$$

Considérons l'évolution d'un vecteur aléatoire \vec{u}_0 . On décompose \vec{u}_0 dans la base propre $\{\vec{\xi}_i\}_{(i \in [1, 2M])}$ de t

$$\vec{u}_0 = \sum_{i=1}^{2M} v^i \vec{\xi}_i$$

On fait évoluer \vec{u}_0 p fois, ce qui nous donne \vec{u}_p

$$\vec{u}_p = t^p \vec{u}_0 = \sum_{i=1}^{2M} u^i e^{p\gamma_i} \vec{\xi}_i$$

La formule précédente montre que les exposants de Liapounoff γ_i représentent les taux de croissance ou de décroissance des composantes du vecteur \vec{u} au cours de son évolution. Bien entendu, l'exposant qui va dominer est celui ayant la partie réelle la plus élevée. Mais comme le vecteur d'état doit être normé, on ne doit considérer que les exposants négatifs (Les exposants positifs dans une direction de propagation deviennent négatifs dans l'autre).

C'est pourquoi l'on cherche l'exposant le plus proche de zéro ou, de manière équivalente, la valeur propre de t la plus proche de 1. Cet exposant correspond à la décroissance la plus lente possible de notre système : quel que soit le vecteur initial, s'il décroît, alors le taux de décroissance sera plus grand que γ . C'est l'inverse de γ , noté λ , que l'on appelle *longueur de localisation*. C'est un majorant de la décroissance asymptotique des vecteurs d'états.

Longueur de localisation et valeur propre de l'hamiltonien

Dans ce qui précède, nous avons supposé que l'énergie \mathcal{E} intervenant dans les matrices de transfert est une valeur propre de l'hamiltonien. Que se passe-t-il si ce n'est pas le cas ? Autrement dit, est-ce que le fait que \mathcal{E} soit ou non solution de l'équation de Schrödinger modifie le résultat du calcul ? Cette question est fondamentale d'un point de vue numérique. S'il faut effectivement que l'énergie soit valeur propre pour obtenir le bon exposant de Liapounoff, cela implique que l'on va devoir diagonaliser $\hat{\mathbf{H}}$ avant de faire le calcul, ce qui est impossible pour un système aussi grand. Quand bien même ce serait possible, comme nous travaillons en précision finie, nos valeurs de \mathcal{E} ne sont jamais exactement solutions de l'équation de Schrödinger. Évaluer l'effet de cette imprécision sur le résultat final serait bien difficile et rendrait la méthode inexploitable.

Qu'est-ce qu'un vecteur propre de $\hat{\mathbf{H}}$? Soit $|\psi_0\rangle$ un vecteur propre de l'hamiltonien

$$|\psi_0\rangle = \sum_{n,m} a_{nm} |n, m\rangle$$

Si je connais u_0

$$u_0 = \begin{pmatrix} a_{11} \\ \vdots \\ a_{1M} \end{pmatrix}$$

c'est-à-dire les coefficients a_{ij} de la première colonne du ruban, alors, comme ψ_0 vérifie l'équation de Schrödinger, nous pouvons déduire par la méthode des matrices de transfert tous les autres coefficients a_{ij} . Supposons, pour simplifier, que le ruban soit bouclé dans le sens de la longueur, c'est-à-dire que l'on impose les conditions de Born-von Karman. (On pourrait bien sûr imposer toute autre condition aux limites.) Dans ce cas, une fois calculé le dernier vecteur u_N , si je calcule u_{N+1} , je dois retrouver u_0 . Et c'est justement à cela que l'on va reconnaître le caractère de vecteur propre de ψ_0 . En effet, rien n'empêche de prendre un vecteur initial quelconque (c'est d'ailleurs ce que l'on va faire) et de le propager par les matrices de transfert. Quand nous faisons cela, nous parcourons en fait le système de N équations que représente l'équation de Schrödinger. Autrement dit, la propagation de u_0 à u_N équivaut à imposer les $N - 1$ premières équations du système, mais, seul le vecteur propre vérifiera aussi la dernière relation qui, dans l'exemple ci-dessus, est $u_{N+1} = u_0$.

En résumé, la propriété « être vecteur propre de $\hat{\mathbf{H}}$ » fait intervenir toutes les équations du système.

Qu'en est-il des exposants de Liapounoff ? Lorsque l'on multiplie entre elles les matrices de transfert t_i , le théorème d'Oseledec affirme qu'il va y avoir convergence des exposants de

Liapounoff. Supposons que la convergence ait lieu – à la précision recherchée – après P pas de multiplication, et que le système soit de taille $10P$. La matrice T_{3P}

$$T_{3P} = \prod_{i < 3P} t_i$$

nous donne accès aux exposants de Liapounoff, tout comme les matrices T_{4P} , T_{5P} , etc., alors qu'à ce stade du calcul, nous sommes encore incapables de dire si \mathcal{E} sera ou non valeur propre de l'hamiltonien puisque cela dépend des $7P$ pas de calcul restants. Tout porte d'ailleurs à croire que, suivant la taille du système, \mathcal{E} pourra parfois être valeur propre et d'autres non. On peut le montrer de manière simple et convaincante avec un système à une dimension sans désordre.

Si l'on considère une chaîne bouclée de N sites dans le modèle des liaisons fortes. Pour simplifier, on considère l'exposant de Liapounoff en $\mathcal{E} = 0$. Cet exposant ne dépend pas de N car, comme le système est sans désordre, toutes les matrices t_i sont identiques, et donc la longueur de convergence P dans ce système vaut 1. Or par symétrie, on montre facilement que si N est pair $\mathcal{E} = 0$ est valeur propre, alors que si N est impair, elle ne l'est pas.

On voit donc dans ce cas simple que la valeur de l'exposant de Liapounoff ne dépend pas du caractère de valeur propre de \mathcal{E} . Et c'est bien compréhensible car, comme on l'a vu, l'exposant de Liapounoff est une propriété de la distribution du désordre qui n'est pas liée à la taille du système – une fois la taille de convergence p dépassée – alors que la valeur propre est une propriété du système total.

En conclusion, on peut considérer que la valeur de l'exposant calculée avec une énergie \mathcal{E} est celle qu'aurait l'exposant de Liapounoff si \mathcal{E} était valeur propre de l'hamiltonien ce qui valide la démarche numérique que nous adopterons par la suite.

Modèle 1D sans désordre

Dans le cas où le désordre est nul, le calcul de l'exposant de Liapounoff revient juste à diagonaliser la matrice de transfert t , qui est de dimension 2×2

$$t = \begin{pmatrix} \mathcal{E} - \mathcal{E}_p & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

On obtient deux valeurs propres v_+ et v_-

$$v_{\pm} = \frac{\mathcal{E} \pm \sqrt{\mathcal{E}^2 - 4}}{2}$$

Cas $|\mathcal{E}| < 2J$ Les racines sont complexes et de module 1. On montre que

$$v_{\pm} = e^{i\vartheta(\mathcal{E})} \quad \text{avec} \quad \vartheta(\mathcal{E}) = \text{Arccos} \left(\frac{\mathcal{E}}{2} \right)$$

Ainsi, l'action de la matrice de transfert est uniquement de déphaser le vecteur en conservant sa norme. On retrouve ici la caractéristique des états de Bloch : le vecteur d'état solution de l'hamiltonien vérifie la symétrie de translation du système ($\hat{\mathbf{H}}$ commute avec $\hat{\mathbf{T}}_r$). Comme le vecteur ne subit aucun amortissement, on en déduit qu'à l'intérieur de la bande, la longueur de localisation vaut l'infini, ce qui est cohérent puisque l'on sait par ailleurs que les états de Bloch sont des états étendus.

Cas $|\mathcal{E}| > 2J$ On choisit la racine la plus proche de 1. On obtient

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= -\ln \frac{\mathcal{E} - \sqrt{\mathcal{E}^2 - 4}}{2} & \text{si } \mathcal{E} > 2J \\ \frac{1}{\lambda} &= -\ln \frac{\mathcal{E} + \sqrt{\mathcal{E}^2 - 4}}{2} & \text{si } \mathcal{E} < -2J \end{aligned}$$

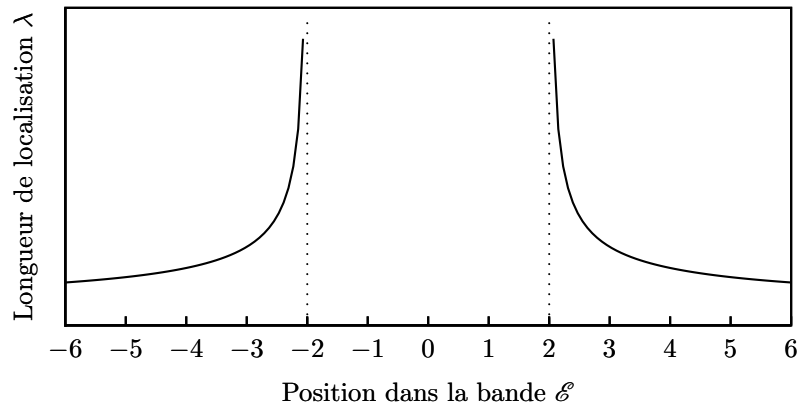


Figure 39 Longueur de localisation dans un système à une dimension sans désordre en fonction de l'énergie propre de l'état considéré.

En dehors de la bande, la longueur de localisation décroît rapidement vers 0. Mais, contrairement à ce que l'on aurait pu croire, elle n'est pas nulle. Mathématiquement, la continuité empêche une telle nullité dès que l'on sort de la bande, mais physiquement, quel peut être le sens d'un tel exposant ?

Il est clair qu'avec une distribution sans aucun désordre, il ne peut y avoir aucun état propre en dehors de la bande. Considérons cependant un système avec un site, et un seul, ayant une énergie différente des autres. Si ce site se trouve au « début » du système, pour un système suffisamment grand, l'exposant de Liapounoff sera égal à celui calculé précédemment si la précision est suffisante. Par ailleurs, le défaut que représente ce site, va parfois entraîner l'apparition d'un état ayant une énergie \mathcal{E} en dehors de la bande sans désordre. La longueur de localisation correspondant à cet état sera égale à l'une des valeurs non nulles en dehors de la bande trouvées ci-dessus.

Croissance sub et surexponentielle Il se trouve que, dans le cas de figure sans désordre, la croissance des exposants est purement exponentielle ; mais il se pourrait que dans le cas général, elle soit parfois plus lente ou même plus rapide. Dans cette dernière situation, par exemple, nous n'aurions pas convergence de la suite 6.3. Ainsi, le théorème d'Oseledec prouve qu'une croissance surexponentielle n'a jamais lieu. Quant à une évolution subexponentielle, elle disparaît dans le passage à la limite du logarithme de l'équation visée.

Modèle à deux dimensions sans désordre

Nous avons repris les calculs pour un système à deux dimensions de différentes largeurs. Il nous faut maintenant choisir des conditions aux limites latérales. Pour étudier l'influence de ces dernières, nous avons étudié deux situations : les conditions périodiques de Born-von Karman et les conditions aux limites nulles.

Ruban de largeur $M = 2$ Dans le cas d'un ruban de largeur 2, les conditions aux limites latérales n'interviennent pas. En effet, si l'on s'intéresse à la matrice de transfert, on voit que le système est trop petit pour faire intervenir une quelconque condition aux limites.

$$t = \begin{pmatrix} \mathcal{E} & -1 & -1 & 0 \\ -1 & \mathcal{E} & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Nous pouvons encore calculer explicitement les valeurs propres v de t

$$v = \frac{\pm 1 + \mathcal{E} + \sqrt{\mathcal{E}^2 \pm 2\mathcal{E} - 3}}{2} \quad \text{ou} \quad v = \frac{\pm 1 + \mathcal{E} - \sqrt{\mathcal{E}^2 \pm 2\mathcal{E} - 3}}{2}$$

Comme pour le système à une dimension, nous aurons une longueur de localisation infinie si les valeurs propres ont une partie imaginaire. En effet, cela revient ici à ce que le radicande soit négatif. Dans ce cas, les racines sont égales à

$$v = \frac{\pm 1 + \mathcal{E} + i\sqrt{-\mathcal{E}^2 \mp 2\mathcal{E} + 3}}{2} \quad \text{ou} \quad v = \frac{\pm 1 + \mathcal{E} - i\sqrt{-\mathcal{E}^2 \mp 2\mathcal{E} + 3}}{2}$$

Si l'on calcule le module des deux premières racines, on obtient

$$|v|^2 = \frac{(\pm 1 + \mathcal{E})^2 - \mathcal{E}^2 \mp 2\mathcal{E} + 3}{4} = 1$$

Les deux autres étant leurs conjuguées, elles sont aussi de module unité. La longueur de localisation sera bien infinie dans ce cas. Reste à savoir à quel domaine d'énergie cela correspond. L'étude du signe du polynôme sous le radical conduit au domaine $[-3J, 3J]$. Nous le vérifions à l'aide d'un calcul numérique qui conduit à la figure 40. En dehors de ce domaine, la longueur de localisation décroît très vite vers 0.

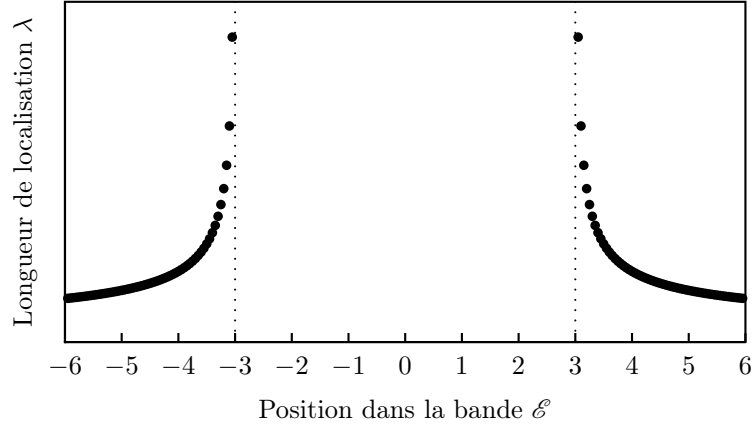


Figure 40 Longueur de localisation obtenue pour un ruban de largeur 2, sans désordre, en fonction de l'énergie.

On aurait pu s'attendre à une bande de largeur $8J$, comme c'est le cas pour un système infini à deux dimensions. Or, ce n'est pas le cas. Qu'en est-il alors quand la largeur du système augmente ?

Ruban de largeur $M > 2$ À partir d'une largeur $M = 3$, les conditions aux limites latérales vont jouer leur rôle. Par exemple, pour $M = 4$, suivant que nous choisissons des conditions de Born-von Karman ou des conditions de type corde de violon, nous obtenons respectivement les deux matrices t_{BVK} et t_0 avec

$$t_{\text{BVK}} = \begin{pmatrix} \mathcal{E} & -1 & 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & \mathcal{E} & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \mathcal{E} & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & \mathcal{E} & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

et

$$t_0 = \begin{pmatrix} \mathcal{E} & -1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & \mathcal{E} & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \mathcal{E} & -1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & \mathcal{E} & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

En choisissant pour les bords latéraux des conditions aux limites périodiques, il se trouve que les résultats ne varient pas avec la largeur à partir de $M = 4$. En effet, comme le montre la figure 41, pour $M = 3$, nous avons une longueur de localisation infinie dans le domaine dissymétrique $[-3J, 4J]$ en dehors duquel nous observons la même décroissance que pour $M = 2$. À partir de $M = 4$, nous retrouvons la bande du système infini à deux dimensions entre $-4J$ et $4J$, avec là encore, la même décroissance, et ce pour tout M .

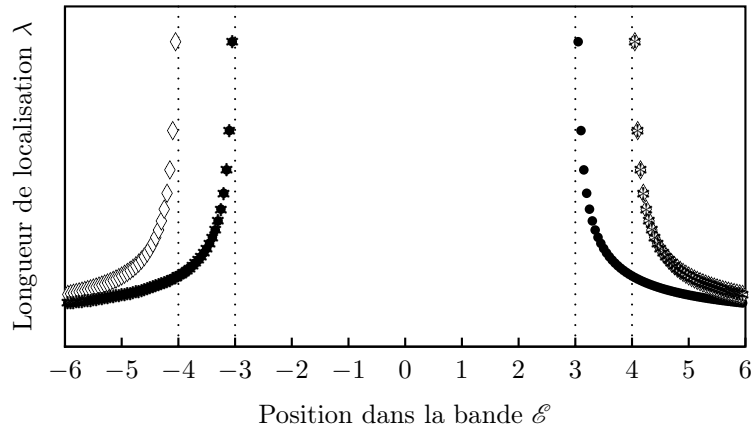


Figure 41 Variation de la longueur de localisation en fonction de la largeur du ruban, avec des conditions aux limites périodiques. Pour un ruban de largeur 2, le domaine de longueur de localisation infinie est $[-3J, 3J]$ (\bullet). Pour une largeur de 3, le domaine devient dissymétrique $[-3J, 4J]$ ($*$). À partir d'une largeur de 4, on retrouve la bande théorique $[-4J, 4J]$ (\diamond).

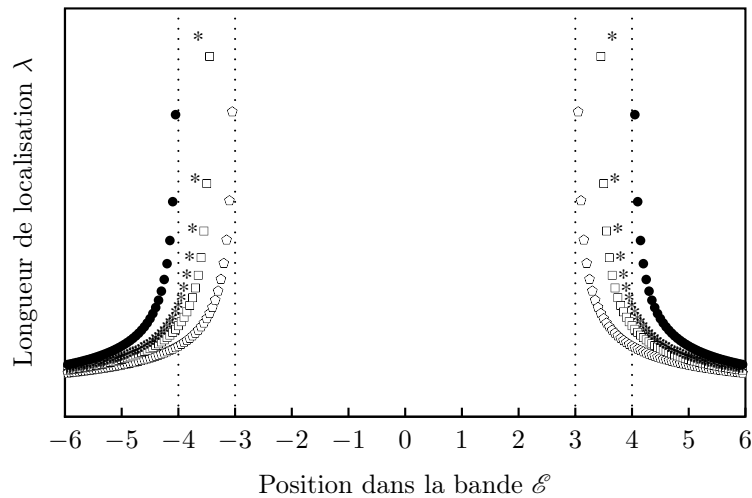


Figure 42 Variation de la longueur de localisation en fonction de la largeur du ruban avec des conditions aux limites nulles. Lorsque la largeur passe de 2 à ∞ , le domaine de longueur de localisation infinie passe régulièrement de $[-3J, 3J]$ à $[-4J, 4J]$.

Si nous considérons le ruban nu, c'est-à-dire sans conditions de rebouclage latéral, le comportement est plus régulier, comme le montre la figure 42. Lorsque l'on fait croître la largeur du ruban, on observe un élargissement symétrique de la bande du domaine $[-3J, 3J]$ observé pour $M = 2$ à une largeur $[-4J, 4J]$, que l'on n'atteint strictement que pour une largeur infinie. Pour donner un ordre de grandeur, pour $M = 30$, largeur typique dans nos calculs, la largeur de la bande est supérieure à $7,96J$.

Une remarque s'impose ici. Dans le système à une dimension, nous avons vu que, à l'intérieur de la bande, toutes les valeurs propres sont de module un sur tout l'intervalle d'énergie. À deux dimensions, il n'en est rien. La figure 43 illustre ce point pour un ruban de largeur $M = 4$. Nous avons tracé les variations de l'exposant associé à chacune des quatre premières valeurs propres, les quatre autres donnant les mêmes courbes. On voit que seule l'une des valeurs propres conduit à une longueur de localisation infinie sur l'ensemble de la bande.

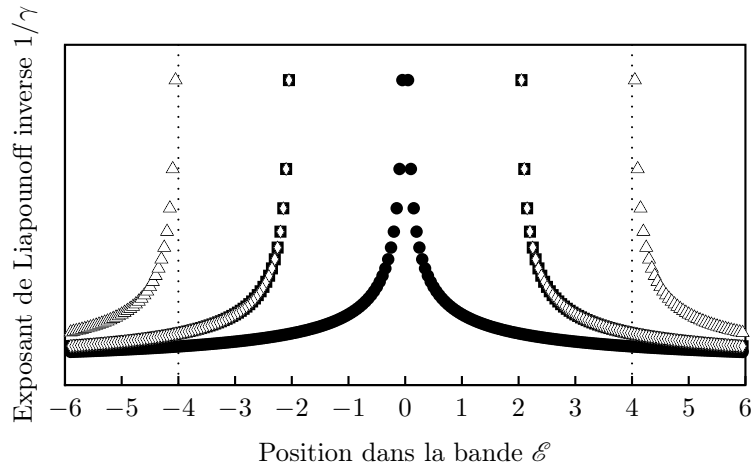


Figure 43 Inverse des quatre premiers exposants de Liapounoff pour un ruban de largeur 4. Seul l'un des exposants est nul sur l'ensemble de la bande.

Et cela se retrouve quelle que soit la largeur du système : au centre de la bande, presque tous les états propres de l'hamiltonien correspondent à une longueur de localisation infinie, mais lorsque l'on s'approche du bord de la bande, seuls quelques états propres de $\hat{\mathbf{H}}$ peuvent se propager à travers le système. Où l'on voit apparaître la fragilité des états du bord de bande face à la localisation : ce sont toujours ces états qui se localisent les premiers en présence de désordre.

6.5.3 Dans un système désordonné

Que se passe-t-il pour un système désordonné ? À chaque pas de calcul n , la matrice de transfert t_n va être différente : le raisonnement simple précédent tombe mais intervient alors le théorème d'Oseledec. Si l'on s'intéresse à ce qui traverse un assez grand système, le théorème montre que les exposants de Liapounoff ne dépendent pas du tirage : ils sont automoyennants.

On peut le montrer simplement dans un cas particulier de désordre où les vecteurs propres de la matrice de transfert restent constants, et où seules les valeurs propres sont aléatoires. Si l'on note $e^{\gamma_n^i}$ la valeur propre de la i -ième matrice de transfert t_i associée au n -ième vecteur propre, alors l'exposant de Liapounoff γ_n s'écrit

$$\gamma_n = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^m \gamma_n^i}{m}$$

Le théorème d'Oseledec se réduit dans ce cas à la loi des grands nombres.

Si l'on considère un système avec un désordre suffisamment petit, on comprend ce qui se passe par exemple pour le premier exposant de Liapounoff. Chaque matrice de transfert va voir son premier vecteur propre légèrement décalé par rapport au vecteur correspondant du système sans

désordre, et il en est de même pour la valeur propre associée. Le première valeur propre de la matrice de transfert T_N est donc une variable aléatoire essentiellement liée à la première valeur propre de chaque matrice t_i : c'est presque leur produit mais pas tout à fait car les vecteurs propres de celles-ci ne sont pas alignés. On comprend que les effets se moyennent lorsque N tend vers l'infini et que l'on ait une convergence. Le théorème montre que les variables qui convergent sont les exposants de Liapounoff, et ce, quel que soit le désordre. Ces exposants sont donc les grandeurs naturelles du système macroscopique, car elles sont automoyennantes.

6.5.4 *Finite size scaling*

Après ces considérations sur des petits systèmes désordonnés, nous devons discuter un point important sur le plan numérique : les conditions aux limites latérales. En effet, nous avons vu ci-dessus que même la largeur de bande, pour de petits systèmes, peut être modifiée en fonction de ces conditions. Elles influent aussi sur la longueur de localisation et en réalité, la sensibilité aux conditions aux limites est même une caractéristique centrale pour déterminer les systèmes où intervient la localisation⁸. En fait, nous nous intéressons à des systèmes à 2 dimensions de largeur presque infinie. C'est pourquoi l'idée va être d'extrapoler, à partir de calculs en largeur finie, la longueur de localisation pour un système de largeur infinie. Nous évacuons ainsi du même coup, les problèmes de biais, qu'entraînent des conditions aux limites latérales arbitraires. Pour le faire, nous allons utiliser l'hypothèse du *finite size scaling*.

D'après l'article de MacKinnon et Kramer⁹, étant donné que notre désordre est toujours inférieur à $4J$, nous pouvons identifier la longueur de localisation λ d'un système infiniment large avec la limite

$$\lim_{M \rightarrow \infty} \lambda(M)$$

où $\lambda(M)$ est la valeur obtenue pour un ruban de largeur M . Lorsque M tend vers l'infini, comme $\lambda(M)/M$ tend vers 0, nous pouvons effectuer un développement limité de cette dernière en fonction de $1/M$. La valeur de λ correspond alors au terme du premier ordre. Dans la pratique, comme nous le verrons au paragraphe 6.7.1, nous calculons $\lambda(M)$ pour différentes valeurs de M . Par comparaison avec un polynôme du second ordre $ax + bx^2$, nous en déduisons le paramètre a optimal, qui est la longueur de localisation recherchée.

6.6 Implémentation numérique

Nous cherchons maintenant à calculer numériquement les exposants de Liapounoff qui décrivent notre système (cf. annexe E). Il s'agit donc *a priori* de calculer la matrice T_n , avec n suffisamment grand pour que la suite 6.3 converge, puis d'en extraire les valeurs propres pour en déduire les exposants. Cette méthode n'est pas la plus efficace et, surtout, ne permet pas d'obtenir les exposants recherchés si elle est implémentée de manière « naïve ».

6.6.1 Dépassement de la limite de précision

Pour simplifier, considérons uniquement deux valeurs propres $v_1 = e^{\gamma_1}$ et $v_2 = e^{\gamma_2}$ de la matrice t_n et supposons que le système soit parfaitement ordonné. Dans ce cas, si l'on calcule

$$T_N = \prod_{i=1}^N t_i$$

les deux valeurs propres de T_N correspondantes sont

$$\begin{cases} \Upsilon_1 = v_1^N \\ \Upsilon_2 = v_2^N \end{cases}$$

d'où

$$\frac{\Upsilon_1}{\Upsilon_2} = e^{n(v_1 - v_2)}$$

⁸ THOULESS Physics Reports 13 (1974) p. 93.

⁹ MACKINNON et KRAMER Phys. Rev. Lett. 47 (1981) p. 1546.

En supposant que les valeurs propres ne soient séparées que par un facteur 2, et en notant que la précision d'un ordinateur (avec un processeur 32 bits) est de l'ordre de 10^{-16} c'est-à-dire 16 chiffres significatifs, alors comme

$$2^{50} \sim 10^{16}$$

par conséquent, au bout de 50 pas de calculs, la plus petite des deux valeurs propres sera arrondie à 0 par le calculateur. Or, la convergence vers les exposants nécessite plusieurs dizaines de milliers de pas de calculs ! Cette méthode directe est donc vouée à l'échec.

Il y a une autre manière de voir cet effet, qui nous indique aussi une solution. Il s'agit de considérer la représentation graphique d'un vecteur u_n quelconque, calculé par exemple à partir de $u_0 = (1/2, 1/2)$ dans la base propre relative aux valeurs propres v_1 et v_2 , tel que

$$u_n = T_n u_0$$

Après quelques étapes, le vecteur u_n ne peut être distingué du vecteur propre associé à la plus grande des valeurs propres. Ainsi, on voit que si l'on calcule l'évolution du vecteur u_n , on aura directement accès à l'exposant de Liapounoff le plus grand : c'est une bonne nouvelle. En effet, d'un point de vue calculatoire, il est nettement moins coûteux, en mémoire et en temps, de calculer l'évolution d'un vecteur que d'une matrice. De plus, pour obtenir la valeur propre, inutile de diagonaliser la matrice qui, comme nous le verrons, peut-être grande. La valeur propre est directement accessible à travers la norme du vecteur.

Toutefois, on n'a ainsi accès qu'à une seule des valeurs propres de T_n : la plus grande. Or, comme nous l'avons vu, nous recherchons la valeur propre la plus proche de 1.

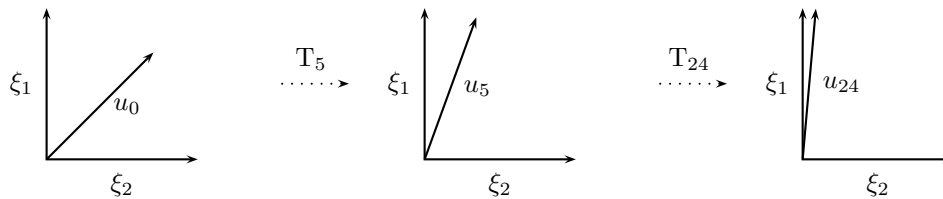


Figure 44

6.6.2 Orthonormalisation de Schmidt

Dans le vecteur u_n , la composante correspondant au premier vecteur propre masque celle correspondant au second. Pour accéder à la seconde, nous allons nous débarrasser de la première grâce à une orthonormalisation de Schmidt¹⁰.

6.6.3 Méthode de calcul du n -ième exposant de Liapounoff

Si l'on recherche le n -ième exposant de Liapounoff, il faut partir de n vecteurs aléatoires indépendants u_0^i . Ces vecteurs doivent être aléatoires de façon avoir une composante non nulle selon chaque vecteur propre de la matrice de transfert. Comme précédemment, nous les faisons ensuite évoluer

$$\forall i \quad u_p^i = T_p u_0^i$$

Après p pas de calculs, p étant à préciser, on normalise u_p^1 , puis on orthonormalise u_p^2 par rapport à u_p^1 , etc.

Orthonormalisation de Schmidt

L'orthonormalisation de Schmidt consiste à obtenir une base orthonormée à partir de n vecteurs \vec{u}_i indépendants. Tout vecteur \vec{u}_i de l'ancienne base donne comme vecteur de

¹⁰CRISANTI, PALADIN et VULPIANI Products of random matrices in statistical physics.

$$\left| \begin{array}{l} \text{la nouvelle base le vecteur } \vec{v}_i \\ \\ \vec{v}_i = \frac{\vec{u}_i - \sum_{j < i} \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \vec{u}_j}{|\vec{u}_i - \sum_{j < i} \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \vec{u}_j|} \end{array} \right.$$

On orthonormalise chacun des u_p^i par rapport à tous les précédents. On fait ensuite à nouveau évoluer ces vecteurs de p pas, avant de les réorthonormaliser, et ainsi de suite.

Que se passe-t-il en théorie ? Si après p pas, u_1^p est très proche du premier vecteur propre Ξ_1 de la matrice T_p , alors le fait d'orthonormaliser u_2^p supprime la composante suivant Ξ_1 ou, au moins, la rend négligeable devant les autres. Ce vecteur est alors très proche du deuxième vecteur propre Ξ_2 de T_p , car, comme la composante suivant Ξ_1 domine celle suivant Ξ_2 , la composante suivant Ξ_2 domine toutes les suivantes. Il faut que p soit suffisamment grand pour qu'il en soit ainsi.

Ainsi, les orthonormalisations successives alignent chacun des vecteurs u_i^p suivant le i -ème vecteur propre de T_p . Et cela sera d'autant plus juste que p est grand, c'est-à-dire que l'écart entre valeurs propres successives est grand. Il suffit ensuite de répéter ces étapes autant de fois que nécessaire pour que la matrice T_N converge. En effet, après seulement p pas, u_1^p est peut-être suivant Ξ_1 , mais la valeur propre associée à celui-ci n'a pas convergé.

Détermination de p

La valeur de p n'est pas si facile que cela à évaluer. En effet, nous venons de voir que p doit être le plus grand possible pour que l'orthonormalisation de Schmidt soit efficace, c'est-à-dire pour rendre négligeable, dans tout vecteur u_j^p , toute composante de Ξ_j tel que $j < i$. C'est essentiel car, dans le cas contraire, l'évolution de chacun des u_i^p serait biaisée par une composante due aux autres vecteurs propres, d'autant plus que les valeurs propres sont différentes les unes des autres. À ce stade, nous envisageons donc de choisir p très grand. Malheureusement, nous ne pouvons pas car comme nous l'avons déjà vu au paragraphe 6.6.1, pour que l'information concernant les petites valeurs propres ne soit pas perdue dans les arrondis de l'ordinateur, il faut aussi que p vérifie

$$e^{(\gamma_1 - \gamma_n)p} < 10^{-16}$$

avec γ_n le plus petit exposant de Liapounoff recherché. Or, si γ_1 et γ_2 sont séparées par un facteur 3, on voit que p doit être inférieur à 16.

Comment être sûr alors que la valeur choisie conduit au bon résultat ? Un moyen consiste à effectuer, avec le p choisi, le calcul à désordre nul, calcul dont on connaît par ailleurs le résultat (cf. paragraphe 6.5.2). On peut alors s'assurer que p est suffisamment petit pour permettre la convergence du calcul.

Stockage des valeurs propres

La procédure décrite ci-dessus normalise les vecteurs u_i^n tous les p pas. Or, nous avons vu que c'est la croissance de la norme qui nous permet d'accéder à la valeur propre. C'est pourquoi, à chaque étape d'orthonormalisation, nous gardons en mémoire la norme des vecteurs. Plus précisément, pour chaque vecteur u_n^i , nous avons une variable de stockage γ_i qui est nulle au départ et telle que tous les p pas

$$\gamma_i = \gamma_i + \ln u_i^n$$

Ainsi, à la fin du calcul, chaque variable γ_i contient l'exposant de Liapounoff relatif à la i -ème valeur propre de la matrice de transfert.

Condition d'arrêt du calcul

Pour déterminer le nombre de pas de calculs nécessaires pour obtenir la longueur de localisation λ , nous nous sommes reportés au travail de Sak et Kramer¹¹. Ils ont établi que la variance de la

¹¹SAK et KRAMER Phys. Rev. B 24 (1981) n° 4.

variable aléatoire $\lambda(n)$, où n est la longueur du système, vérifie

$$\langle \Delta \lambda^2(n) \rangle = \frac{2\langle \lambda(n) \rangle}{n}$$

Dans nos systèmes et au vu des valeurs de longueurs de localisation calculées, nous avons vérifié que les 10^6 pas de calculs que nous effectuons permettent d'obtenir la longueur de localisation avec deux chiffres significatifs dans le cas général et avec un chiffre significatif dans le pire des cas.

6.6.4 Procédure de calcul

Désordre diagonal

Optimisation du nombre de pas de calculs Si nous considérons un système de largeur $N = 100$, une matrice de transfert t_i sera une matrice carrée 200×200 avec seulement 5 termes non nuls par ligne, et dont seuls les termes diagonaux sont aléatoires. Par conséquent, une multiplication directe des t_i pour obtenir la matrice-produit sera hautement inefficace. En effet, la multiplication de N matrices de taille $M \times M$ représente

$$(2M \text{ multiplications} + 2M \text{ additions}) \times (2M)^2 \times N \text{ opérations} = 16M^3N \text{ opérations}$$

Au contraire, en effectuant uniquement les opérations nécessaires, nous trouvons

$$(5 + 5) \times 4M^2 \times N = 40M^2N$$

C'est pourquoi nous avons écrit une procédure optimisée de multiplications de nos vecteurs de départ par la matrice de transfert : nous effectuons exactement le nombre de calculs nécessaires.

Distribution de l'énergie L'énergie propre aléatoire est issue d'une distribution pseudo-stochastique générée comme il est décrit au paragraphe 4.4.4 et est tirée au sort au fil des calculs.

Valeur du pas p p , dont le choix est discuté au paragraphe 6.6.3, a une valeur de 20 pour l'ensemble des calculs. Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous vérifions que cette valeur permet, dans le cas sans désordre, de retrouver les longueurs de localisation calculées directement par inversion de la matrice de transfert.

Condition d'arrêt du calcul Dans la pratique, on vérifie que $M = 10^6$ pas de calculs sont suffisants pour atteindre une précision de 1% dans toute la bande ; *a fortiori* en bord de bande, où les longueurs de localisation sont plus petites.

6.6.5 Désordre diagonal et désordre non diagonal corrélés

Nous avons aussi implémenté une procédure de calcul avec le seul désordre non diagonal, de manière à simplifier les tests avec les variables aléatoires. Nous ne présentons ici que le résultat final physiquement pertinent au vu de notre modèle : le système désordonné, avec à la fois un désordre diagonal et un désordre non diagonal corrélés.

Le calcul avec désordre diagonal était la première étape de ce calcul. En effet, l'hamiltonien issu du *mapping* 6.1 exhibe un désordre diagonal et un désordre non diagonal corrélés, puisque l'intégrale de transfert entre 2 sites i et j est une fonction des énergies propres \mathcal{E}_i et \mathcal{E}_j aléatoires. La différence essentielle avec la procédure précédente est que cette dernière doit garder en mémoire le désordre. En effet, la matrice t_i fait intervenir les variables aléatoires $\mathcal{E}_{i,j}$ avec j dans $[[0, N]]$, mais aussi les variables $\mathcal{E}_{i-1,j}$ et $\mathcal{E}_{i+1,j}$ par l'intermédiaire des intégrales de transfert, comme on peut le voir à partir de la matrice 6.4.

Ainsi, à l'étape i du calcul, nous remplaçons, dans nos variables de stockage $V-$, V et $V+$, les énergies aléatoires de la colonne $i-2$, qui ne nous sont plus utiles, par celles de la colonne $i-1$ et celles de la colonne $i-1$ par celles de la colonne i , puis nous tirons au sort N variables aléatoires, dont nous n'avons pas encore eu besoin, pour remplir la colonne $i+1$.

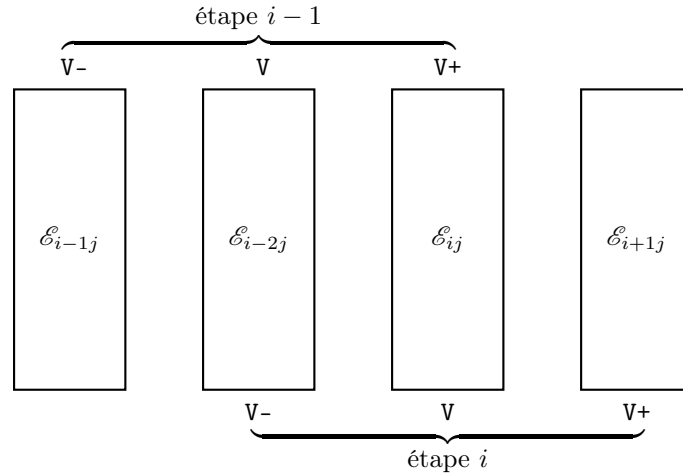


Figure 45 Schéma du passage de l'étape $i - 1$ à l'étape i

Le reste de la procédure est identique à la procédure avec le seul désordre diagonal.

6.6.6 Cas d'un système à 3 dimensions

Nous pouvons aussi effectuer un calcul avec un système à trois dimensions. Il faut considérer un barreau de section $M \times M$, par exemple, et de longueur N et construire une matrice de transfert pour passer de la section i à la section $i + 1$, comme nous avons construit la matrice t_i pour passer de la colonne i à la colonne $i + 1$. Toutefois, dans le cas présent, la matrice de transfert sera de taille $2M^2 \times 2M^2$ et un calcul comptera donc $56M^4N$ opérations ce qui ne nous permettra pas de dépasser $M = 10$ avec les moyens de calculs dont nous disposons.

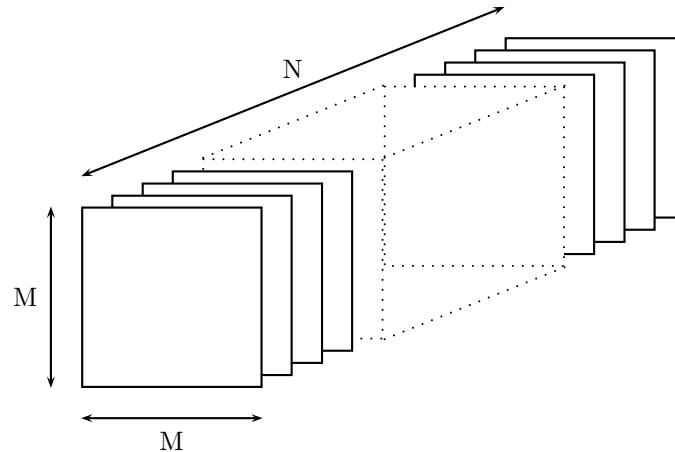


Figure 46 Représentation schématique d'un « barreau » nous permettant de calculer les exposants de Liapounoff pour un système à 3 dimensions.

6.7 Résultats préliminaires

Dans la pratique, nous avons considéré des systèmes à deux dimensions de largeur variable pouvant aller jusqu'à $M = 400$ et de longueur $N = 10^6$ pas. Nous nous sommes donc à nouveau tournés vers la grappe Pléiades, afin d'effectuer les calculs de manière parallèle. Cependant, quand nous avons pu nous en tenir à des largeurs inférieures, nous l'avons fait, car un calcul de longueur

de localisation pour un ruban de largeur $N = 100$ représente environ 6 heures d'occupation d'un nœud de la grappe.

6.7.1 Élimination des interférences latérales

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe 6.5.4, pour déterminer la longueur de localisation $\lambda_\infty(\mathcal{E})$ d'un système infiniment large à l'énergie \mathcal{E} , nous avons effectué le calcul pour un ruban de largeur variable. Par exemple, la figure 47 ci-après représente la longueur de localisation calculée pour un système avec un désordre diagonal de $0,5J$ et pour une largeur de ruban variant de 8 à 30 sites.

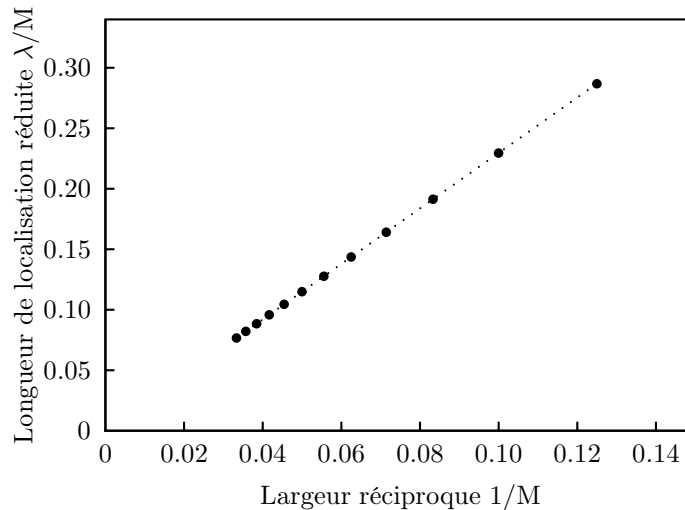


Figure 47 Longueur de localisation réduite en fonction de l'inverse de la largeur du ruban pour un désordre diagonal de $0,5J$. Le comportement est quasi-linéaire et la longueur de localisation pour le système infini est donc égale à la pente de la « droite ».

Cette courbe permet d'extrapoler la longueur de localisation pour un système de largeur infinie à partir de la longueur de localisation réduite $\lambda(M)/M$. On s'affranchit ainsi des effets de bords et de taille finie dont on peut voir un exemple dans les oscillations des courbes de la figure 52.

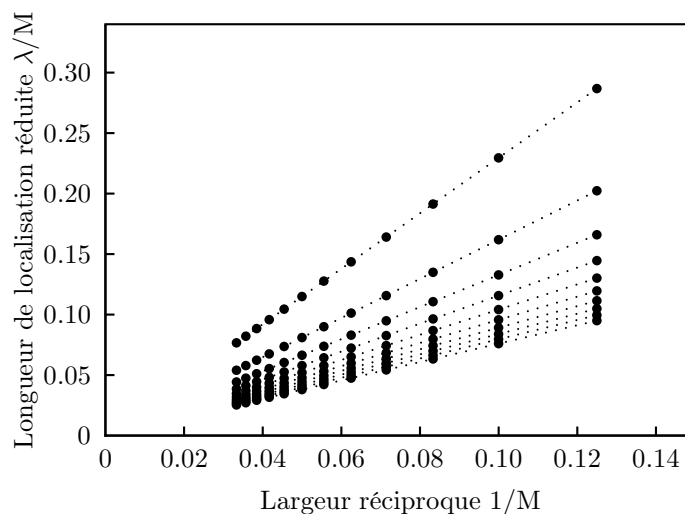


Figure 48 Longueur de localisation réduite en fonction de l'inverse de la largeur du ruban pour des énergies allant de $-4,2$ à $-6J$. Le désordre est diagonal et vaut $0,5J$.

La figure 48 représente l'ensemble des courbes calculées pour un désordre diagonal de $0,5J$.

Chacune des courbes de cette figure représente plusieurs journées de calcul sur Pléiades. Et l'ensemble ne nous donne finalement que dix valeurs de longueurs de localisation. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes limités à des systèmes de largeur maximale $M = 30$. Notons toutefois qu'il est parfaitement possible d'effectuer des calculs avec des largeurs supérieures, si besoin. Les figures 49 à 51 nous montrent ces mêmes résultats dans les cas où le désordre est respectivement non diagonal ($0, 5J$), puis corrélé ($0, 5J$ et $2J$).

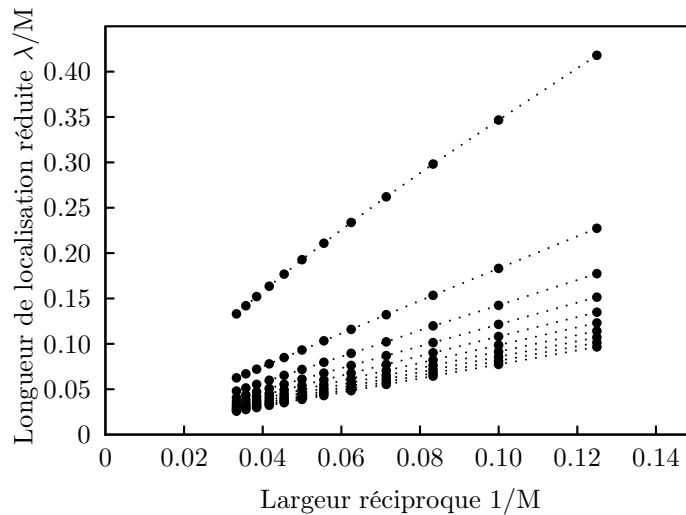


Figure 49 Longueur de localisation réduite en fonction de l'inverse de la largeur du ruban pour des énergies allant de $-4, 2$ à $-6J$ et pour un désordre non diagonal de $0, 5J$. On perd le caractère linéaire observé pour un désordre diagonal.

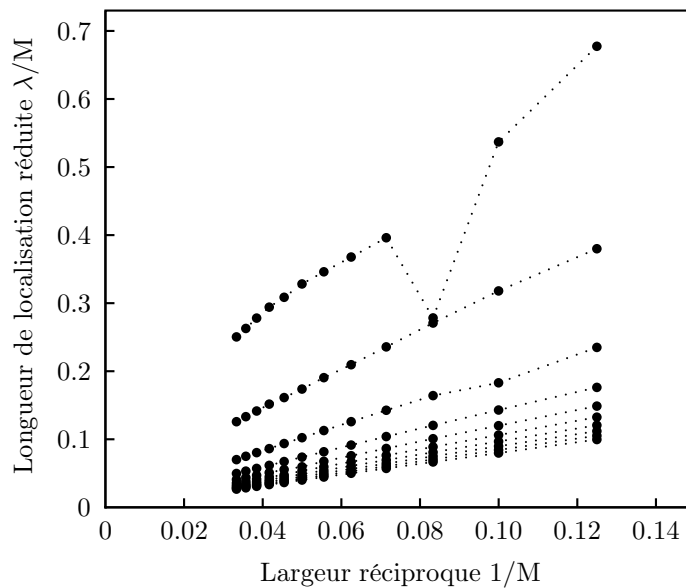


Figure 50 Longueur de localisation réduite en fonction de l'inverse de la largeur du ruban pour des énergies allant de $-4, 2$ à $-6J$. Le désordre de $0, 5J$ est diagonal et non diagonal corrélé. On voit apparaître un point extraordinaire pourtant bien issu de la procédure de calcul : un bogue numérique ?

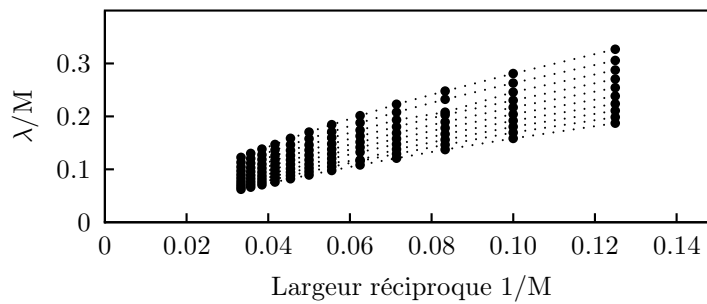


Figure 51 Longueur de localisation réduite en fonction de l'inverse de la largeur du ruban pour des énergies allant de $-4, 2$ à $-6J$. Le désordre de $2J$ est diagonal et non diagonal corrélé.

6.7.2 Comparaison avec la littérature

Pour valider notre code, nous avons voulu comparer nos résultats à ceux de la littérature. Nous avons donc repris l'un des calculs effectués de manière très précise par Unge et Stafström¹². Il s'agit du calcul de la longueur de localisation à l'intérieur de la bande, pour un modèle de Anderson avec désordre diagonal. La distribution de probabilité utilisée est un crêneau centré et de largeur J . Le calcul a été effectué pour 3 rubans de largeurs différentes, à savoir 10, 20 et 40 sites.

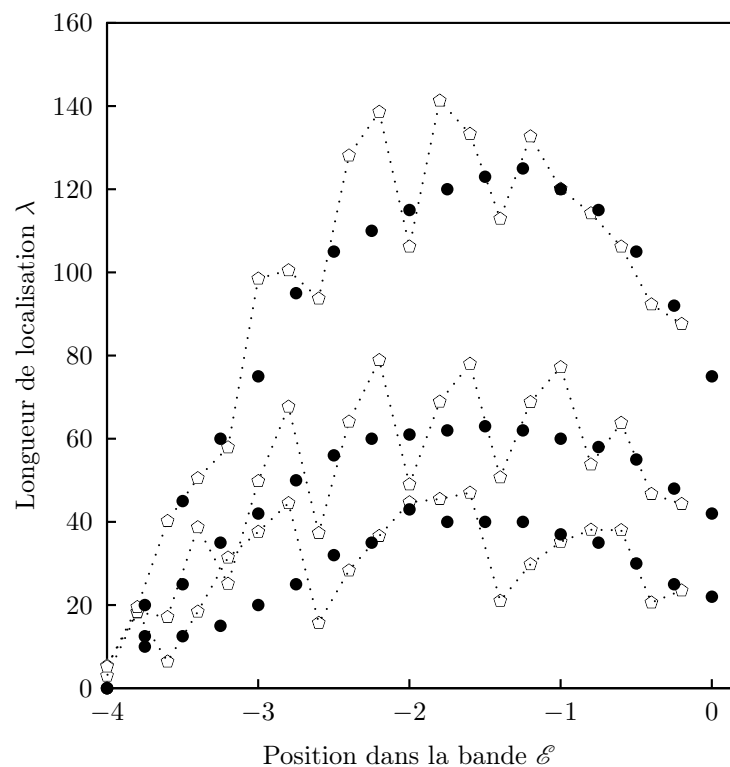


Figure 52 Longueur de localisation en fonction de la position dans la bande pour un désordre diagonal, uniforme de largeur J . Les trois courbes correspondent à des largeurs de ruban égales à 10, 20 et 40. Le calcul de Unge et Stafström est représenté en pointillés (\circ). Notre calcul de vérification en points noirs (\bullet).

Bien entendu, nous n'avons pas effectué un calcul aussi poussé que les auteurs susmentionnés. Pour chaque courbe, nous avons calculé 20 points, comme le montre la figure 52. Les courbes en pointillés représentent l'allure des courbes obtenues dans la référence ci-dessus. En réalité, ces

¹²UNGE et STAFSTRÖM Synthetic Metals 139 (2003) p. 239.

courbes sont beaucoup plus précises et font montre d'un comportement oscillatoire bruité. Ces oscillations sont à relier à la largeur finie du ruban. Dans leur calcul, le nombre d'oscillations semble être égal à cette largeur. Mais elles dépendent aussi des conditions aux limites imposées sur les bords latéraux du système. Dans notre cas, avec des conditions aux bords de Born-von Karman, nous obtenons aussi des oscillations, mais en nombre plus petit. Étant donnée la précision du calcul, il est possible aussi que certaines oscillations passent inaperçues.

En résumé, si l'on compare les courbes ci-dessous, on retrouve le résultat principal auquel ont abouti Unge et Stafström, à savoir qu'il existe un maximum de la longueur de localisation aux environs de $\mathcal{E} = 2J$ pour un désordre diagonal. On retrouve également les valeurs de la longueur de localisation, aux oscillations près. Le test est donc concluant. Nous avons utilisé un second test, qui consiste à effectuer le calcul à l'aide du code dans le cas d'un désordre nul, et à le comparer au résultat obtenu par diagonalisation directe de la matrice de transfert au paragraphe 6.5.2.

6.7.3 Paradoxe à basse énergie

Nous nous limitons, à partir de maintenant, à la zone du bord de bande, *i. e.* aux énergies comprises entre $-6J$ et $-4J$.

La figure 53 ci-dessous représente la longueur de localisation pour un désordre corrélé variant de 0 à $2J$. *A priori*, la position relative des différentes courbes semble bien difficile à comprendre.

Regardons les extrêmes. Si nous considérons les courbes très loin du bord de bande, nous voyons que plus le désordre est élevé et plus la longueur de localisation est grande. C'est le comportement que nous avons mentionné au paragraphe précédent. Si nous nous plaçons dans la bande (chose que l'on ne peut pas faire dans ce graphe), c'est exactement le contraire. La longueur de localisation est infinie pour un désordre nul et, à énergie donnée, elle est d'autant plus faible que le désordre est important.

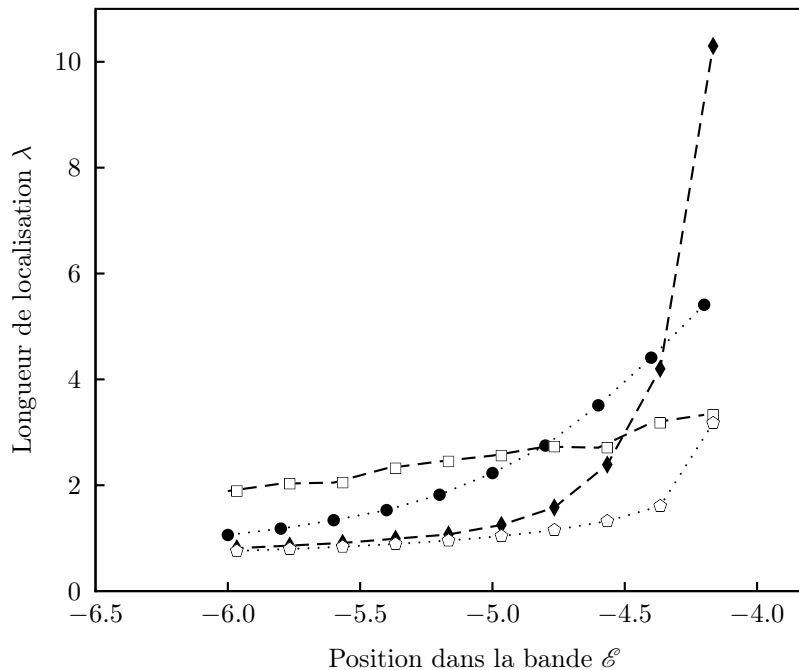


Figure 53 Longueur de localisation en fonction de l'énergie dans la bande pour 4 valeurs du désordre corrélé : 0 (\circ), $0,5J$ (\blacklozenge), J (\bullet) et $2J$ (\square).

Comment expliquer ce comportement ?

En fait, le désordre a deux effets. Le premier est effectivement de perturber la symétrie de translation du réseau et donc de localiser les états. Le second est d'élargir la bande. Plus le désordre est élevé et plus le bord de bande effectif est loin du bord de bande théorique. La

figure 54, qui représente la densité d'états calculée pour des désordres de $0,5J$ et J , le montre clairement.

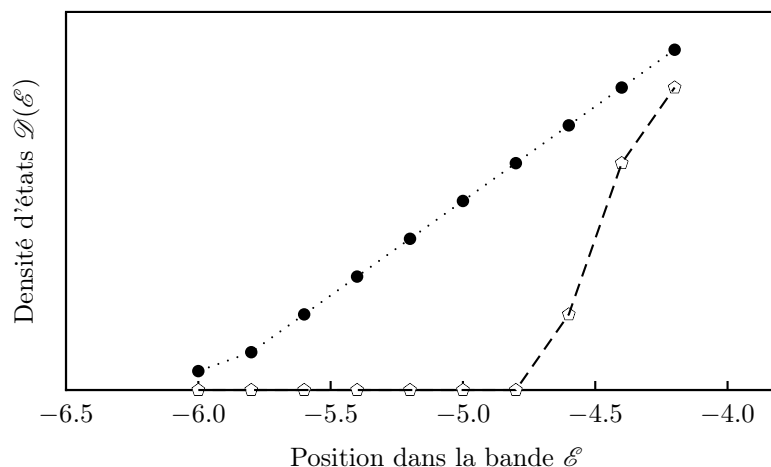


Figure 54 Densités d'états en unités arbitraires en fonction de la position dans la bande pour des désordres corrélés de $0,5J$ (○) et J (●).

Nous avons vu que, en dehors de la bande, la longueur de localisation décroît fortement. Cependant, à $-4,6J$ par exemple, on se trouve loin en dehors de la bande pour un système à désordre nul, mais juste en bord de bande pour un désordre de $0,5J$ et même à l'intérieur de la bande pour un désordre J .

Ainsi, à l'intérieur de la bande à désordre nul, seul joue l'effet de localisation du désordre : plus le désordre est grand et plus la longueur de localisation est faible.

Pour une énergie en dehors de toutes les bandes, seul joue l'effet de décroissance de λ en raison du fait que nous sommes justement hors de la bande. Et dans ce cas, comme nous sommes d'autant plus loin de la bande que le désordre est faible, les courbes sont inversées. D'ailleurs, si l'on se place infiniment loin des bandes, on voit que toutes les longueurs de localisation tendent vers celle à désordre nul.

Entre ces deux zones extrêmes, il y a une progression : la première courbe à croiser la courbe à désordre $2J$ de la figure 53 est celle à désordre nul, puis vient celle à désordre $0,5J$ et enfin celle à désordre J .

En conclusion, pour évaluer l'état des porteurs de charge effectifs dans les acènes, nous nous placerons toujours près du bord de bande théorique à désordre nul, de manière à éviter ces effets paradoxaux.

6.8 Résultats

6.8.1 Premier calcul

Après ces résultats préliminaires, nous voici enfin prêts à conclure sur l'état des porteurs de charge dans le pentacène.

Toutefois, bien que le domaine en énergie qui nous intéresse soit le bord de bande, nous avons effectué un premier calcul qui rentre dans la bande pour vérifier le comportement de la longueur de localisation. La figure 55 ci-dessous représente cette longueur de localisation calculée pour des désordres de $0,5J$ et J .

Ce premier calcul est très satisfaisant. En effet, lorsque que l'on s'éloigne du bord de bande, la longueur de localisation décroît et cela est tout à fait en accord avec la théorie du *mobility-edge* : les états les plus fragiles face à la localisation sont ceux du bord de bande. Nous vérifions aussi que, à l'intérieur de la bande, le désordre le plus grand conduit à la localisation la plus forte. Encore une fois, cela est cohérent : c'est le désordre qui est à l'origine du phénomène de localisation.

Nous voyons aussi apparaître au-delà de $4,5J$ l'inversion paradoxale de la position des courbes expliquée au paragraphe précédent.

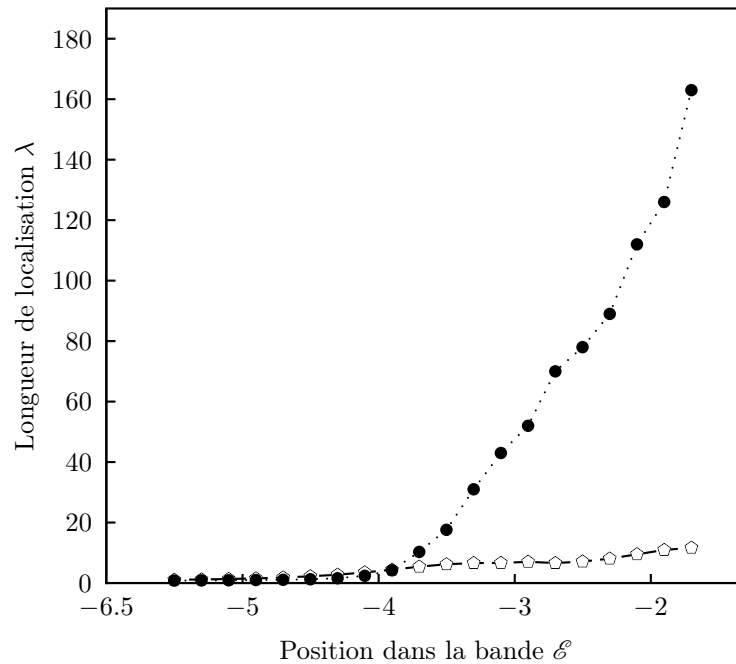


Figure 55 Longueur de localisation en fonction de la position dans la bande pour des désordres corrélés de $0,5J$ (\circ) et J (\bullet). Bien que les deux désordres donnent lieu à des longueurs de localisation du même ordre en bord de bande, dès que l'on rentre dans celle-ci, on voit que le désordre égal à $0,5J$ n'est plus capable d'empêcher les états de s'étendre.

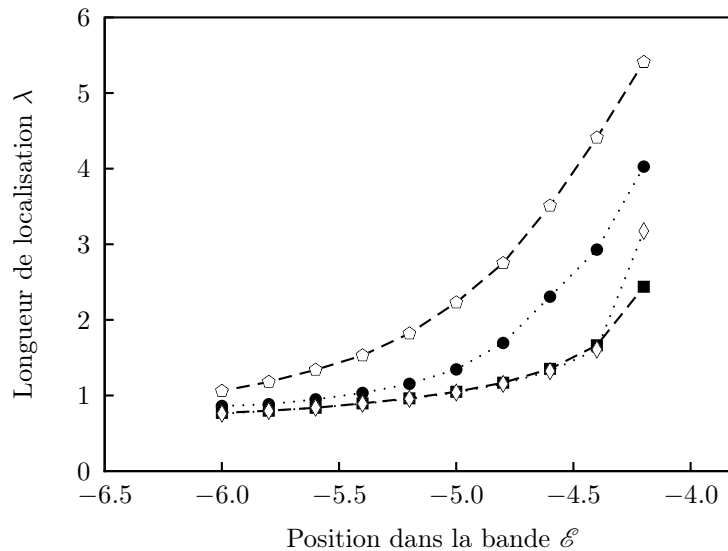


Figure 56 Longueur de localisation en fonction de la position dans la bande pour différents types de désordre de largeur J : diagonal (\diamond), non diagonal (\bullet) et corrélé (\circ). Nous avons aussi représenté le cas à désordre nul (\blacksquare).

6.8.2 Comparaison des types de désordres

La figure 56 représente la longueur de localisation calculée avec un désordre $1J$ diagonal, un désordre non diagonal et un désordre corrélé. Ce graphique montre que l'effet d'un désordre

diagonal seul est faible puisque la courbe correspondante (\diamond) se confond presque avec celle à désordre nul (\blacksquare) bien qu'elle corresponde à un désordre de J . Le désordre non diagonal (\bullet) a un effet plus important, mais le résultat le plus intéressant concerne le désordre corrélé : l'effet d'un désordre corrélé (\circ) est plus important que la simple somme des deux.

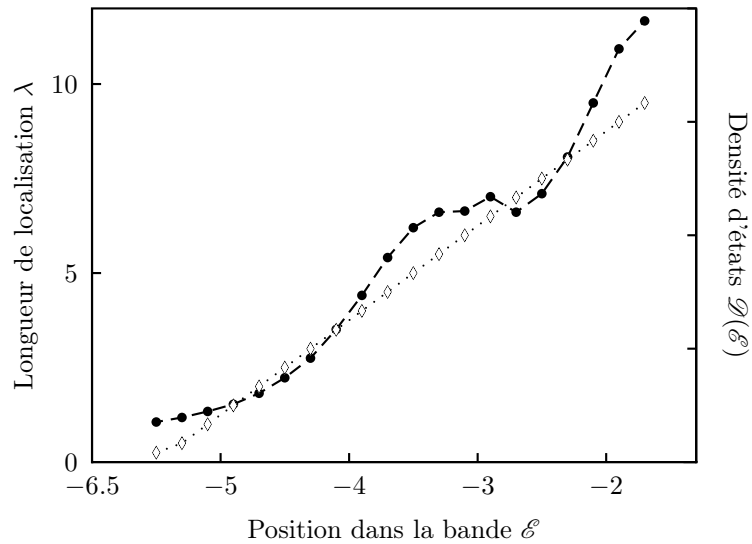


Figure 57 Longueur de localisation (\bullet) et densité d'états en unités arbitraires (\diamond) pour un désordre corrélé égal à J .

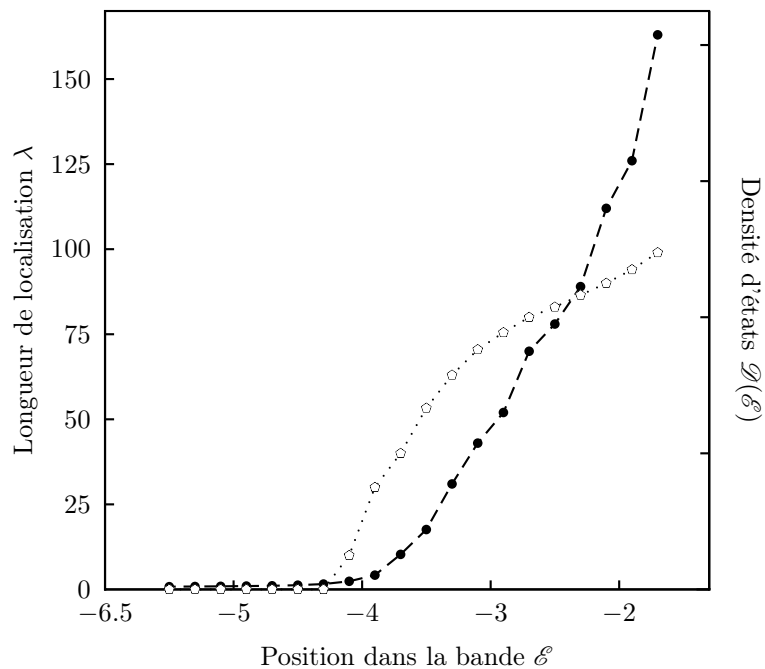


Figure 58 Longueur de localisation (\bullet) et densité d'états en unités arbitraires (\diamond) pour un désordre corrélé égal à $0,5J$.

6.8.3 Désordre corrélé

Nous nous limitons dans la suite au seul désordre corrélé. En effet, pour intéressantes que soient les considérations concernant les désordres diagonal et non-diagonal, c'est bien le désordre

corrélé qui d'après l'hamiltonien 6.1 décrit le porteur de charge.

Le point essentiel de notre étude est maintenant d'évaluer le caractère localisé, pour nous, la longueur de localisation, des porteurs de charge effectifs dans le pentacène. C'est pourquoi nous représentons ci-dessous, pour deux désordres, les longueurs de localisation et la densité d'états en bord de bande.

D'après la figure 28 du chapitre 4, en présence du seul désordre thermique à température ordinaire et après renormalisation de l'intégrale de transfert par les effets rapides, nous attendons un désordre énergétique de l'ordre de J . Dans ce cas, en bord de bande sans désordre, la longueur de localisation est de l'ordre d'une dizaine de sites moléculaires.

6.8.4 Longueur de localisation en fonction du désordre

Pour terminer, nous avons voulu déterminer la variation de la longueur de localisation en fonction du désordre. Pour ce faire, nous nous sommes placés en bord de bande théorique, autrement dit à une énergie de $-4J$. Ainsi, nous sommes certains que les valeurs de λ correspondent toujours à des porteurs réels. Comme le montre la figure 59, nous trouvons un comportement en loi de puissance avec un exposant égal à $-1,4$, en très bon accord avec la littérature.

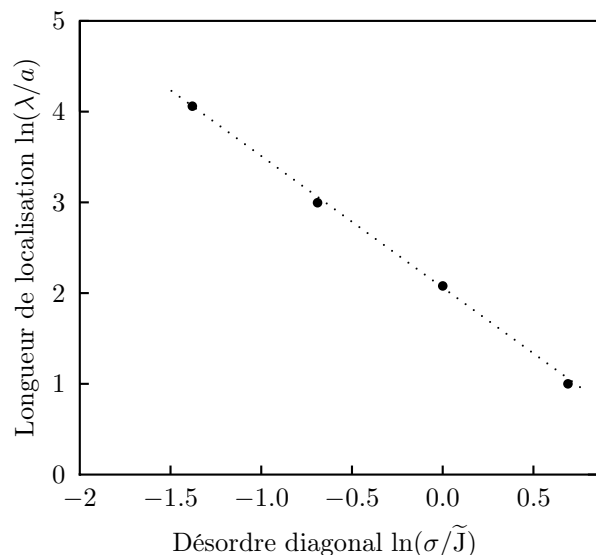


Figure 59 Logarithme népérien de la longueur de localisation à $\mathcal{E} = -4J$, en fonction du même logarithme du désordre diagonal.

6.9 Conclusion

Dans notre effort pour évaluer l'effet des désordres lents, après un travail important pour nous approprier le concept de longueur de localisation, pour éviter les embûches de leur calcul effectif et pour interpréter les différents résultats préliminaires, nous avons obtenu la longueur de localisation en bord de bande en présence d'un désordre thermique.

Ainsi, en ne tenant compte que du seul désordre thermique amplifié par le nuage de polarisation, l'extension des états en bord de bande passe de l'infini à une dizaine de sites, à comparer à la longueur du canal d'un transistor, qui est de l'ordre de 100 000 distances intermoléculaires. Par conséquent, la taille caractéristique sur laquelle un porteur va arriver à construire une onde cohérente est négligeable à l'échelle du dispositif. Nous devons donc tenir compte des effets de localisation si nous voulons obtenir une compréhension réelle des mécanismes de transport dans les semi-conducteurs organiques cristallins.

En présence des seuls états localisés, il ne peut y avoir de transport cohérent à travers le cristal même à température nulle. La conductance du modèle d'Anderson est nulle, comme nous l'avons vu au paragraphe 6.1.2. Le transport de charge doit alors faire intervenir les phonons lents.

Chapitre 7

Un mécanisme de transport pour le pentacène ?

L'objectif de ce travail était d'apporter un peu de lumière sur les modes de transmission d'une charge à travers un semi-conducteur organique tel que les acènes, et plus particulièrement sur le rôle de la polarisation électronique. Nous sommes partis d'un cristal de pentacène à température ordinaire, c'est-à-dire dans lequel le seul désordre est d'origine thermique. On y plonge une charge. Que se passe-t-il ? trouve-t-elle ?

7.1 Une charge dans le pentacène, en images

Dans le chapitre 3, nous avons fait la liste de tous les effets ayant une influence sur l'état dans lequel se trouve la charge. Si nous essayons de donner une description imagée de ces effets, afin d'en avoir une compréhension intuitive, nous pouvons considérer la suite des événements ci-après.

1. Le premier effet qui se fait sentir lorsque l'on plonge une charge dans le cristal de pentacène est l'influence de l'environnement électronique. En se couplant à la charge, ce dernier donne naissance à un nuage de polarisation : la charge s'habille d'un polaron coulombien.
2. Vient ensuite le couplage aux déformations du réseau : les phonons rapides eux aussi habillent la charge. Si nous nous référons aux énergies de relaxation, nous voyons que les phonons à 1360 cm^{-1} sont pratiquement les seuls qui se couplent à celle-ci.

Pour la charge ainsi habillée, tout se passe comme si le système était parfait, mais avec une intégrale de transfert renormalisée, conséquence de l'influence de ces deux effets que nous avons qualifiés de « rapides ».

3. Interviennent alors justement l'intégrale de transfert et le recouvrement électronique : la charge localisée et habillée cherche à construire un état étendu.

Mais certains phonons lents, eux aussi fortement couplés à la charge, détruisent la périodicité du cristal. Ainsi, la charge voit un paysage d'énergies et d'intégrales de transfert fait de bosses et de creux. Les interférences, qui, dans le cas du cristal parfait, lui permettent de s'étendre sur tout le système, l'empêchent dans notre cas de dépasser une distance de l'ordre de λ .

Par conséquent, si nous tenons compte de tous les effets décrits dans le chapitre 3, la charge à l'échelle de la picoseconde apparaît dans un état habillé, localisé et cohérent sur une dizaine de distances intermoléculaires.

7.2 Au-delà de la picoseconde : le retour au monde classique

Que se passe-t-il à une échelle de temps supérieure ? Autrement dit, par quel moyen la charge ainsi localisée peut-elle se déplacer ?

7.2.1 Décohérence et transport diffusif

La définition de la localisation veut que tout mode de transport cohérent soit impossible. Nous avons vu que les phonons intramoléculaires n'ont que peu d'influence sur la charge et des auteurs comme Emin^{1,2} ont montré que les phonons optiques ne peuvent pas la mettre en mouvement. Que reste-t-il ? Les phonons acoustiques.

Dans le paragraphe 3.3.1, nous avons vu que, pour des temps en deçà de la picoseconde, la charge n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Le couplage de la charge avec le réservoir de phonons va entraîner un phénomène de décohérence³. L'état quantique cohérent va laisser la place à un état classique de la charge mais, sur le domaine cohérent de taille λ , on peut montrer⁴ que le mouvement cohérent est remplacé par un mouvement dicté par les phonons acoustiques.

Ainsi, l'existence d'une longueur de localisation fait apparaître une sorte de granularité dans le cristal, avec des grains de taille λ .

À l'intérieur du grain, comme l'intégrale de transfert est bien supérieure à l'énergie des phonons acoustiques, la charge s'adapte instantanément à son environnement : elle suit adiabatiquement la vague d'énergie du phonon acoustique. Elle se déplace donc à la vitesse du son.

En conclusion, le mouvement de la charge s'apparente à un mouvement diffusif classique dans lequel le coefficient de diffusion D est relié à la distance (libre parcours moyen) λ et à la vitesse v du son.

7.2.2 Évaluation de la mobilité

D'après la relation d'Einstein, cela donne lieu à une mobilité μ vérifiant

$$\mu = \frac{eD}{k_B T} = \frac{ev\lambda}{4k_B T} \quad (7.1)$$

Dans le chapitre 4, nous avons calculé qu'un désordre thermique translationnel et librationnel à température ordinaire conduit à un désordre énergétique de $\sigma = 47$ meV. Or, d'après les résultats de renormalisation de l'intégrale de transfert obtenus dans le même chapitre pour la polarisation électronique, et dans l'article de Houili *et al.*⁵ pour les phonons rapides, l'intégrale de transfert effective est de $\tilde{J} = 58$ meV. Le désordre thermique est donc égal à $0,8\tilde{J}$.

Par conséquent, d'après la courbe 59, la longueur de localisation λ est de l'ordre de 10 distances intermoléculaires.

En ce qui concerne la vitesse du son, Gosar et Choi⁶ en donnent la valeur pour l'anthracène, et on peut aussi la déduire des courbes de dispersion de Natkaniec *et al.*⁷. Si nous prenons une valeur $v = 3,3$ km.s⁻¹, nous en déduisons une mobilité à température ambiante égale à $\mu = 1,8$ cm².V⁻¹.s⁻¹, entièrement compatible avec les valeurs de la littérature pour les acènes. Pour le rubrène, Morpurgo *et al.*⁸ obtiennent néanmoins un ordre de grandeur de plus.

7.2.3 Mobilité et température

Si l'on considère maintenant le comportement de la mobilité en fonction de la température, la courbe 59 nous donne comme relation entre la longueur de localisation λ et le désordre diagonal σ

$$\lambda \propto \sigma^{-1,4} \quad (7.2)$$

avec λ en unités de distances interatomiques et σ en unités de \tilde{J} . Or, pour de petites valeurs, le désordre énergétique varie comme la racine carrée de la température.

En effet, l'énergie de polarisation est une fonction des angles θ_i de libration des molécules d'acènes (cf. paragraphe 4.6). À l'ordre le plus bas, elle est linéaire en θ_i , par

¹ EMIN Properties of amorphous semiconductors p. 291.

² PASTAWSKI, FOA TORRES et MEDINA Chem. Phys. 281 (2002) p. 268.

³ *Idem* Chem. Phys. 281 (2002) p. 257.

⁴ *Ibid.*

⁵ HOULI *et al.* J. Appl. Phys 100 (2006) n° 023702.

⁶ GOSAR et CHOI Physical Review 150 (1966) p. 529.

⁷ NATKANIEC *et al.* J. Phys. C : Sol. St. Phys 13 (1980) p. 4265.

⁸ STASSEN *et al.* Appl. Phys. Lett. 85 (2004) n° 17.

conséquent, il en est de même du désordre énergétique. Or les relations de dispersion des phonons de librations (ou plus simplement l'équipartition de l'énergie) nous donnent que les angles θ_i varient comme \sqrt{T} , *qed*.

Des équations 7.1 et 7.2, on déduit la relation

$$\mu \propto T^{-1,7}$$

qui est, elle aussi, tout à fait satisfaisante. En effet, on retrouve la décroissance en température observée dans les dispositifs expérimentaux présentés au début du chapitre 3 et qui restait inexplicable avec les théories classiques. De plus, on retrouve aussi un comportement en loi de puissance tel que ceux présentés sur la figure 8. Suivant les directions considérées, Karl *et al.* ont obtenu des exposants variant de -1,4 à -2,9. Nous sommes donc pleinement satisfaits du résultat obtenu à partir de notre modèle de Anderson à une seule intégrale de transfert : nous sommes capables d'expliquer à la fois l'ordre de grandeur et le comportement en température de la mobilité dans les dispositifs à température ordinaire à base d'acènes monocristallins.

7.3 Le mot de la fin ?

C'est ainsi que s'achève notre étude d'une charge dans un cristal de pentacène à température ordinaire.

Partant d'une charge localisée que nous avons plongée dans un cristal d'acène, nous avons construit son état fondamental en tenant compte de tous les effets auxquels elle était sensible, en accord avec l'échelle de temps associée à chacun d'eux. Nous avons pu voir à cette occasion le rôle fondamental joué, à différents niveaux, par la polarisation électronique.

Au final, à partir d'une description microscopique complète du système, nous aboutissons à un modèle de transport macroscopique donnant accès à des grandeurs telles que la mobilité.

Cependant, il reste encore beaucoup à faire sur le chemin de la compréhension et de l'optimisation des dispositifs optoélectroniques. C'est pourquoi nous terminons par une conclusion en forme d'ouverture. Nous quittons le cristal de pentacène pour le canal du transistor afin de prendre en compte un nouvel élément crucial : l'interface entre le semi-conducteur et le diélectrique de la grille.

Chapitre 8

Dans le canal d'un transistor

Dans les chapitres précédents, nous nous sommes placés dans un cristal infini d'acène. En guise de conclusion et d'ouverture de ce travail, nous franchissons un pas de plus vers les dispositifs en nous plaçant dans le canal d'un transistor.

Nous avons déjà mentionné, au paragraphe 5.4, combien notre modélisation pouvait être éloignée des dispositifs réels : un cristal infini de pentacène au lieu de quelques nanomètres, pas d'interface avec la grille, absence de contacts, etc. Dans le présent chapitre, nous présentons, dans les grandes lignes, l'étude collective fournie *in extenso* dans l'annexe B, où nous nous sommes limités à une couche de pentacène d'épaisseur finie et où nous avons tenu compte de la présence de l'oxyde qui joue le rôle de grille. En quoi l'existence d'une interface qui limite le cristal d'acène et la présence d'un milieu de permittivité différente vont-elles modifier les résultats obtenus précédemment ? Quels nouveaux effets vont apparaître ?

8.1 Mobilité et constante diélectrique

Le point de départ de notre étude est un ensemble de résultats expérimentaux^{1,2} mettant en évidence l'influence de la constante diélectrique de la grille sur la mobilité des porteurs de charges mesurée dans les transistors. Stassen *et al.* étudient des transistors réalisés sur un monocristal de rubrène, et Veres *et al.* des transistors utilisant un polymère en guise de semi-conducteur. Les mécanismes de transport à l'œuvre dans ces deux matériaux sont *a priori* très différents et pourtant ces auteurs arrivent à la même conclusion : une décroissance de la mobilité lorsque la constante diélectrique de la grille augmente, comme on peut le voir sur les figures 60 et 61.

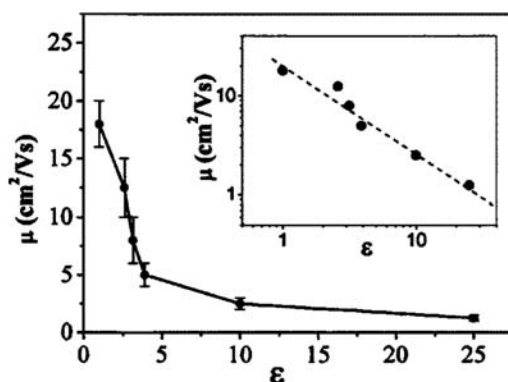


Figure 60 Mobilité mesurée sur un transistor organique à effet de champ réalisé sur un monocristal de rubrène par Stassen *et al.*

¹ STASSEN *et al.* Appl. Phys. Lett. 85 (2004) n° 17.

² VERES *et al.* Adv. Mat. 13 (2003) p. 199.

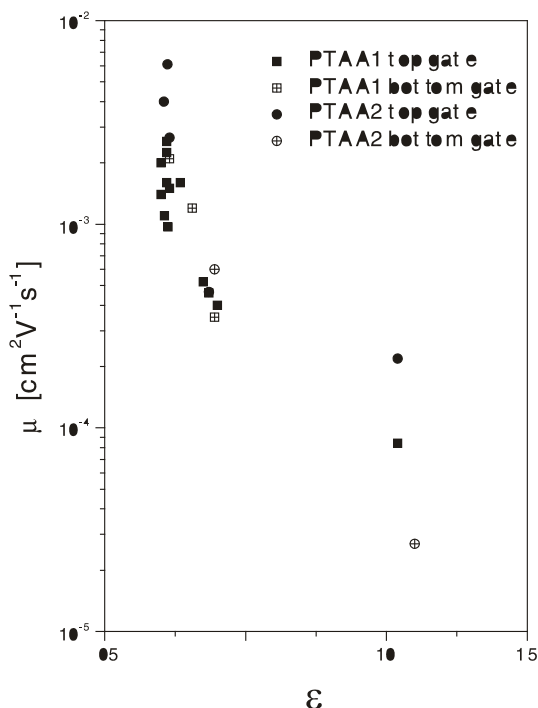


Figure 61 Mobilité mesurée sur un transistor organique à effet de champ réalisé avec un polymère en guise de semi-conducteur par Veres *et al.*

Le fait que la constante diélectrique joue un rôle aussi important tend à prouver que le transport prend place dans une zone proche de l'interface entre semi-conducteur et diélectrique. Daraktchiev *et al.*³ considèrent d'ailleurs qu'il a lieu dans les deux premières couches de pentacène.

Le fait que ce rôle soit le même dans deux dispositifs aussi différents donne à penser que c'est l'interface entre le semi-conducteur et la grille, et non le semi-conducteur seul, qui doit être considérée comme le cœur du dispositif.

Reste à comprendre pourquoi l'augmentation de la permittivité de la grille conduit à une réduction de la mobilité. Pour cela, nous revenons, une fois encore, à la polarisation électronique.

8.2 Polarisation électronique

Il ressort de notre étude du chapitre 4, que l'existence d'une interface entre deux matériaux de constantes diélectriques différentes va perturber le polaron électronique. En effet, lorsque la charge se trouve sur la première couche de pentacène au-dessus de l'oxyde, le nuage de polarisation qui la suit se trouve à moitié dans le diélectrique et à moitié dans le semi-conducteur.

Ainsi, si le diélectrique est, par exemple, le vide, on peut estimer que l'énergie de polarisation d'une charge sur la première couche de pentacène près de l'interface est environ la moitié seulement de ce qu'elle est dans le cristal infini.

Nous avons repris le code élaboré dans le chapitre 4 pour les calculs d'énergie de polarisation et nous l'avons adapté au cas d'une interface entre le pentacène et un oxyde comme représentée sur la figure 62.

8.2.1 Implémentation

Comme précédemment, nous nous sommes intéressés aux effets du premier ordre. Nous avons considéré une interface plane parfaite entre un diélectrique et un cristal de pentacène définie par l'équation $z = 0$. Au-dessus de cette interface se trouve le semi-conducteur organique et au-dessous le diélectrique de la grille.

³ VON MÜHLENEN *et al.* unpublished (2006).

Orientation de l'acène

D'après les données expérimentales, même si certains groupes arrivent à déposer du pentacène « couché », dans la quasi-totalité des cas (cf. paragraphe 2.4), celui-ci se présente sous la forme de feuillets posés sur la surface d'oxyde. Rien n'empêche ensuite d'introduire un désordre de position pour simuler une interface réelle.

Propriétés du diélectrique

Pour simuler le diélectrique de la grille, nous avons généré un réseau cubique de molécules ponctuelles polarisables. La polarisabilité est supposée isotrope et reliée à la constante diélectrique par la formule de Clausius-Mossotti⁴. Nous avons orienté le cristal de manière à ce que l'interface corresponde à un plan principal. En effet, dans le cas d'un oxyde monocristallin, il est fort probable qu'il en soit ainsi.

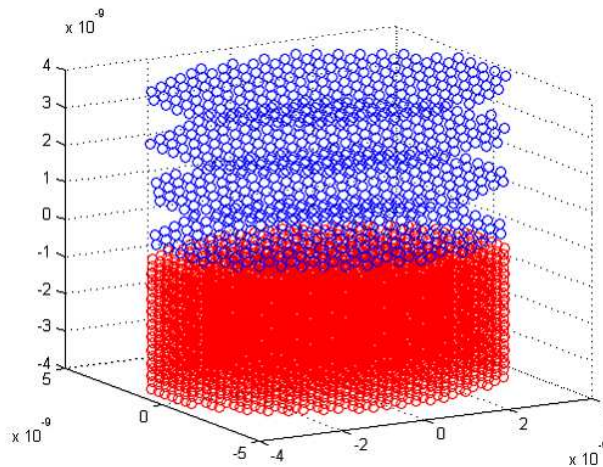


Figure 62 Quatre couches de Pc posées sur un milieu diélectrique.

Interface

Se pose alors la question de la position relative des deux cristaux.

Espacement selon z Si la taille selon z d'une couche de pentacène est notée z_{Pc} et celle de l'oxyde z_{ox} , nous avons placé l'interface à une distance $z_{Pc}/2$ de la première couche d'acène et $z_{ox}/2$ de la première couche d'oxyde.

Position relative et commensurabilité des réseaux cristallins La position relative « horizontale » entre les deux réseaux est plus problématique. En effet, nous avons vu que le nuage de polarisation est avant tout le fait des premiers voisins. Par conséquent, si une molécule de pentacène est juste au-dessus d'une molécule d'oxyde ou tombe juste au milieu entre deux molécules d'oxyde, les résultats peuvent s'en trouver modifiés. *A priori*, le cas échéant, une sorte de granularité de l'énergie de polarisation apparaît dans le système ; la taille du grain correspond à la distance entre deux molécules de pentacène ayant le même voisinage diélectrique. Pour tester cet effet, nous avons introduit une variable permettant de faire varier la position relative horizontale des deux cristaux.

⁴ ASHCROFT et MERMIN Physique des solides p. 646.

Calcul autocohérent

Une fois la géométrie du système construite et la position de la charge fixée, les calculs de l'énergie de polarisation et de renormalisation de l'intégrale de transfert sont analogues à ceux effectués dans le cristal d'acène infini.

8.2.2 Résultats : la force image

Nous avons effectué les calculs d'énergie de polarisation en faisant varier la distance à l'interface et nous avons retrouvé le phénomène de *force image*. On peut montrer classiquement qu'une charge placée devant une interface entre deux milieux de constantes diélectriques différentes subit l'équivalent d'une force qui l'attire vers l'interface ou la repousse, selon le signe de la différence de permittivité entre les deux milieux.

Dans notre cas, cela se comprend aisément si l'on considère le nuage de polarisation. En effet, suivant que la charge est proche ou éloignée de l'interface, le nuage de polarisation pénètre plus ou moins dans le diélectrique.

Si le diélectrique a une faible permittivité, alors les molécules peu polarisables vont acquérir un moment dipolaire faible sous l'effet du champ électrique de la charge, d'où une plus faible stabilisation de la charge et une plus faible énergie de polarisation. Dans ce cas, l'énergie de polarisation croît avec la distance à l'interface. De ce gradient d'énergie naît une force effective que l'on appelle force image. Elle est répulsive dans le cas mentionné et attractive si la constante diélectrique de la grille est supérieure à celle de l'acène.

Nous avons calculé la valeur de cette force image dans le cas du modèle discret présenté ci-dessus : sa valeur s'écarte sensiblement des prédictions du modèle continu pour des distances inférieures à 10 Å (cf. figure 63). Le champ résultant est typiquement de l'ordre de grandeur des champs électriques appliqués, à savoir une dizaine de mégavolts par centimètre.

En outre, les valeurs de la permittivité des semi-conducteurs organiques étant faibles, il s'ensuit qu'en utilisant un oxyde comme grille, la force image sera automatiquement attractive. Seules une grille en polymère ou une lame d'air⁵ peuvent conduire à une force image répulsive.

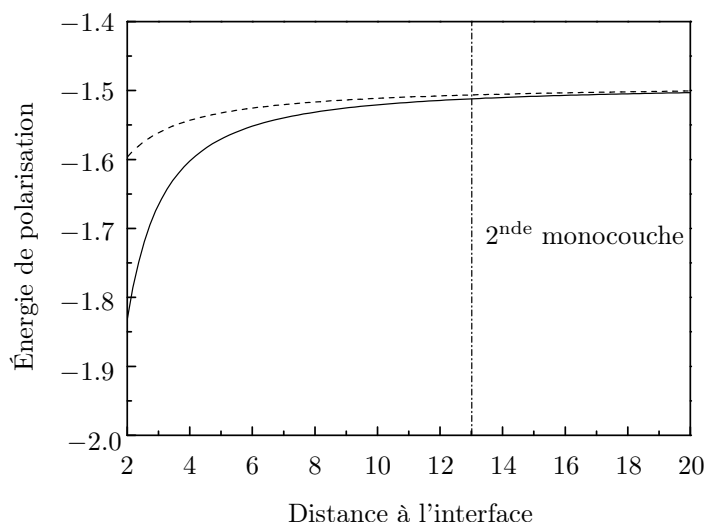


Figure 63 Variation de l'énergie de polarisation exprimée en électronvolts en fonction de la distance à l'interface entre Ta_2O_5 et Pc en angströms : modèles continu (en traitillés) et discrets (en trait plein). Comme on s'y attend, le modèle continu perd de sa pertinence lorsque l'on s'approche de l'interface.

⁵ STASSEN *et al.* Appl. Phys. Lett. 85 (2004) n° 17.

8.3 Polaron de Fröhlich

Un second effet de surface va intervenir. Il s'agit du *polaron de Fröhlich*, mis à jour et étudié analytiquement par Kirova et Bussac dans leurs travaux⁶. Une charge proche d'une interface avec un diélectrique se couple aux phonons de surface de celui-ci.

Nous avons repris ces calculs dans le cadre de l'interface entre un acène et un oxyde. Bien que la charge se couple à des phonons dont la fréquence est de l'ordre de grandeur de l'intégrale de transfert, ce couplage conduit aussi à une renormalisation de l'intégrale de transfert, qui dépend directement de la permittivité du diélectrique.

Le tableau 19 reprend ces résultats, ainsi que l'effet de renormalisation de l'intégrale de transfert dû à la polarisation électronique et aux phonons rapides dont nous avons parlé dans le chapitre 4 et dont nous avons tenu compte dans le chapitre 7 pour l'évaluation de la mobilité. Nous obtenons ainsi, dans la dernière colonne de ce tableau, la renormalisation totale de l'intégrale de transfert dans le canal du transistor (sans tenir compte d'un éventuel effet de la force image).

	Polarisation électronique	Phonons intramoléculaires	Polaron de Fröhlich	Total
Cristal Pc	0,79	0,75	1	0,593
Pc/vide	0,76	0,75	1	0,57
Pc/SiO ₂	0,77	0,75	0,815	0,47
Pc/Al ₂ O ₃	0,77	0,75	0,69	0,398
Pc/Ta ₂ O ₅	0,77	0,75	0,65	0,375
Pc/TiO ₂	0,77	0,75	0,64	0,37
Échelles de temps caractéristiques	$\sim 10^{-16}$ s	$\sim 2.10^{-14}$ s	$\sim 8.10^{-14}$ s	

Tableau 19 Facteurs de renormalisation de l'intégrale de transfert dus à la polarisation électronique, aux phonons intramoléculaires et au polaron de Fröhlich en fonction des différents diélectriques de grille.

Dans quelle mesure la décroissance de l'intégrale de transfert précédente représentée sur la figure 64 peut-elle expliquer la décroissance de la mobilité observée en fonction de la constante diélectrique ?

⁶ KIROVA et BUSSAC Phys. Rev. B 68 (2003) n° 235312.

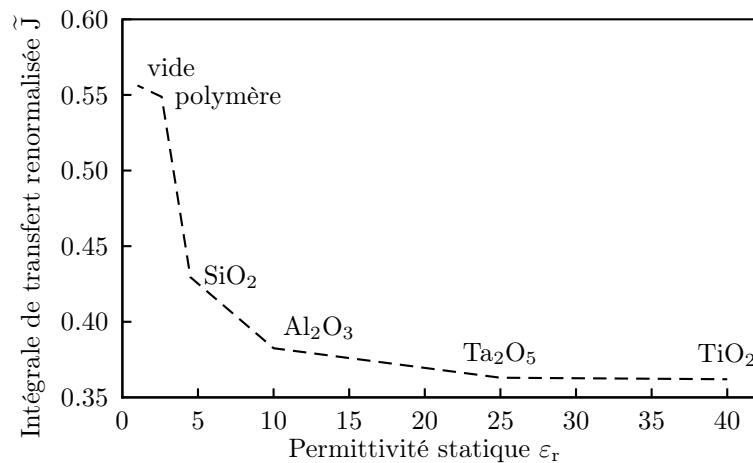


Figure 64

8.4 Mobilité et localisation

Pour comprendre, nous pouvons mettre en pratique le modèle présenté dans le chapitre 7 qui relie mobilité et intégrale de transfert. Pour être vraiment cohérent, il faudrait recalculer, dans la géométrie avec interface, le désordre diagonal à température ambiante. Si l'on considère que ce dernier est inchangé et égal à 47 meV, alors on trouve comme mobilité dans le pentacène les valeurs reportées dans le tableau 20.

	Mobilité
Cristal Pc	1,69
Pc/vide	1,59
Pc/SiO ₂	1,21
Pc/Al ₂ O ₃	0,95
Pc/Ta ₂ O ₅	0,87
Pc/TiO ₂	0,86

Tableau 20 Variation de la mobilité, exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, en fonction des différents diélectriques de grille.

Ainsi, la prise en compte du polaron de Fröhlich permet, dans notre modèle, d'expliquer une réduction de la mobilité d'un facteur deux lorsque que l'on passe du vide au TiO₂ comme grille. Si l'on se reporte à la figure 60, on voit que c'est moins que ce qu'ont observé Morpurgo *et al.* dans le rubrène. Mais dans le cas du pentacène, l'effet est justement moindre, au point d'être difficile à mettre en évidence expérimentalement. En attendant une expérience suffisamment fine, notre modèle donne au moins le bon ordre de grandeur. Le calcul serait à refaire dans le cas du rubrène : il suffit pour cela de changer les paramètres du cristal dans les codes (cf. annexes D et E).

On peut rajouter que, comme mentionné, nous n'avons pas tenu compte des défauts de surface. Ceux-ci interviennent à plus d'un titre. En effet, même sans tenir compte des effets de force

image présentés précédemment, les défauts à la surface interviennent tout d'abord directement en diffusant la charge. Ils interviennent en outre de manière indirecte car la diffusion sera d'autant plus intense que l'intégrale de transfert est réduite; autrement dit, que la masse effective est grande. Ainsi, il est probable que les différents effets s'ajoutent de manière non linéaire.

8.5 Perspectives

Et ensuite? Quelle suite donner à cette étude?

Le modèle théorique que nous avons développé ici a tenté de modéliser des dispositifs expérimentaux où le semi-conducteur est faiblement désordonné et où les effets d'interface sont volontairement réduits. C'est d'ailleurs pour cette raison que l'on peut atteindre dans ces transistors de telles valeurs de la mobilité.

Comme nous l'avons vu ci-dessus, nous n'avons jusqu'à présent considéré l'interface que d'un point de vue intrinsèque. Or, dans les dispositifs à visée industrielle, d'autres effets, extrinsèques, jouent un grand rôle et parmi ceux-ci, c'est probablement la prise en compte de l'existence de pièges qui fait le plus défaut. En effet, les surfaces des oxydes, naturellement électroactives, et *a fortiori* lorsqu'elles sont nettoyées par des traitements tels qu'un plasma oxygène, recèlent de nombreux sites pouvant jouer le rôle de pièges.

Ainsi si l'on veut une réelle compréhension de ce qui sera probablement le transistor organique industriel, il est nécessaire de s'intéresser aux processus de piégeage-dépiégeage de la charge dans de tels pièges. Et compte tenu du fait que, comme la charge, tous ces pièges sont habillés de polarisation électronique, on peut penser, sans peur de se tromper, que celle-ci sera, une fois encore, déterminante.

Annexe A

Perturbation de l'énergie de polarisation près d'un joint de grains

Après les désordres librationnel et translationnel, nous avons voulu évaluer le rôle d'un autre type de perturbation de la régularité du cristal : le joint de grains. En effet, mis à part dans le cas des transistors réalisés sur monocristal, la taille des grains de pentacène dans un transistor du type transistor à couches minces est de l'ordre de 10 micromètres, pour un canal de largeur typique de 100 micromètres. La charge qui parcourt le canal est donc amenée à traverser plusieurs joints de grains.

À partir du code en C présenté dans le chapitre 4, il s'agissait de déterminer l'influence des joints de grains sur l'énergie de polarisation \mathcal{E}_P et sur le facteur de renormalisation S_0 de l'intégrale de transfert. Ce travail a été confié à Vianney Bernau, étudiant en troisième année de sciences des matériaux à l'EPFL, dans le cadre d'un projet de semestre.

Pour mémoire, nous reprenons ici dans les grandes lignes, les problématiques rencontrées lors de ce travail ainsi que les premiers résultats obtenus, consignés en détail dans le rapport de stage¹.

A.1 Générer un joint de grains

C'est le point qui a soulevé le plus de questions lors de ce travail.

A.1.1 Approche naïve

La première approche proposée était de choisir une interface plane et de construire de chaque côté de celle-ci un cristal parfait de pentacène, comme dans le chapitre 4, mais avec une orientation arbitraire. Dans cette procédure, toutes les molécules du premier cristal qui se trouvent du bon côté de l'interface, aussi près que ce soit, sont prises en compte. Cette approche élémentaire conduit donc à des situations physiquement impossibles où deux molécules se trouvent – chacune d'un côté de l'interface – séparées d'une distance inférieure à l'angström, donnant lieu à une énergie de polarisation démesurément élevée.

A.1.2 Tentative d'amélioration *ad hoc*

Une idée d'amélioration de la procédure a été de fixer près de l'interface une zone tampon dans laquelle on interdit toute molécule, de manière à ce que toutes les distances entre molécules soient supérieures au minimum existant dans un monocristal.

Mais ce choix arbitraire, conduisant à des empilements très loin de la réalité, fait perdre toute pertinence à l'étude car, comme on l'a vu ci-dessus, c'est en partie la variation des distances intermoléculaires existant dans les joints de grains qui est à l'origine des perturbations de l'énergie de polarisation. Par conséquent, choisir la forme du joint de grains revient en quelque sorte à décider des résultats.

¹ BERNAU Rapport de stage (2006).

A.1.3 Un joint de grains particulier : la macle

Pour obtenir des résultats valables, il était donc essentiel de partir d'un joint de grains réaliste. Or, la structure d'un tel joint est tout sauf évidente. Après une recherche bibliographique, nous avons décidé de commencer l'étude par un type de joint de grains très pratique : les macles.

En effet, une macle, qui peut être vue comme un empilement de dislocations coin, est un joint de grains ayant pour plan un plan particulier du cristal, de telle sorte que toutes les distances intermoléculaires sont conservées (cf. figure 65). C'est en quelque sorte un joint de grains « parfait ».

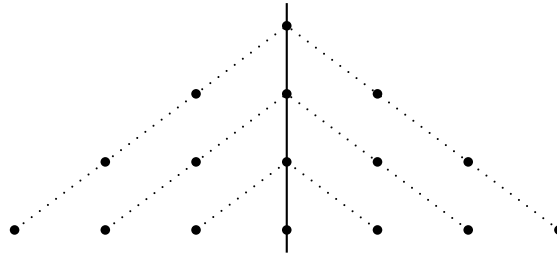


Figure 65 Représentation schématique d'une macle. Le plan vertical est le joint de grains. Bien que les deux joints soient d'orientations différentes, toutes les distances intermoléculaires sont respectées ; ne change que la densité spatiale de molécules.

En faisant varier le plan choisi comme joint de grains, on modifie la désorientation entre grains.

A.2 Résultats et perspectives

V. Bernau. a calculé, pour différents joints, la variation d'énergie de polarisation \mathcal{E}_P et de facteur de renormalisation S_0 en fonction de la distance au plan de macle. Le résultat principal est que, suite à l'augmentation de la densité de molécules près du joint de grains, l'énergie de polarisation et le facteur de renormalisation augmentent eux aussi. Le joint de grain agit donc comme un piège pour la charge, en accord avec l'analyse donnée au chapitre 2.

La variation de l'énergie de polarisation est de l'ordre de -250 meV c'est-à-dire bien plus que le désordre thermique, de l'ordre de 50 meV. S_0 varie quant à lui de 8% entre le cristal sans désordre et le joint de grain.

Nous sommes donc en mesure de calculer pour des joints de grains simples le désordre énergétique résultant, désordre tout à fait significatif même s'il est uniquement localisé sur les joints de grains. Pour pouvoir évaluer plus précisément l'effet d'un tel désordre, il faut néanmoins pouvoir effectuer ces calculs pour des joints de grains quelconques, afin d'obtenir un désordre énergétique représentatif du cristal réel. Essentiellement, il s'agit d'être capable de générer de manière satisfaisante une géométrie réaliste d'un tel joint de grain. Pour celui-ci, moins régulier qu'un joint de macle, on peut même s'attendre à des effets plus importants du fait de plus fortes variations de densité

Annexe B

Publications

The impact of molecular polarization on the electronic properties of molecular semiconductors

M. N. BUSSAC^{1,2}, J. D. PICON¹ and L. ZUPPIROLI¹(*)

¹ *Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires, Institut des matériaux
École Polytechnique Fédérale de Lausanne - 1015 Lausanne, Switzerland*

² *Centre de Physique Théorique, École polytechnique - 91128 Palaiseau Cedex, France*

(received 21 October 2003; accepted in final form 26 February 2004)

PACS. 72.80.Le – Polymers; organic compounds (including organic semiconductors).

PACS. 71.23.An – Theories and models; localized states.

PACS. 33.15.Kr – Electric and magnetic moments (and derivatives), polarizability, and magnetic susceptibility.

Abstract. – In a molecular semiconductor, the carrier is dressed with a polarization cloud that we treat as a quantum field of Frenkel excitons coupled to it. The consequences of the existence of this electronic polaron on the dynamics of an extra charge in a material like pentacene can thus be evaluated.

Molecular organic semiconductors in general and oligoacenes in particular are seriously being considered today as materials for application in optoelectronic devices. Pentacene, for example, has already been used with success in organic field effect transistors [1–3]. Critical to their eventual use as electronic materials, therefore, is a proper understanding of the charge transport mechanisms in these molecular solids. Currently, the paradigm in force describing the electronic properties of oligoacenes views carrier transport in terms of lattice polaron theories applied to narrow-band crystals [4–8]. However, we believe, as other authors [9, 10] have also pointed out, that this approach omits an important effect specific to organic materials composed of large polarizable molecules, *i.e.*, adding a carrier onto a molecule in such a crystal creates a polarization cloud around the carrier, also called electronic polaron or Coulomb polaron [11], which accompanies the itinerant charge as it moves about in the solid. This effect has actually been confirmed by photoemission experiments [12, 13] wherein the spectra of individual molecules in the gas phase are compared to the corresponding spectra in the solid phase [12] or within a molecular cluster [13].

In these crystals, the time scale for establishing molecular polarization is related to the energetic distance ε between the ground state and the first-excited state of the neutral molecule, generally on the order of one electronvolt. The characteristic time, given by $\tau_\varepsilon = h/\varepsilon$ (where h is the Planck constant), is thus on the order of $2 \cdot 10^{-15}$ s. This is a very fast process, about ten times faster than the characteristic time for carrier motion from molecule to molecule $\tau_J = h/J$, where $J \sim 0,1$ eV is the bare transfer integral between two adjacent molecular

(*) E-mail: libero.zuppiroli@epfl.ch

Polarization effects in the channel of an organic field-effect transistor

H. Houili, J. D. Picon, and L. Zuppiroli^{a)}

Laboratoire d'Optoélectronique des Matériaux Moléculaires, STI-IMX-LOMM, Station 3, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015, Lausanne, Switzerland

M. N. Bussac

Centre de Physique Théorique, UMR-7644 du Centre National de la Recherche Scientifique, Ecole Polytechnique, F-91128 Palaiseau Cedex, France

(Received 27 October 2005; accepted 24 April 2006)

We present the results of our calculation of the effects of dynamical coupling of a charge carrier to the electronic polarization and the field-induced lattice displacements at the gate interface of an organic field-effect transistor (OFET). We find that these interactions reduce the effective bandwidth of the charge carrier in the quasi-two-dimensional channel of a pentacene transistor by a factor of 2 from its bulk value when the gate is a high-permittivity dielectric such as (Ta₂O₅), while this reduction essentially vanishes using a polymer gate insulator. These results point to carrier effective bandwidth as a possible trigger of the dielectric effects on the mobility reported recently in OFETs.

© 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2214363]

I. INTRODUCTION

Organic field-effect transistors (OFETs) with high charge-carrier mobilities are essential components for high-speed organic electronic applications. For this reason, it is of crucial importance to unravel the origin of charge transport in these devices. Several experimental studies have shown that the difference in the charge-carrier transport observed in bulk organic semiconductors and within the quasi-two-dimensional channel near the gate-insulator interface in OFETs is associated with the effects of disorder and interfacial traps.¹⁻⁴ More intriguing is a growing body of evidence demonstrating the strong influence of the dielectric permittivity of the gate insulator on the charge-carrier mobility in OFETs.^{5,6} Veres *et al.*⁵ have studied the case of triarylamine polymer transistors in which measured mobilities well below 10⁻² cm²/V s can be unambiguously attributed to hopping between localized states. On the other hand, Stassen *et al.*⁶ obtained much higher values, from 1 to 20 cm²/V s, in single-crystalline rubrene transistors in which conduction is more intrinsic. A surprising finding in both cases is the drastic decrease of the mobilities as the dielectric constant of the gate insulator is increased systematically using different dielectric materials. Such observation in devices governed by vastly different charge-transport mechanisms strongly suggests an effect due to the interactions of the charge carriers with the gate dielectric. These interactions can lead to the renormalization of the bare transfer integral of the charge carriers in the conducting channel of OFETs, providing one of the ingredients for the explanation of the observed dielectric effects on the mobility as reported in Refs. 5 and 6. In fact, in the case of coherent charge transport, the mobility is proportional to the renormalized transfer integral, while in the case of nonadiabatic hopping it is proportional to the square of the renormalized transfer integral.⁷

In this work, we present a theoretical calculation of the renormalized transfer integral of charge carriers in the conducting channel of OFETs by looking at two important interactions experienced by charges at the interface of an organic semiconductor with a dielectric material. The first one, purely electronic in origin, is the image force due to the polarization discontinuity at the gate dielectric interface. The second involves the Coulomb interaction of the charge carriers with surface polar phonons of the dielectric. To illustrate the basic concepts of our calculations and their general applicability to any organic semiconductor, we choose pentacene as a model system since its lattice structure, bandwidth, polarizabilities, and Huang-Rys factors are well-known compared with other organic semiconductors. We find that, in pentacene, the cumulative effect of the electronic and surface-lattice polaronic interactions is to reduce the transfer integral by a factor of 2 as the relative static dielectric constant of the gate materials is varied from 1 to 25.

In the experiment concerning single crystals of rubrene,⁶ the dielectric effect on the mobility is stronger. This result is not necessarily inconsistent with our theoretical calculations. We will suggest that narrowing the band by a factor of 2 can trigger various effects on the mobility including Anderson localization, for example, the effects of which are strongly nonlinear with the bandwidth.

In the cases of disordered organic semiconductors with localized states, when transport is controlled by trapping and detrapping processes at the gate interface, another nonintrinsic mechanism can also be envisaged. The dielectric constant dependence might occur through modification of the energetics and distribution of shallow trap states in the gap by the presence of a polarizable interface.

In the present paper we focus on the renormalization of the transfer integral which triggers the mobility dependence on the dielectric constant.

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: libero.zuppiroli@epfl.ch

II. TIME SCALES

The noninteracting band properties of a perfect pentacene crystal along all crystallographic directions have been calculated by Cheng *et al.*⁸ For the bare transfer integral J between molecules along the direction of easy propagation in the (a, b) plane, they obtain $J=100$ meV from which one gets $h/J \approx 4 \times 10^{-14}$ s as the characteristic time for in-plane Bloch-wave formation. The corresponding transfer time in the perpendicular c -axis direction, h/J_{\perp} , is 30 times longer than in the plane. Thus, in the presence of scattering which substantially reduces the Bloch-wave lifetime, the carrier motion is essentially two dimensional.

The above considerations allow for the classification of the various interactions experienced by charge carriers in organic semiconductors. For fast interactions with characteristic times shorter than h/J , the charge can be assumed to be located on a single molecular site. In pentacene, this is the situation encountered during the interaction of the carrier with the electronic polarizability of the medium or in intramolecular charge transfer as well as the coupling with intramolecular carbon stretching vibrations with frequencies around 1360 cm^{-1} . Since fast interactions arise prior to the formation of the Bloch wave, they have the effect of dressing the charge with a polarization cloud or a lattice deformation cloud. Slow interactions, on the other hand, have characteristic times much longer than h/J . They act directly on the Bloch wave or the localized state. Such is the case for interaction of the charge carrier with low-energy intermolecular thermal phonons and librations which, in many cases, can be considered as static with respect to the two-dimensional band motion. These interactions scatter the Bloch wave or localize the electronic states when the disorder they introduce is large enough. The interaction of the charge with the surface polar phonons of the gate insulator occurs in the intermediate time scale regime. An interesting discussion of time scales can also be found in the first chapter of the book by Silinsh and Čápek.⁹

Because they dress the charge with a polarization cloud or lattice deformation, fast processes lead to a renormalization of the bare transfer integrals J and J_{\perp} and consequently increase the effective mass along all crystal directions. The case involving electron-phonon interactions has been discussed by several authors including Appel¹⁰ and Davydov.¹¹ The purely electronic effects were treated by three of us in an earlier work¹² in which we calculated the renormalization effect due to the electronic polarizability in the bulk of the organic semiconductor. In this work, these calculations will be extended to the situation encountered by carriers at the gate-dielectric interface in OFETs. We shall treat both electronic and lattice effects. The Fröhlich surface polaron at the oxide surface was already studied by Kirova and Bussac¹³ for an isotropic organic crystal. The entire problem will be revisited here for the two-dimensional layer of the anisotropic crystal. The slow processes involving low-energy phonons, librations, and other quasistatic or static sources of scattering and localization will be discussed and treated elsewhere.

We have to emphasize that, because they are faster than

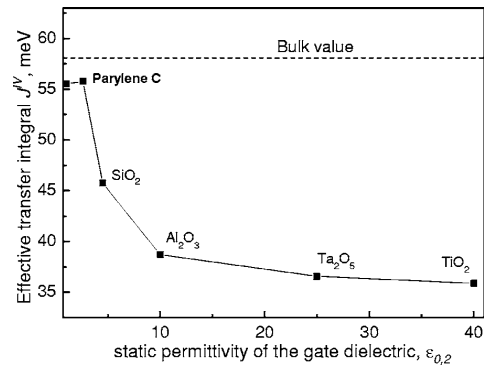


FIG. 1. The largest transfer integral for charge propagation in pentacene close to the interface with the gate insulator as a function of the relative static permittivity of the dielectric. The charge carrier is located on the first monolayer close to the interface. The high-frequency dielectric constant $\epsilon_{\infty,2}$ for the gate insulators is 2.65 for parylene C, 2.37 for SiO₂, 3.1 for Al₂O₃, 4.12 for Ta₂O₅, and 6.5 for TiO₂.

10^{-14} s, the polarization processes studied here involve only the high-frequency dielectric response of the materials constituting the interface and not the usual low frequency (static) permittivity.

For the sake of clarity and to highlight the important aspects of this work, we summarize the major results of our calculations in the next section. The details of these calculations will be given in separate appendices.

III. RESULTS

In rubrene-or acene-based organic field-effect transistors, the interface with the oxide or polymer gate insulator involves the highly conducting (a, b) plane of the organic semiconductor. Our calculation of the variation of the effective transfer integral J_{IV} for conduction in this plane is shown in Fig. 1 as a function of the static dielectric constant of the gate insulator. In the results of Fig. 1, the charge carrier is assumed to be located on the first monolayer close to the gate interface. In the case where the charge is on the second monolayer, we find that there is basically no effect of the dielectric on the transfer integral which then takes the bulk value. These results are obtained from the combined effects of four different interactions which have been treated separately according to their time scales from the fastest to the slowest as discussed below.

(1) *Electronic polarization (J^I)*. The dynamical renormalization of the carrier motion due to electronic polarization is different in the bulk and at the interface. At an interface, an image field is generated which is attractive when the high-frequency dielectric constant ϵ_{∞} of the gate insulator is greater than that of the organic semiconductor as is the case for oxides, and is repulsive otherwise as in the case of polymers or air-gap insulators. This image field is typically of the same order of magnitude as the applied gate fields to which it is added or subtracted. The magnitude of the image potential under usual experimental conditions is displayed in Fig. 2 as a function of the distance z from the interface. At large

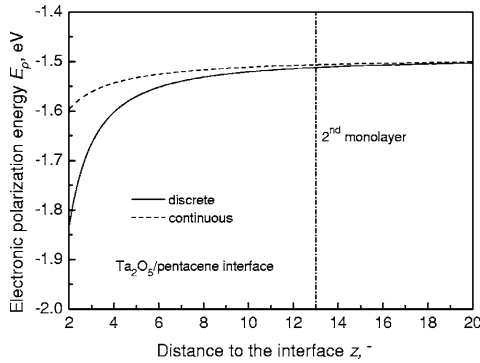


FIG. 2. The image potential $E_p(z)$ at the interface is given in the continuous approximation and in our lattice model. At large distances from the interface the electronic polarization energy in the bulk is recovered.

distances, the classical expression for the image field holds and the image potential is written as

$$E_p(z) - E_p(\infty) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z} \left[\frac{\epsilon_{\infty,2} - \epsilon_{\infty,1}}{\epsilon_{\infty,1}(\epsilon_{\infty,2} + \epsilon_{\infty,1})} \right], \quad (1)$$

where $\epsilon_{\infty,1}$ and $\epsilon_{\infty,2}$ are the high-frequency dielectric constants of the semiconductor and the gate insulator, respectively. However, corrections to this expression associated with lattice effects show up close to the interface.

The increase in the carrier effective mass due to the electronic polarization cloud is slightly different in the bulk or when it crosses the interface. The details of these calculations are given in Appendix A. They lead to a renormalized intermolecular charge-transfer integral $J^I < J$.

(2) *Electronic displacement (J^{II})*. The strong dependence of the mobility and the effective mass with the dielectric permittivity of the gate insulator seen in experiments, as well as large corrections to the bulk electronic polarization energy near the interface shown in Fig. 2, suggest that the first two monolayers next to the dielectric interface dominate the charge transport particularly in the presence of a significant gate field.² At even higher fields, one may expect that not only is the charge localized on the first monolayer but its electronic wave function is squeezed towards the part of the molecule closer to the insulator. This displacement of the charge distribution on the molecule is also a fast process, controlled by the transfer integral $t_{II} \sim 1$ eV within the molecule which is more than an order of magnitude larger than J^I . This fast process decreases further the transfer integral to J^{II} . The recent semiempirical quantum chemistry calculation performed by Sancho-García *et al.*¹⁴ suggests that this effect is completely negligible in pentacene where the charge-carrier distribution remains perfectly centered even at very high fields (100 MV/cm). In this case $J_{II} = J_I$. The final result of our calculation presented in Fig. 1 was established in the frame of this hypothesis that we consider as the most reliable at the moment. Nevertheless, in Appendix B another approach is presented which shows that much larger effects would be expected if the charge-carrier distribution on the molecule is allowed to be displaced by values of a few angstroms at high gate fields of 10 MV/cm.

(3) *Intramolecular vibrations (J^{III})*. Intramolecular vibrations close to 1360 cm^{-1} in pentacene are strongly coupled to the carrier because they change the π -alternation typical of conjugated molecules. Because these atomic motions are faster than the electronic polaron motion defined by the renormalization transfer integral J^{II} , they also contribute to a further reduction of J^{II} by a constant factor of 0.75, independent of the distance from the interface as well as the applied field ($J^{III} \approx 0.75J^{II}$). Appendix C reviews how this factor is calculated.

(4) *Fröhlich polaron at the oxide surface (J^{IV})*. Oxides are polar materials. Thus, the infrared-active phonon modes which modulate the metal-oxide bonds are strongly coupled to charge carriers sitting at their surface. In aluminum oxide, for instance, the most active mode of this kind is situated at 46 meV.¹⁵ This value is of the same order of magnitude as the effective, in-plane, transfer integral renormalized upon corrections due to the above-mentioned interactions.

The construction of a lattice deformation cloud in the oxide is the object of Appendix D. The polarization interaction energy of the charge with this cloud causes further attraction of the charge to the surface and to the subsequent increase of the effective mass. The calculation is performed in the intermediate coupling regime because here the coupling parameter which controls the process, $\alpha_{\text{eff}}(z)$, defined in Appendix D, is of the order of unity in the first monolayer, and of the order of 0.1 in the second one.

The total binding energy of the carrier in the presence of a gate insulator includes both the electronic and surface polaron effects arising from the electronic image force potential and the lattice deformation potential at the interface associated with the above interactions. Within a tight-binding model, these effects are incorporated into a renormalized effective transfer integral J_{IV} given by

$$J_{IV} = J \left(\frac{J^I}{J} \right) \left(\frac{J^{II}}{J^I} \right) \left(\frac{J^{III}}{J^{II}} \right) \left(\frac{J^{IV}}{J^{III}} \right). \quad (2)$$

Table I provides a summary of all these factors in the order of increasing time-scale characterizing each interaction.

IV. CONCLUSION

The experimental results have clearly shown that the mobilities obtained in organic field-effect transistors are much larger in devices built with an air gap or a polymer gate-insulator^{1,5,6} than those using high-permittivity oxide gate dielectrics. Our theoretical results discussed above provide some insight into the origin of these effects.

Given that the bandwidth is eight times the transfer integral as suggested in the quantum chemistry calculations of Ref. 8 and starting from a value of 780 meV, the effective bandwidth becomes 462 meV in bulk pentacene.¹² It is reduced to 310 meV in an OFET with an aluminum oxide gate insulator (Al_2O_3), to 292 meV close to a Ta_2O_5 interface and 288 meV close to a TiO_2 interface, while the bulk value of 462 meV is recovered close to a parylene gate insulator.

In order to fully understand the experimental results, a link should be established between the dressed carriers spectrum and the mobility. Although it is not the purpose of the

TABLE I. Reduction factors of the transfer integral due to electronic polarization, intramolecular phonons, and Fröhlich surface polaron. Cases of bulk pentacene and interfaces with vacuum and different dielectric oxides are shown along with the time scales characterizing each process. Here the effect related to charge displacement on the molecule was excluded.

	Molecular polarization	Intramolecular charge vibration	Surface phonons	Final result
Typical time scales	$\sim 10^{-15}$ s	$\sim 2 \times 10^{-14}$ s	$\sim 8 \times 10^{-14}$ s	J^V/J
Reduction factors	J^I/J	J^{III}/J^I	J^V/J^{III}	J^V/J
Pentacene bulk	0.79	0.75	1	0.593
Pentacene/vacuum	0.76	0.75	1	0.57
Pentacene/SiO ₂	0.77	0.75	0.815	0.47
Pentacene/Al ₂ O ₃	0.77	0.75	0.69	0.398
Pentacene/Ta ₂ O ₅	0.77	0.75	0.65	0.375
Pentacene/TiO ₂	0.77	0.75	0.64	0.37

present paper to establish explicitly such a link, we shall discuss qualitatively the main trends in order to show how a factor of 2 in the effective transfer integral can affect the mobility drastically.

In the single-crystalline field-effect transistors, we have shown that the carrier in the channel is in most cases an interface large polaron, the effective mass of which is related to the dielectric discontinuities in the channel. Thus any disorder at the interface, structural or thermal, scatters the polaron and determines its mobility. In this regime, the dielectric permittivity of the gate insulator affects the mobility through two channels: (i) the increased scattering of the polaron by surface defects since the subsequently larger attractive force “squeezes” the conduction channel towards the interface; indeed an interface is rarely perfect from a structural point of view, and the fact that, due to significant internal field present at the interface, the carrier is constrained to probe more closely all the interface disorder, further intensifying scattering events; (ii) the increased scattering of the polaron as its effective mass increases and its width decreases.

If we believe the quantum chemistry calculation of Ref. 14 the squeezing is negligible and only the second effect (localization triggered by a reduction of the effective mass) will be observed. On the other hand, for the case where “squeezing” is more effective as suggested by our calculation in Appendix B and Fig. 3, the direct scattering process to interface defects is of course increased as well as the effective mass by a factor of 5 (Fig. 3) instead of 2 (Fig. 1) in the absence of squeezing.

An interesting question is whether a theoretically perfect interface having zero disorder and ideal flatness would exhibit the dependence of the mobility on the gate dielectric constant. The answer is positive because of the presence of a large density of low-energy phonons and librations. A theoretical work is in progress to establish a quantitative link between the transfer integral and the mobility. It will elucidate the role of thermal, low-energy phonons which are, on the one side, sources of localization and, on the other, the key to the adiabatic diffusion of the carriers in the channel.

It is important to notice that in the present work the existence of a lattice polaron in the bulk of pentacene was considered as unlikely. Intramolecular vibrations are too fast

to produce a polaron in a perfect pentacene crystal and their effect has been studied in Appendix C. Intermolecular phonons and librations with energies $\hbar\omega$ of the order of 10 meV are probably not coupled enough to the carrier to produce a well-defined lattice polaron, with a renormalized transfer integral of the order of 50 meV originating from the initial calculation of Cheng *et al.*⁸ However, if the transfer integral is much lower than 50 meV then the intrinsic lattice polaron can be excited, as suggested in a recent work.¹⁶ A calculation is in progress to clarify this point.

Let us now consider more disordered channels where conduction is a hopping process. The renormalization of the transfer integrals have also a large influence on the hopping between localized states. Typical nonadiabatic hopping scales like the square of the transfer integral.⁷ Thus, the renormalized transfer enters the mobility but does not define it entirely.

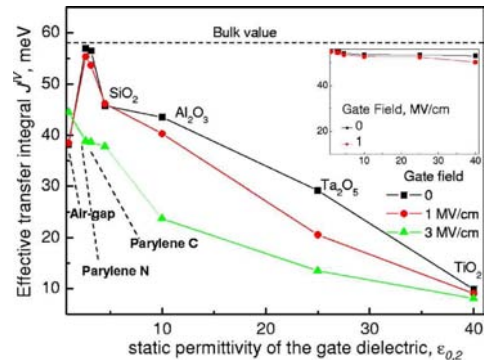


FIG. 3. (Color online) These are the same results as in Fig. 1 but calculated with another set of data as explained in Appendix B. The largest transfer integral for charge propagation in pentacene close to the interface with the gate insulator is plotted as a function of the relative static permittivity of the dielectric. The charge carrier is assumed to be located on the first monolayer. The inset depicts the case where the charge carrier is on the second monolayer. These curves cumulate all the effects calculated in this work. In contrast to the results of Fig. 1 we have assumed here that the carrier distribution is pulled away or squeezed towards the interface according to the calculation in Appendix B. This effect is enhanced with respect to the semi-empirical model of Ref. 14. Here the effective mass depends even on the gate field. At present, the corresponding values calculated in Fig. 1 are considered more reliable.

TABLE II. Crystal constants of pentacene (Ref. 24).

Crystal constants (Å)	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
	7.9	6.06	16.01
Crystal constants (deg)	α	β	γ
	101.9	112.6	85.8
Dielectric constant ^a	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>
	5.336	3.211	2.413

^aReference 18.

Most organic field-effect transistors are not intrinsic. The mobility in the channel is determined by trapping at the interfaces. The trapping time greatly depends on the energy of an individual trap. When the gate dielectric constant changes, a trapped polaron might acquire a different detrapping probability, which will inevitably lead to a change in the apparent mobility. Such or similar nonintrinsic (i.e., involving traps) mechanism might be dominant in the polymer OFET.⁵

How can this process be described theoretically? A charged trap will also polarize the lattice, both in the gate insulator and in the organic semiconductor. Let us simply assume that the trapped charge sits closer to the gate than the free charge does. This is a reasonable assumption because it has been shown that most traps are related to defects on the oxide gate surface.⁴ Then the effective dielectric constant seen by the trapped charge is higher than the effective dielectric constant seen by the free charge. Thus the trapping barrier increases with the dielectric constant of the gate. Moreover, in contrast to the dynamical polarization effects considered in the present work at short times, the trapping barrier involves the static dielectric constant ϵ_0 . A theoretical work is in progress to elucidate the consequence of this trapping process on the mobility.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support of the Swiss Federal Science Foundation under Contract No. 200020-105156.

APPENDIX A: ELECTRONIC POLARON AT THE INTERFACE

The electronic polarization of a molecular crystal, i.e., the formation of induced dipoles \mathbf{d} on the neutral molecules of the crystal in the field of an extra-charge, occurs on a time scale of $\tau \sim 10^{-15} - 10^{-16}$ s ($\hbar/\tau \sim 2$ eV). This is much faster than the carrier lifetime on a molecule which is typically $\tau_J \sim \hbar/J \sim 4 \times 10^{-14}$ s with $J \approx 100$ meV, allowing one to treat the carrier as stationary on a molecular site during the polarization process.

1. Bulk

With the above approximation, we have calculated the polarization energy of a point charge in bulk pentacene crystal to be $E_p \approx -1.5$ eV (Ref. 12) using the method of self-consistent polarization field to the dipolar approximation.⁹ The pentacene crystal structure and parameters are given in Table II. The molecules involved in the discrete calculation

are assumed to be inside a spherical cluster of radius R . The polarization energy varies linearly with the inverse radius of the cluster. The polarizabilities of the molecules along the (L, M, N) directions were adjusted so that the polarization energy at large R matches the continuum limit $(1 - \epsilon_{\text{eff}}^{-1})e^2/4\pi\epsilon_0 R$, where ϵ_{eff} is the effective dielectric constant in an anisotropic structure.¹⁷ The convergence is fast, and the calculated polarization energies for anthracene, $E_p \approx -1.26$ eV, and pentacene, $E_p \approx -1.5$ eV, are in good agreement with recently reported values.¹⁸

As the charge carrier moves from one molecule to another, the polarization energy changes. In fact, when the electronic polarization energy and the induced-dipole distribution vary from site n to site $n+h$ due to different local crystal environment, the carrier will encounter a resistance to its motion. This leads to a renormalization of the bare transfer integral J . We introduced the parameter S_0 (Ref. 12) as a way of describing quantitatively the polarizability effect on the transfer integral, i.e., $J^I = J \exp(-S_0)$. The quantity S_0 is closely related to the relative amplitudes and directions of the induced dipoles and is given through the relations¹²

$$S_0(h) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{l=1}^3 [X_{i,l}(n) - X_{i,l}(n+h)]^2, \quad (\text{A1})$$

$$X_{i,l} = \frac{d_{i,l}}{2\sqrt{\epsilon}\alpha_{ll}}, \quad (\text{A2})$$

where α_{ll} are the components of the polarizability, and ϵ , which is of the order of 1 eV, is the energy difference between the ground state and the first-excited state of the neutral molecule.¹² The sites considered here, n and $n+h$, are the next-nearest neighbor along the crystal direction $\mathbf{d}_2 = -\frac{1}{2}\mathbf{a} + \frac{1}{2}\mathbf{b}$.

2. Interface

We now extend the above calculation to the case of charge carrier near the interface of pentacene with the dielectric insulator. In this case, the polarization cloud extends partly into the semiconductor and partly into the dielectric. For simplicity, we modeled the dielectric insulator as a cubic lattice. The Clausius-Mosotti relation is then applied to obtain the electronic polarizability of the molecules of the dielectric assuming a given high-frequency permittivity,

$$\frac{\epsilon_{\infty,2} - 1}{\epsilon_{\infty,2} + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha_e, \quad (\text{A3})$$

$$N = \frac{\rho}{M} N_A. \quad (\text{A4})$$

Here M and ρ are the molar mass and the density of the dielectric, and N_A is the Avogadro number. The summation in Eq. (A1) is then extended to include the induced dipoles in the semiconductor and the dielectric. For reasons of symmetry, the molecules involved in the discrete calculations are taken inside a cylindrical cluster on both sides of the interface. Beyond the cluster approximation, a continuum contribution is added to the polarization energy using standard

electrostatics.¹⁹ The polarization energy as a function of the distance from the interface is shown in Fig. 2 for both the discrete and the continuous limits.

APPENDIX B: SQUEEZING OF THE CHARGE DISTRIBUTION AT THE INTERFACE

The self-trapping interfacial polarization electric field (see Appendix A) and the applied gate field localize the excess charge on the pentacene molecule by pulling and squeezing the wave function towards or away from the interface depending on the relative magnitudes of the dielectric constants of pentacene and the gate insulator. To get the average position and the spatial extent of the wave function of the excess charge, we used a model in which the pentacene molecule is considered as a pair of conjugated chains of eleven sites, each separated by a distance l that we treat in the tight-binding approximation. The basis wave function on each site, ψ_n , with $n=1, \dots, 11$ satisfies the following set of equations:

$$E_0\psi_n = -t_{||}(\psi_{n+1} + \psi_{n-1}) - nlqF\psi_n - V(nl)\psi_n, \quad (\text{B1})$$

with the boundary conditions $\psi_0 = \psi_{12} = 0$ imposed at the two ends of the pentacene molecule. Here V is the image force potential, F is the applied gate field, and $t_{||}$ is the intramolecular transfer integral. Upon solving this system of equations, we obtain the ground-state wave function as

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{n=1}^{11} \psi_n |n\rangle, \quad (\text{B2})$$

The spatial dependence of the average position of the excess charge on the chain will be given by

$$\langle n \rangle = \sum_{n=1}^{11} n |\psi_n|^2. \quad (\text{B3})$$

Since the pentacene molecule is nearly perpendicular to the interface, the presence of interfacial fields localizes the charge at the extremity of the molecule. This has the effect of changing the thickness of the channel and, as a consequence, the bandwidth for charge propagation. Indeed, the transfer integral in acene crystals increases with the number of aromatic rings from naphthalene to pentacene.^{8,20} This can be related to the spatial extent of the excess charge on the acene molecule. The charge extent σ_n is defined as the width containing 80% of the charge density. We have chosen as in Appendix A the direction of higher transfer integral which determines the bandwidth. Therefore, the variation of the charge extension under the effect of the image force and the gate field will induce a corresponding change in the transfer integral of the pentacene molecules as shown in Fig. 3. For the calculation of the excess charge extension in the above model, the intramolecular transfer integral $t_{||}$ was set to 1 eV. The values of the gate and image force fields are those found in Appendix A. However, a semiempirical quantum chemistry calculation published recently¹⁴ has shown that, probably due to exchange interactions between the carrier and the π electrons in the pentacene molecule, the extra-charge distribution is not pulled and squeezed in the direction of the

interface field by the extent predicted by the above model. Thus in the final result of Fig. 1 this effect has not been included. Figure 3 shows what would the final result be in the case where the squeezing calculated above in this appendix would indeed be effective.

APPENDIX C: BAND NARROWING DUE TO INTRAMOLECULAR VIBRATIONS

We now refer to the strong coupling of the extra charge to the intramolecular vibrations at 1360 cm^{-1} in pentacene. The coupling constant has been determined in acenes both experimentally and theoretically in Ref. 21. The calculation of the band narrowing due to phonons has been presented by several authors.^{10,11} Here, we present a simplified version for dispersionless intramolecular vibrations.

The electron-phonon Hamiltonian of interest is written as

$$H = \sum_{n,h} -J^{\text{II}} a_{n+h}^{\dagger} a_n + \sum_n \hbar\omega_0 b_n^{\dagger} b_n - \sqrt{E_B/\hbar\omega_0} (b_n^{\dagger} + b_n) a_n^{\dagger} a_n, \quad (\text{C1})$$

where n represents the molecular sites; a_n^{\dagger} , a_n , b_n^{\dagger} , and b_n are the electron and phonon operators, respectively. $g = \sqrt{E_B/\hbar\omega_0}$ is the usual coupling parameter. Since the phonon frequency $\hbar\omega_0$ is larger than the transfer integral J^{II} , we look for a variational solution of the Hamiltonian. The trial wave function is of the form

$$|\psi_n\rangle = \sum_n u_n |n\rangle \otimes |\chi_n\rangle, \quad (\text{C2})$$

where

$$|\chi_n\rangle = \exp(X_n^{\dagger} b_n - X_n b_n^{\dagger}) |0\rangle \quad (\text{C3})$$

describes the intramolecular vibrations of the molecule n on which the charge is located. The variational parameter X_n is determined by minimizing the energy,

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle. \quad (\text{C4})$$

Then

$$E = - \sum_{n,h} J^{\text{II}} \exp\left(\frac{-|X_n|^2 + |X_{n+h}|^2}{2}\right) u_{n+h}^{\dagger} u_n - \sqrt{E_B/\hbar\omega_0} (X_n^{\dagger} + X_n^*) |u_n|^2 + \sum_n \hbar\omega_0 |X_n|^2. \quad (\text{C5})$$

We find $X_n = \sqrt{E_B/\hbar\omega_0}$ and the corresponding transfer integral,

$$J^{\text{III}} = J^{\text{II}} \exp(-E_B/\hbar\omega_0). \quad (\text{C6})$$

When thermal phonons are taken into account the thermal average value of the energy yields a temperature correction factor in the transfer integral given by

$$J^{\text{III}} = J^{\text{II}} \exp\left[-\frac{E_B}{\hbar\omega_0} \coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)\right]. \quad (\text{C7})$$

In the present case, the temperature effect is completely negligible and the electron-phonon binding energy is just $-E_B$ per molecular site.

TABLE III. Values of the surface phonon frequencies used in the calculations of Appendix D together with the coupling constant α .

	ω_s (cm ⁻¹)	α
SiO ₂ ^a	480	2.84
Al ₂ O ₃ ^b	386	5.24
Ta ₂ O ₅ ^c	390	6.17
TiO ₂ ^d	280	4.84

^aReference 25.^bReference 26.^cReference 27.^dReference 28.

Taking the values in bulk pentacene from Ref. 21 with $E_B=45$ meV, we obtain $J^{\text{III}}=0.75J^{\text{I}}$. Close to the interface the band narrowing due to intramolecular vibrations is rather insensitive to the interfacial field. This is related to the fact that the phonon frequency and coupling constants are approximately the same in the acene series.²¹

APPENDIX D: THE FRÖHLICH SURFACE POLARON

When a charge carrier is generated by the field effect at the interface between a molecular semiconductor and a gate insulator, it interacts with the surface phonons of the dielectric. This effect has been studied in Ref. 13 for an isotropic three-dimensional (3D) molecular crystal in the adiabatic limit. Here, we consider this interaction in the case of a pentacene crystal where the carrier motion is essentially two dimensional and for moderate electron-phonon coupling. Indeed, the residence time in a monolayer $\tau \sim \hbar/J_{\perp}$, with $J_{\perp} \sim 5$ meV is much larger than the time to polarize the dielectric given by $2\pi/\omega_s$, where $\hbar\omega_s=46$ meV in Al₂O₃.¹⁵ However, the phonon frequency $\hbar\omega_s$ is of the same order of magnitude as the effective in-plane transfer integral $J^{\text{III}} \sim 60$ meV. The frequency ω_s is given by the following formula:

$$\omega_s^2 = \frac{1}{2}(\omega_L^2 + \omega_T^2), \quad (\text{D1})$$

where ω_L and ω_T are the frequencies of the bulk longitudinal and transverse phonons.²² The values of ω_s for the different dielectrics are reported in Table III.

The electron-phonon interaction involving a charge in a particular monolayer of the crystal at a distance $z>0$ from the interface is given by⁹

$$H_{e\text{-ph}} = \sum_q \frac{e}{\sqrt{q}} \sqrt{\frac{\pi\hbar\omega_s}{S\epsilon^*}} \sum_n e^{-qz} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}a} (b_q + b_{-q}^+) |\psi_n|^2 \quad (\text{D2})$$

where $|\psi_n|^2$ is the charge density at site $\mathbf{n}a=(n_x a, n_y a)$. Here b_q and b_{-q}^+ are the annihilation and creation operators of the surface phonons in the gate material, ω_s their frequency, and S is the surface area of the interface.

If $\epsilon_1(\omega)$ is the dielectric susceptibility of the molecular crystal, and $\epsilon_{\infty,2}$ and $\epsilon_{0,2}$ are the high and low frequency limits of the dielectric permittivity, the coupling constant $1/\epsilon^*$ is given by

$$\frac{1}{\epsilon^*} = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\infty,2}}{\epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_{\infty,2})} - \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{0,2}}{\epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_{0,2})}, \quad (\text{D3})$$

and the total Hamiltonian becomes

$$H = -J^{\text{III}} a^2 \frac{p^2}{\hbar^2} + \sum_q \hbar\omega_s b_q^+ b_q + H_{e\text{-ph}}, \quad (\text{D4})$$

where \mathbf{p} is the momentum of the charge carrier. Following Ref. 23, we introduce the total momentum of the system which is a constant of motion of the total Hamiltonian,

$$\mathbf{P} = \sum_q \hbar\mathbf{q} b_q^+ b_q + \mathbf{p}. \quad (\text{D5})$$

We can transform the total Hamiltonian H to H' through the unitary transformation \hat{S} , so that H' no longer contains the charge coordinates,

$$H' = \hat{S}^{-1} H \hat{S}, \quad (\text{D6})$$

with

$$\hat{S} = \exp\left[i\left(\mathbf{P} - \sum_q b_q^+ b_q \mathbf{q}\right) \cdot \mathbf{n}a\right]. \quad (\text{D7})$$

We obtain thus,

$$H' = \sum_q \hbar\omega_s b_q^+ b_q + \sum_q V_q(z) (b_q + b_{-q}^+) \left(\mathbf{P}/\hbar - \sum_q b_q^+ b_q \mathbf{q}\right) J^{\text{III}} a^2 + \left(\mathbf{P}/\hbar - \sum_q b_q^+ b_q \mathbf{q}\right) J^{\text{III}} a^2, \quad (\text{D8})$$

where

$$V_q(z) = \frac{e}{\sqrt{q}} \sqrt{\frac{\pi\hbar\omega_s}{S\epsilon^*}} e^{-qz}. \quad (\text{D9})$$

With the phonon frequency $\hbar\omega_s$ comparable to the effective transfer integral J^{III} , the adiabatic approximation is not applicable. However, the dimensionless parameter α_{eff} which describe as the strength of the electron-phonon coupling decreases with the distance z to the interface as

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon^* a} \frac{\exp(-2\pi z/a)}{\sqrt{\hbar\omega_s J^{\text{III}}}} \equiv \alpha e^{-2\pi z/a}. \quad (\text{D10})$$

In our case, α_{eff} is of the order of 1 for a charge carrier located in the first monolayer. Then, we use a variational method to describe the interaction of the dressed charge carrier with the dielectric phonons.²³ Introducing a second unitary transformation,

$$\hat{U} = \exp\left(\sum_q b_q^+ f_q - b_q f_q^*\right), \quad (\text{D11})$$

where f_q will be chosen to minimize the energy,

$$E = \frac{\mathbf{P}^2}{\hbar} a^2 J^{\text{III}} + \sum_q (V_q f_q + V_q^* f_q^*) + J^{\text{III}} \left(\sum_q |f_q|^2 q^2 a^2 \right)^2 + \sum_q |f_q|^2 \left[\hbar\omega_s + J^{\text{III}} \left(q^2 a^2 - 2\mathbf{q} \cdot \frac{\mathbf{P}}{\hbar^2} a^2 \right) \right]. \quad (\text{D12})$$

We then find

$$f_q = -\frac{V_q^*}{\hbar\omega_s + J^{\text{III}}} \left[q^2 a^2 - 2 \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{P}}{\hbar} a^2 (1 - \eta) \right], \quad (\text{D13})$$

where η satisfies the implicit equation,

$$\eta \mathbf{P} = \frac{\sum_q |V_q|^2 \hbar \mathbf{q}}{q} \frac{1}{\hbar\omega_s + J^{\text{III}} [q^2 a^2 - [2(\mathbf{q} \cdot \mathbf{P})/\hbar] a^2 (1 - \eta)]}. \quad (\text{D14})$$

The carrier binding energy is obtained as $E_b = -\alpha I_1(z) \hbar\omega_s$, and the effective mass is $m^*/m = J^{\text{III}}/J^{\text{IV}} = 1 + 2\alpha I_2(z)$. As long as $J^{\text{III}} P^2 a^2 / \hbar^2$ is small ($\approx \hbar\omega_s$), we may obtain $E(P^2)$ to first order in an expansion in powers of $[(J^{\text{III}}/\hbar\omega_s) \times (P^2 a^2 / \hbar^2)]$. On doing so, one readily gets

$$E = -\alpha I_1(z) \hbar\omega_s + \frac{P^2 a^2}{\hbar^2} \frac{J^{\text{III}}}{[1 + 2\alpha I_2(z)]}, \quad (\text{D15})$$

where

$$I_1(z) = \int_0^{\pi\sqrt{J^{\text{III}}/\hbar\omega_s}} \frac{dy}{1+y^2} \exp\left(-\frac{2z}{a} \sqrt{\frac{\hbar\omega_s}{J^{\text{III}}}} y\right) g(y), \quad (\text{D16})$$

and

$$I_2(z) = \int_0^{\pi\sqrt{J^{\text{III}}/\hbar\omega_s}} \frac{y^2 dy}{(1+y^2)^3} \exp\left(-\frac{2z}{a} \sqrt{\frac{\hbar\omega_s}{J^{\text{III}}}} y\right) g(y). \quad (\text{D17})$$

Here the term given by

$$g(y) = \frac{\sinh[y\sqrt{(\hbar\omega_s/J^{\text{III}})}(\ell/a)]}{y\sqrt{(\hbar\omega_s/J^{\text{III}})}(\ell/a)} \quad (\text{D18})$$

accounts for the finite extension of the charge distribution on the molecule of length ℓ .

¹V. Podzorov, E. Menard, A. Borisssov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086602 (2004).

²F. Dinelli, M. Murgia, P. Levy, M. Cavalleni, F. Biscarini, and D. M. de Leeuw, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 116802 (2004).

³J. H. Kang, D. A. da Silva Filho, J. L. Bredas, and X.-Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 152115 (2005).

⁴M. Daraktchiev, A. von Mühlhelen, F. Nüesch, M. Schaer, M. Brinkmann, M. N. Bussac, and L. Zuppiroli, *New J. Phys.* **7**, 133 (2005).

⁵J. Veres, S. D. Ogier, S. W. Leeming, D. C. Cupertino, and S. M. Khaffaf, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 199 (2003).

⁶A. F. Stassen, R. W. I. de Boer, N. N. Iosad, and A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3899 (2004).

⁷T. Holstein, *Ann. Phys. (N.Y.)* **8**, 343 (1959).

⁸Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. da Silva Filho, J. P. Calbert, J. Cornil, and J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.* **118**, 3764 (2003).

⁹E. A. Silinsh and V. Čápek, *Organic Molecular Crystals* (AIP, New York, 1994).

¹⁰J. Appel, *Solid State Phys.* **25**, 193 (1968).

¹¹A. S. Davydov, *Théorie du Solide* (Mir, Moscow, 1980).

¹²M. N. Bussac, J. D. Picon, and L. Zuppiroli, *Europhys. Lett.* **66**, 392 (2004).

¹³N. Kirova and M. N. Bussac, *Phys. Rev. B* **68**, 235312 (2003).

¹⁴J. C. Sancho-García, G. Horowitz, J. L. Brédas, and J. Cornil, *J. Chem. Phys.* **119**, 12563 (2003).

¹⁵M. Schubert, T. E. Tiwald, and C. M. Herzinger, *Phys. Rev. B* **61**, 8187 (2000).

¹⁶K. Hannewald and P. A. Bobbert, *Phys. Rev. B* **69**, 075212 (2004); K. Hannewald, V. M. Stojanović, J. M. Schellekens, P. A. Bobbert, G. Kresse, and J. Hafner, *ibid.* **69**, 075211 (2004).

¹⁷P. J. Bounds and R. W. Munn, *Chem. Phys.* **44**, 103 (1979).

¹⁸E. V. Tsiper and Z. G. Soos, *Phys. Rev. B* **68**, 085301 (2003).

¹⁹J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1999), p. 154.

²⁰J. L. Bredas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99**, 5804 (2002).

²¹V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, T. G. Bill, and J. L. Bredas, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 275503 (2002).

²²J. Sak, *Phys. Rev. B* **6**, 3981 (1972).

²³T. D. Lee, F. E. Low, and D. Pines, *Phys. Rev.* **90**, 297 (1953).

²⁴R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **14**, 705 (1961).

²⁵J. Humlíček and A. Röseler, *Thin Solid Films* **234**, 332 (1993).

²⁶M. Schubert, T. E. Tiwald, and C. M. Herzinger, *Phys. Rev. B* **61**, 8187 (2000).

²⁷E. Franke, C. L. Trimble, J. M. DeVries, M. Schubert, and F. Frost, *J. Appl. Phys.* **88**, 5166 (2000).

²⁸R. Sikora, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 1069 (2005).

Quantum coherence and carriers mobility in organic semiconductors

J.-D. Picon,¹ M. N. Bussac,² and L. Zuppiroli^{1,*}

¹*Laboratory of Optoelectronics of Molecular Materials
École polytechnique fédérale de Lausanne
LOMM - IMX - STI, Station 3
CH-1015 Lausanne*

²*Center for Theoretical Physics, CNRS
École polytechnique,
F-91128 Palaiseau Cedex*

(Dated: September 19, 2006)

We present a model of charge transport in organic molecular semiconductors based on the effects of lattice fluctuations on the quantum coherence of the electronic state of the charge carrier. Thermal intermolecular phonons and librations tend to localize pure coherent states and to assist the motion of less coherent ones. Decoherence is thus the primary mechanism by which conduction occurs. It is driven by the coupling of the carrier to the molecular lattice through polarization and transfer integral fluctuations as described by the Hamiltonian of Gosar and Choi¹. Localization effects in the quantum coherent regime are modeled via the Anderson Hamiltonian with correlated diagonal and non-diagonal disorder² leading to the determination of the carrier localization length. This length defines the granularity of the system and determines, in turn the diffusion range in the incoherent regime and thus the mobility. The transfer integral disorder of Troisi and Orlandi³ can also be naturally incorporated within our formalism. This model, based on the idea of decoherence, allowed us to predict the value and temperature dependence of the carrier mobility in prototypical organic semiconductors that are in good accord with experiments.

PACS numbers: 72.80.Le, 71.23.An, 33.15.Kr

Keywords: organic semiconductors, localized states, polarization, electronic polaron

I. INTRODUCTION

Molecular electronics is a field that is rapidly gaining importance because of its potential in producing a new breed of plastic organic devices. A physical quantity that is critical to their operation is the charge carrier mobility in the organic molecular semiconductor that forms the active layer in these devices. It is therefore not surprising that along with this resurgence of interest in molecular electronics in recent years, charge transport mechanisms in organic semiconductors are once again at the forefront of condensed-matter physics research. Consequently, important debates in this field have been rekindled recently to which we would like to contribute by the present work.

Experimental observations of "band-like" charge transport in single crystalline organic molecular semiconductor have previously been observed in stilbene⁴, perylene⁵, acenes^{6,7} or rubrene^{8,9}. Hole mobilities of 1 to cm²/V.s. at room temperature were reported. In many cases, these mobilities were shown to decrease with increasing temperatures. At low temperatures, values of a few hundred cm²/V.s. were even seen in a "time-of-flight" measurement⁵. Earlier theoretical explanations of these results invoked rigid band models to account for the power-law temperature dependence of the mobility⁶. Later on, the electron-phonon interaction became widely recognized as the key factor that determines the mobility, leading to the development of several polaronic models of charge transport in these materials¹⁰⁻¹⁶.

The first proposed polaronic models have emphasized the influence of the molecular character of organic molec-

ular crystals on charge transport. One approach calculated the reorganization energies on a single molecule and used the Marcus theory of charge transfer¹⁰⁻¹³ to determine the mobility. Another¹⁴⁻¹⁶ stressed the importance of low energy phonons and librations and derived an average mobility from the Kubo formula. In their recent works, Troisi and Orlandi criticized both these approaches based on polaron theories. They have suggested that the formation of a small polaron with the charge localized on a single molecule is unlikely¹⁷ because the nuclear reorganization energy in these crystals is comparable to the average intermolecular charge transfer while the more general approach based on intermolecular vibrations suffers from some problems of averaging³. Subsequently, these models were extended to describe the effects of thermal disorder and thermal fluctuations on charge transport. In this case, low energy phonons and librations are able both to localize the charge and to drive its diffusion in the lattice. In a previous work², we implemented the idea of phonons acting as a source of disorder and localizing the charge using an Anderson Hamiltonian with the carrier coupled to low energy intermolecular phonons and librations through the fluctuations of the polarization energy. On the other hand, the model of Troisi and Orlandi focused on the effects of fluctuations of the transfer integral which are considered to be large enough to localize and then move the carrier in the lattice³. We note that these theoretical considerations^{2,3} have been introduced in the pioneering work of Gosar and Choi¹ on the determination of the mobility of an excess charge in a molecular crystal.

Annexe C

Code Densité d'états

```

#define PI 3.14159265358979323846
#define QPiEpsilon0 1.11265E-10
#define e 1.60219E-19

5 #include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <stdlib.h>

//*****
10 //définition des types

typedef struct{
    int g,d,u,o;
}Quadruplet;

15 typedef struct{
    double x,y;
}Complexe;

20 //*****
//définition des variables globales

const double sigma=1;
const double deltabar=6.4;
25 const double intervalle=14;
const int n=100;
const int N=10000;
const int Nvp=100;

30 //*****
// Uniforme genere une distribution uniforme de largeur ##
// largeur centree sur 0 ##
//*****

35 double Uniforme(double largeur){
    double r;
    // srand48((long)time(NULL));
    r=(drand48()-0.5)*largeur;
    return r;
40 }

//*****
// Gauss genere une distribution gaussienne de largeur ##
// largeur centree sur 0 ##
45 //*****

Complexe Gauss(double largeur){
    double phi,r;
    Complexe g;

50     // srand48((long)time(NULL));
    phi=2*PI*drand48();

    r=-log(1-drand48());

55     g.x=largeur*sqrt(2*r)*cos(phi);
    g.y=largeur*sqrt(2*r)*sin(phi);

    return g;
60 }
//*****
// Gauss2 genere aussi une distribution gaussienne de ##
// largeur largeur centree sur 0 ##
//*****

65 double Gauss2(double largeur){
    double phi,r;
    Complexe g;

    // srand48((long)time(NULL));
70     phi=2*PI*drand48();
    r=-log(1-drand48());

    g.x=largeur*sqrt(2*r)*cos(phi);
    g.y=largeur*sqrt(2*r)*sin(phi);

75     return g.x;
}

//*****
80 // Gduo genere l'indice des 4 voisins les plus proches de ##
// i dans 1 syst de longueur n ##
//*****

Quadruplet Gduo(int i,int n){
85     int x,y;
    Quadruplet q;

    x=(i+1)/n;
    y=i+1-n*((i+1)/n);

90     if(y==0)
        y=n;
    else
        x+=1;

95     //voisin de Gauche
    if (y==1)
        q.g=x*n-1;
    else
100     q.g=(x-1)*n+y-2;

    //voisin de Droite
    if (y==n)
        q.d=(x-1)*n;

```

```

105     else
        q.d=(x-1)*n+y;

        //voisin du dessUs
        if (x==1)
110     q.u=y+n*(n-1)-1;
        else
            q.u=(x-2)*n+y-1;

        //voisin du dess0us
115     if (x==n)
            q.o=y-1;
        else
            q.o=x*n+y-1;

120     return q;
}

//#####
125 // Densité d'états ##
//#####

void Densite (int valeurp []){

130     int i,j,lwork,nrhs,info;
        char UPL0,jobz;
        Quadruplet q;
        double delta[N],m[N][N],Work[8*N+10],pas,d;

135     for(i=0;i<N;i++){
            delta[i]=Gauss2(sigma);
        for (i=0;i<N;i++){
            for (j=0;j<N;j++){
140                 m[i][j]=0;
            }

            for (i=0;i<N;i++){
                q=Gduo(i,n);
                m[i][i]=delta[i];
                m[i][q.g]=exp(-(delta[q.g]+delta[i])/deltabar);
145                 m[i][q.d]=exp(-(delta[q.d]+delta[i])/deltabar);
                m[i][q.u]=exp(-(delta[q.u]+delta[i])/deltabar);
                m[i][q.o]=exp(-(delta[q.o]+delta[i])/deltabar);
            }
            UPL0='L'; // Fortran inverse ligne et colonnes par rapport a C
            jobz='n';
            lwork=8*N+10;
            nrhs=1;
            dsyev_ (&jobz,&UPL0,&N,m,&N,delta,Work,&lwork,&info);

155     // printf("%d",Work[0]);

```

```

/*     pas=intervalle*Nvp/N;
160     j=0;
        d=intervalle/2-pas;
        i=N-1;
        while (i>-1)
            if(delta[i]>d){
                valeurp[j]+=1;
                i-=1;
            }
            else{
                j+=1;
                d-=pas;
            }
        }

170     */

    pas=intervalle*Nvp/N;
    j=0;
175     d=-intervalle/2+pas;

    i=0;
    while (i<N)
        if(delta[i]<d){
180             valeurp[j]+=1;
            i+=1;
        }
        else{
            j+=1;
            d+=pas;
        }
    }

190 //#####
// Densité d'états pour un désordre diagonal ##
//#####

void Ddensite (int valeurp []){

195     int i,j,lwork,nrhs,info;
        char UPL0,jobz;
        Quadruplet q;
        double delta[N],m[N][N],Work[8*N+10],pas,d;

200     for(i=0;i<N;i++){
            delta[i]=Gauss2(sigma);
        }

        for (i=0;i<N;i++){
            for (j=0;j<N;j++){
205                 m[i][j]=0;
            }

            for (i=0;i<N;i++){

```

```

    q=Gduo(i,n);
    m[i][i]=delta[i];
    m[i][q.g]=1;
    m[i][q.d]=1;
    m[i][q.u]=1;
    m[i][q.o]=1;
}

UPL0='L';// Fortran inverse ligne et colonnes par rapport a C
jobz='n';
lwork=8*N+10;
nrhs=1;
dsyev_ (&jobz,&UPL0,&N,m,&N,delta,Work,&lwork,&info);

pas=intervalle*Nvp/N;
j=0;
d=-intervalle/2+pas;
i=0;
while (i<N)
    if(delta[i]<d){
        valeurp[j]+=1;
        i+=1;
    }
    else{
        j+=1;
        d+=pas;
    }
}

//#####
// Nombre de participation
//#####

void Participation (double valeurp[]){
    int i,j,lwork,nrhs,info;
    char UPL0,jobz;
    Quadruplet q;
    double delta[N],m[N][N],Work[8*N+10],a4,a2;

    for(i=0;i<N;i++)
        delta[i]=Gauss2(sigma);
    for (i=0;i<N;i++)
        for (j=0;j<N;j++)
            m[i][j]=0;

    for (i=0;i<N;i++){
        q=Gduo(i,n);
        m[i][i]=delta[i];
        m[i][q.g]=exp(-(delta[q.g]+delta[i])/deltabar);

```

```

        m[i][q.d]=exp(-(delta[q.d]+delta[i])/deltabar);
        m[i][q.u]=exp(-(delta[q.u]+delta[i])/deltabar);
        m[i][q.o]=exp(-(delta[q.o]+delta[i])/deltabar);
    }
    UPL0='L';// Fortran inverse ligne et colonnes par rapport a C
    jobz='v';
    lwork=8*N+10;
    nrhs=1;
    dsyev_ (&jobz,&UPL0,&N,m,&N,delta,Work,&lwork,&info);

    for(i=0;i<N;i++){
        a4=0;
        a2=0;
        for(j=0;j<N;j++){
            a4+=pow(m[j][i],4);
            a2+=pow(m[j][i],2);
        }
        printf("%e",a4);
        printf("\n");
        valeurp[i]=a4/pow(a2,2);
    }
    // printf("%d",info);
}

//#####
// KPenney Calcul l'énergie de l'état hors de la bande
//#####

void KP (double sol){
    int i,j,lwork,nrhs,info;
    char UPL0,jobz;
    Quadruplet q;
    double delta[N],m[N][N],Work[8*N+10],pas,d;

    for(i=0;i<N;i++)
        delta[i]=0;//Gauss2(sigma);

    delta[0]=sol;

    for (i=0;i<N;i++)
        for (j=0;j<N;j++)
            m[i][j]=0;

    for (i=0;i<N;i++){
        q=Gduo(i,n);
        m[i][i]=delta[i];
        m[i][q.g]=1;
        m[i][q.d]=1;

```

```

        m[i][q.u]=1;
        m[i][q.o]=1;
315     }

    UPLO='L'; // Fortran inverse ligne et colonnes par rapport a C
    jobz='n';
320     lwork=8*N+10;
    nrhs=1;
    dsyev_ (&jobz,&UPL0,&N,m,&N,delta,Work,&lwork,&info);

325     //     pas=intervalle*Nvp/N;
    j=0;
    //     d=-intervalle/2+pas;
    i=0;
    while (i<N){
330         if(abs(delta[i])>4){
            printf("%e",sol);
            printf("\n");
            printf(" ");
            printf("%e",delta[i]);
335         }
            i+=1;
        }
    /*     else{
340         j+=1;
            d+=pas;
        }
    */
}
345

//#####
//     Main     ##
//#####
350 main(void) {

    srand48((long)time(NULL));

355     int i,somme,valeurp[N];
    double pas;
    char nomfichier[]="Densite";
    FILE *fichier;

360     pas=intervalle*Nvp/N;

    for (i=0;i<N/Nvp;i++)

```

```

        valeurp[i]=0;
365     Ddensite(valeurp);

    somme=0;
    for (i=0;i<N/Nvp;i++)
370         somme += valeurp[i];

    printf("%d",somme);
    printf("\n");

375     fichier=fopen(nomfichier,"w");
    fprintf(fichier,"%s",{0});
    fclose(fichier);

380     fichier=fopen(nomfichier,"a");

    fprintf(fichier,"%s",{");
    fprintf(fichier,"%e",intervalle);
    fprintf(fichier,"%s",{");

385     fprintf(fichier,"%s",{");
    fprintf(fichier,"%e",pas);
    fprintf(fichier,"%s",{");

390     for(i=0;i<N/Nvp-1;i++){
        fprintf(fichier,"%d",valeurp[i]);
        fprintf(fichier,"%s",{");
    }

395     fprintf(fichier,"%d",valeurp[N/Nvp-1]);
    fprintf(fichier,"%s",{");

    fprintf(fichier,"%s",{");
    fprintf(fichier,"%e",sigma);
    fprintf(fichier,"%s",{");

400     fprintf(fichier,"%s",{");
    fprintf(fichier,"%e",deltabar);
    fprintf(fichier,"%s",{");

405     fprintf(fichier,"%s",{");
    fprintf(fichier,"%d",N);
    fprintf(fichier,"%s",{");

410 }
}

```


Annexe D

Code Nuage de polarisation

```

#define PI 3.14159265358979323846
#define QPiEpsilon0 1.11265E-10
#define e 1.60219E-19
5 #define SIMPLE_SPRNG

#include <stdio.h>
#include <math.h>
10 #include <stdlib.h>

// #include <stddef.h> /** MPI **/
// #include <ctype.h> /** MPI **/
// #include <malloc.h> /** MPI + DYN **/
15 // #include <errno.h> /** MPI **/
// #include "mpi.h" /** MPI **/

// #include <sprng.h>

20 #define SEED 985456376 //////////////////////////////////////
//définition des types

typedef struct{
25 double x,y,z;
}Vecteur;

typedef struct{
double x,y;
30 }Complexe;

typedef struct{
double xx,xy,xz,yx,yy,yz,zx,zy,zz;
35 }Matrice;

typedef struct{
Vecteur p;
double f;
}Quadr;
40

//////////////////////////////////////////////////
//définition des variables globales

Matrice ALPHA;
45 Vecteur L1,M1,N1,L2,N2,M2,positionOabc,MU;
double a,b,c,ad,bd,cd,Epsilon,epsilon,omega,omegad, Omega, Omegad,
Rayon;
double Hauteur,q,qprime,ALPHAad,ldipol,Corr[100],CorR[100];
int NC, lin, diel, dim, dimd,n0,n1;
50 int me,nprocs;

//#####
// Natured permet de définir les paramètres du diélectrique #
//#####
55 void Natured(){
ad=3.35E-10;
bd=3.35E-10;
60 cd=3.35E-10;

ALPHAad=6.73E-30*QPiEpsilon0;
}

65 //#####
// Nature permet de choisir sur quel Acene on travaille #
//#####

void Nature(int nbC){
70 positionOabc.x=0.5;
positionOabc.y=0.5;
positionOabc.z=0;

epsilon=5*e;
75 if(nbC==2){
//naphtalene
a=8.24E-10; // en m
b=6.00E-10;
80 c=8.66E-10;
Epsilon=3;

ALPHA.xx=2.15E-29*QPiEpsilon0;
ALPHA.xy=0;
85 ALPHA.xz=0;
ALPHA.yx=0;
ALPHA.yy=1.76E-29*QPiEpsilon0; //données du Silinsh 1980
ALPHA.yz=0;
ALPHA.zx=0;
90 ALPHA.zy=0;
ALPHA.zz=1.01E-29*QPiEpsilon0;

L1.x=cos(115.8/180*PI);
L1.y=cos(102.6/180*PI);
95 L1.z=cos(29.0/180*PI);

M1.x=cos(71.2/180*PI);
M1.y=cos(29.45/180*PI);
//données du Silinsh 1980
M1.z=cos(68.2/180*PI);
100 N1.x=cos(32.8/180*PI);
N1.y=cos(116.3/180*PI);
//données du Silinsh 1980
N1.z=cos(71.9/180*PI);
}
}

```



```

105  L2.x=cos(115.8/180*PI);
      L2.y=cos(102.6/180*PI);
      L2.z=cos(29.0/180*PI);

110  M2.x=cos(108.8/180*PI);
      M2.y=cos(29.45/180*PI);
      M2.z=cos(68.2/180*PI);

115  N2.x=cos(32.8/180*PI);
      N2.y=cos(63.7/180*PI);
      N2.z=cos(71.9/180*PI);

      MU.x=sqrt(ALPHA.xx*epsilon/2);
      MU.y=sqrt(ALPHA.yy*epsilon/2);
120  MU.z=sqrt(ALPHA.zz*epsilon/2);
    }
    else
      if(nbC==3){
125  /*anthracene*/
        a=8.56E-10;          // en m
        b=6.04E-10;
        c=11.16E-10;
        Epsilon=3.55;

130  ALPHA.xx=3.39E-29*QPiEpsilon0/1.3/1.316;
        ALPHA.xy=0;
        ALPHA.xz=0;
        ALPHA.yx=0;
        ALPHA.yy=2.92E-29*QPiEpsilon0/1.3;//donnees du Silinsh 1980
135  ALPHA.yz=0;
        ALPHA.zx=0;
        ALPHA.zy=0;
        ALPHA.zz=1.29E-29*QPiEpsilon0/1.3/0.811;

140  L1.x=cos(119.7/180*PI);
        L1.y=cos(97.0/180*PI);          //donnees du Silinsh 1980
        L1.z=cos(30.6/180*PI);

145  M1.x=cos(71.3/180*PI);
        M1.y=cos(26.6/180*PI);          //donnees du Silinsh 1980
        M1.z=cos(71.8/180*PI);

150  N1.x=cos(36.2/180*PI);
        N1.y=cos(115.5/180*PI);         //donnees du Silinsh 1980
        N1.z=cos(66.2/180*PI);

        L2.x=cos(119.7/180*PI);
        L2.y=cos(97.0/180*PI);         //donnees du Silinsh 1980
        L2.z=cos(30.6/180*PI);

155

      M2.x=cos(108.7/180*PI);
      M2.y=cos(26.6/180*PI);          //donnees du Silinsh 1980
      M2.z=cos(71.8/180*PI);

160  N2.x=cos(36.2/180*PI);
      N2.y=cos(64.5/180*PI);          //donnees du Silinsh 1980
      N2.z=cos(66.2/180*PI);

165  MU.x=sqrt(ALPHA.xx*epsilon/2);
      MU.y=sqrt(ALPHA.yy*epsilon/2);
      MU.z=sqrt(ALPHA.zz*epsilon/2);
    }
    else
170  if(nbC==4){
      /*tetracene
175  a=7.9E-10;          // en m
        b=6.03E-10;
        c=13.53E-10;
        Epsilon=3.55;//Ac

        ALPHA.xx=4.82E-29*QPiEpsilon0/1.5/1.49;//
        ALPHA.xy=0;
180  ALPHA.xz=0;
        ALPHA.yx=0;
        ALPHA.yy=3.47E-29*QPiEpsilon0/1.5;//3.47donnees du Silinsh
        //1980 pour le tetracene

        ALPHA.yz=0;
185  ALPHA.zx=0;
        ALPHA.zy=0;
        ALPHA.zz=1.56E-29*QPiEpsilon0/1.5/0.78;//1.56

190  L1.x=cos(105.9/180*PI);
        L1.y=cos(106.7/180*PI);         //donnees du Silinsh 1980
        L1.z=cos(23.4/180*PI);

195  M1.x=-cos(68.9/180*PI);
        M1.y=-cos(30.3/180*PI);         //donnees du Silinsh 1980
        M1.z=-cos(69.3/180*PI);

200  N1.x=cos(26.7/180*PI);
        N1.y=cos(115.4/180*PI);         //donnees Acta Crystallographica
        N1.z=cos(82.4/180*PI);

205  L2.x=cos(105.6/180*PI);
        L2.y=cos(104.8/180*PI);
        L2.z=cos(21.7/180*PI);

        M2.x=-cos(115.0/180*PI);
        M2.y=-cos(25.5/180*PI);

```

```

M2.z=-cos(85.1/180*PI);
210 N2.x=cos(32.3/180*PI);
N2.y=cos(66.5/180*PI);
N2.z=cos(69.2/180*PI);

215 MU.x=sqrt(ALPHA.xx*epsilon/2);
MU.y=sqrt(ALPHA.yy*epsilon/2);
MU.z=sqrt(ALPHA.zz*epsilon/2);
}
220 else
if(nbC==5){
//Pentacene

a=7.9E-10; // en m
225 b=6.06E-10;
c=16.01E-10;
Epsilon=3.55;//Ac

230 ALPHA.xx=9.143E-29*QPiEpsilon0/1.7/1.66;
ALPHA.xy=0;
ALPHA.xz=0;
ALPHA.yx=0;
ALPHA.yy=3.802E-29*QPiEpsilon0/1.7;
235 //données du Silinsh 1980 pour le tetracene
ALPHA.yz=0;
ALPHA.zx=0;
ALPHA.zy=0;
ALPHA.zz=1.777E-29*QPiEpsilon0/1.7/0.75;

240 L1.x=cos(104.4/180*PI);
L1.y=cos(106.4/180*PI);
//données du Silinsh 1980
245 L1.z=cos(22.1/180*PI);

M1.x=cos(67.9/180*PI);
M1.y=cos(30.7/180*PI);
//données du Silinsh 1980
250 M1.z=cos(69.8/180*PI);

N1.x=cos(26.6/180*PI);
N1.y=cos(115.7/180*PI);
//données Acta Crystallographica
255 N1.z=cos(83.7/180*PI);

L2.x=cos(104.3/180*PI);
L2.y=cos(104.1/180*PI);

```

```

260 L2.z=cos(20.3/180*PI);

M2.x=cos(118.2/180*PI);
M2.y=cos(28.9/180*PI);
M2.z=cos(84.1/180*PI);

265 N2.x=cos(32.4/180*PI);
N2.y=cos(65.2/180*PI);
N2.z=cos(70.5/180*PI);

270 MU.x=sqrt(ALPHA.xx*epsilon/2);
MU.y=sqrt(ALPHA.yy*epsilon/2);
MU.z=sqrt(ALPHA.zz*epsilon/2);
}
}
275

//#####
// Uniforme genere une distribution uniforme de largeur #
// "largeur" centree sur 0 #
280 //#####

double Uniforme(double larg){
double r;

285 // srand48((long)time(NULL));
r=(drand48()-0.5)*larg;
// r=(sprng()-0.5)*larg;
return r;
}

290 //#####
// Gauss genere une distribution gaussienne de largeur largeur #
// centree sur 0 #
//#####

295 Complexe Gauss(double larg){
double phi,r;
Complexe g;

300 // srand48((long)time(NULL));
phi=2*PI*drand48();
r=-log(1-drand48());

// phi=2*PI*sprng();
305 // r=-log(1-sprng());

g.x=larg*sqrt(2*r)*cos(phi);
g.y=larg*sqrt(2*r)*sin(phi);

310 return g;
}

```

```

//#####
// Gauss2 renvoie un double et pas un Complexe #
315 //#####

double Gauss2(double larg){
    double phi,r,g;

320 // srand48((long)time(NULL));
    phi=2*PI*drand48();
    r=-log(1-drand48());

    // phi=2*PI*sprng();
325 // r=-log(1-sprng());
    // g=5*PI/180+larg*sqrt(2*r)*cos(phi);

    g=larg*sqrt(2*r)*cos(phi);
    return g;
330 }

//#####
// Norme #
//#####
335 double Norme(Vecteur c){
    double norme;
    norme=sqrt(c.x*c.x+c.y*c.y+c.z*c.z);
    return norme;
340 }
//#####
// Norme2 uniquement dans plan x,y #
//#####

345 double Norme2(Vecteur c){
    double norme;
    norme=sqrt(c.x*c.x+c.y*c.y);
    return norme;
}
350 //#####
// Normal #
//#####

355 Vecteur Normal(Vecteur c){
    double norme;
    Vecteur v;
    norme=sqrt(c.x*c.x+c.y*c.y+c.z*c.z);
    if(norme!=0){
360 v.x=c.x/norme;
        v.y=c.y/norme;
        v.z=c.z/norme;
    }
}

```

```

    else{
365 v.x=0;
        v.y=0;
        v.z=0;
    }
    return v;
370 }

//#####
// ProdMV : multiplication d'une matrice et d'un vecteur #
//#####
375 Vecteur ProdMV(Matrice m,Vecteur c){
    Vecteur v;
    v.x=m.xx*c.x+m.xy*c.y+m.xz*c.z;
    v.y=m.yx*c.x+m.yy*c.y+m.yz*c.z;
380 v.z=m.zx*c.x+m.zy*c.y+m.zz*c.z;
    return v;
}

//#####
385 // ProdMM : multiplication de deux matrices #
//#####

Matrice ProdMM(Matrice m,Matrice n){
    Matrice mn;
390 mn.xx=m.xx*n.xx+m.xy*n.yx+m.xz*n.zx;
    mn.yy=m.yx*n.xy+m.yy*n.yy+m.yz*n.zy;
    mn.zz=m.zx*n.xz+m.zy*n.yz+m.zz*n.zz;

    mn.xy=m.xx*n.xy+m.xy*n.yy+m.xz*n.zy;
395 mn.yx=m.yx*n.xx+m.yy*n.yx+m.yz*n.zx;

    mn.zx=m.zx*n.xx+m.zy*n.yx+m.zz*n.zx;
    mn.xz=m.xx*n.xz+m.xy*n.yz+m.xz*n.zz;

    mn.yz=m.yx*n.xz+m.yy*n.yz+m.yz*n.zz;
    mn.zy=m.zx*n.xy+m.zy*n.yy+m.zz*n.zy;
400

405 return mn;
}

//#####
// Transpose : transpose une matrice #
//#####
410 //#####

Matrice Transpose(Matrice m){
    Matrice t;
    t.xx=m.xx;
415 t.yy=m.yy;
}

```

```

    t.zz=m.zz;

    t.xy=m.yx;
    t.yx=m.xy;
420
    t.zx=m.xz;
    t.xz=m.zx;

    t.yz=m.zy;
425 t.zy=m.yz;

    return t;
}

430 //#####
// Mscal : multiplication d'un vecteur par un scalaire #
//#####

Vecteur Mscal(Vecteur c, double m){
435 Vecteur v;
    v.x=m*c.x;
    v.y=m*c.y;
    v.z=m*c.z;
    return v;
440 }

//#####
// Pscal :produit scalaire #
//#####

445 double Pscal(Vecteur V,Vecteur W){

    double d;

450 d=V.x*W.x+V.y*W.y+V.z*W.z;
    return d;
}

//#####
455 // Diff : difference entre 2 vecteurs #
//#####

Vecteur Diff(Vecteur c, Vecteur d){
    Vecteur v;
460 v.x=c.x-d.x;
    v.y=c.y-d.y;
    v.z=c.z-d.z;
    return v;
}
465
//#####
// Orthonormalisation de Schmidt #

```

```

//#####
470 Matrice Ortho(Vecteur *ll,Vecteur *mm,Vecteur *nn){

    Vecteur el,em,en,de;

    el=*ll;
475 em=*mm;
    en=*nn;

    *ll=Normal(el);
    *mm=Normal(Diff(em,Mscal(*ll,Pscal(*ll,em))));
480 de=Normal(Diff(en,Mscal(*ll,Pscal(*ll,en))));
    *nn=Normal(Diff(de,Mscal(*mm,Pscal(*mm,de))));
}

//#####
485 // MT : donne la matrice de tranfert d'une base à la base #
// principale #
//#####

Matrice MT(Vecteur LL,Vecteur MM,Vecteur NN){
490 Matrice MM1;

    MM1.xx=LL.x;
    MM1.yx=LL.y;
    MM1.zx=LL.z;
495
    MM1.xy=MM.x;
    MM1.yy=MM.y;
    MM1.zy=MM.z;

500
    MM1.xz=NN.x;
    MM1.yz=NN.y;
    MM1.zz=NN.z;

    return MM1;
505 }

//#####
// Signe : signe d'un double #
//#####

510 double Signe(double d){
    double s;

    if(d==0)
515 s=0;
    else
        // s=d/fabs(d);
        if(d>0)
            s=1;

```

```

520     else
        s=-1;

    return s;
}
525 //#####
// Somme : somme entre 2 vecteurs #
//#####

Vecteur Somme(Vecteur c, Vecteur d){
530 Vecteur v;
    v.x=c.x+d.x;
    v.y=c.y+d.y;
    v.z=c.z+d.z;
    return v;
535 }

//#####
// ABC :donne les coordonnees d'une molecule à partir #
// de son indice i #
540 //#####

Vecteur ABC(int i,int n){
    Vecteur v;
    int reste;
545 v.z=i/(n*n)-n/2;
    reste=(i+1)%(n*n);
    if (reste==0){
        v.x=n/2;
550 v.y=n/2;
    }
    else{
        v.y=(reste-1)/n-n/2;
        reste=reste%n;
555 if (reste==0)
            v.x=n/2;
        else
            v.x=reste-1-n/2;
    }
560 return v;
}

//#####
565 // InvABC : est l'inverse de ABC #
//#####

int InvABC(Vecteur v,int n){
    int indice;
570 indice=(int)(v.x+n/2+(v.y+n/2)*n+(v.z+n/2)*n*n);
    return indice;
}

```

```

}

575 //#####
// XYZ :donne les coordonnees d'une molecule à partir #
// de ses coord ABC #
//#####

580 Vecteur XYZ(int nbC,Vecteur abc){
    Vecteur v;
    if(nbC==2){
        //naphtalene
        v.x=a*abc.x+c*abc.z*cos(122.9/180*PI);
585 v.y=b*abc.y;
        v.z=c*abc.z*sin(122.9/180*PI);
    }
    else
    if(nbC==3){
590 /*anthracene*/
        v.x=a*abc.x+c*abc.z*cos(124.7/180*PI);
        v.y=b*abc.y;
        v.z=c*abc.z*sin(124.7/180*PI);
    }
595 else
    if(nbC==4){
        //tetracene
        v.x=abc.x*a*cos(2.5*PI/180)+abc.z*c*cos(112.7*PI/180);
        v.y=abc.x*a*cos(87.5*PI/180)+abc.y*b+abc.z*c*cos(101.3*PI
        /180);
600 v.z=abc.z*c*cos(35.6*PI/180);
    }
    else
    if(nbC==5){
        //Pentacene
605 v.x=abc.x*a*cos(4.2*PI/180)+abc.z*c*cos(111.7*PI/180);
        v.y=abc.x*a*cos(85.8*PI/180)+abc.y*b+abc.z*c*cos(101.9*PI
        /180);
        v.z=abc.z*c*cos(34.9*PI/180);
    }
    return v;
610 }

//#####
// LMN renvoie un tirage aléatoire pour les valeurs de L,M,N #
615 //#####

void LMN(int N,Vecteur Sigma,Vecteur lambda[10000],Vecteur mu
[10000],Vecteur nu[10000]){

    int k;
620 Matrice R,Rr,Mt;
}

```

```

Vecteur sigma,v1,v2,v3;
double angle;
Matrice RR;

625 FILE *l;
char nomfichL []="L";
FILE *m;
char nomfichM []="M";
630 FILE *nn;
char nomfichN []="N";

635 //on se ramene en radians
sigma.x=Sigma.x*PI/180;
sigma.y=Sigma.y*PI/180;
sigma.z=Sigma.z*PI/180;

640 for(k=0;k<N;k++){
v1=lambda[k];
v2=mu[k];
v3=nu[k];

645 /* printf("\n");
printf("\n");
printf("\n");

printf("%d",k);

650 printf("\n");
printf("%e",v1.x);
printf("\n");
printf("%e",v1.y);
printf("\n");
655 printf("%e",v1.z);

printf("\n");
printf("%e",v2.x);
printf("\n");
660 printf("%e",v2.y);
printf("\n");
printf("%e",v2.z);

665 printf("\n");
printf("%e",v3.x);
printf("\n");
printf("%e",v3.y);
printf("\n");
670 printf("%e",v3.z);
printf("\n");
*/

675 //On tourne autour de 3 vecteurs et R est la matrice de rotation

//matrice rotation autour de v1 d'un angle donné par
//1 distribution de largeur sigman.x
angle=Gauss2(sigma.x);
680 // printf("%e",angle);

R.xx=1;
685 R.yx=0;
R.zx=0;

R.xy=0;
R.yy=cos(angle);
690 R.zy=-sin(angle);

R.xz=0;
R.yz=sin(angle);
R.zz=cos(angle);
695 Rr=R;////

//// Mt=MT(v1,v2,v3);////****
//// Rr=ProdMM(ProdMM(Mt,R),Transpose(Mt));////****

700 //on fait tourner v2 et v3
//// v2=ProdMV(Rr,v2);////****
//// v3=ProdMV(Rr,v3);////****

705 //matrice rotation autour de v2 d'un angle
//donné par 1 distribution de largeur sigman.y
angle=Gauss2(sigma.y);

710 R.xx=cos(angle);
R.yx=0;
R.zx=-sin(angle);

R.xy=0;
715 R.yy=1;
R.zy=0;

R.xz=sin(angle);
R.yz=0;
720 R.zz=cos(angle);

//// Mt=MT(v1,v2,v3);////****
//// Rr=ProdMM(ProdMM(Mt,R),Transpose(Mt));////****
// printf("%e",Rr.xx);

```

```

725 //on fait tourner v1 et v3
//on fait tourner v1 et v3
////      v1=ProdMV(Rr,v1);////****
////      v3=ProdMV(Rr,v3);////****
730 //matrice rotation autour de v3 d'un angle
//donné par 1 distribution de largeur sigman.z
735 RR=ProdMM(Rr,R);////
Rr=RR;////
angle=Gauss2(sigma.z);
740 R.xx=cos(angle);
R.yx=-sin(angle);
R.zx=0;
745 R.xy=sin(angle);
R.yy=cos(angle);
R.zy=0;
750 R.xz=0;
R.yz=0;
R.zz=1;
Mt=MT(v1,v2,v3);
////      Rr=ProdMM(ProdMM(Mt,R),Transpose(Mt));////****
755 //      printf("%e",Mt.xx);
//on fait tourner v1 et v2
////      v1=ProdMV(Rr,v1);////****
////      v2=ProdMV(Rr,v2);////****
760 RR=ProdMM(Rr,R);////
Rr=ProdMM(Mt,RR);////
765 v1.x=Rr.xx;////
v1.y=Rr.yx;////
v1.z=Rr.zx;////
v2.x=Rr.xy;////
v2.y=Rr.yy;////
770 v2.z=Rr.zy;////
v3.x=Rr.xz;////
v3.y=Rr.yz;////
v3.z=Rr.zz;////
775

```

```

lambda[k]=v1;
mu[k]=v2;
nu[k]=v3;
780
}
}
785 //#####
// Valeurs propres #
//#####
790 void ValeurP(int n,double q,Vecteur Lambda[],Vecteur Mu[],Vecteur Nu
[], Vecteur position[]){
char UPL0,jobz;
int i,l,k,lwork,ipivot[3],info,nn,Ipivot[6*n*n],nrhs,N,n0;
795 double P[6*n*n][6*n*n],alpha[3][3],work[2000],Work[50000],
norme,d[2*n*n];
Matrice Alpha,Mt;
Vecteur D;
N=n*n*n;
800 n0=2*(n/2)*(n+n+1);
for (k=0;k<2*N;k++)
for (l=0;l<2*N;l++){
if((l!=n0) && (k!=n0)){
805 if(l==k){
Mt=MT(Lambda[k],Mu[k],Nu[k]);
Alpha=ProdMM(Mt,ProdMM(ALPHA,Transpose(Mt)));
alpha[0][0]=Alpha.xx;
alpha[1][0]=Alpha.yx;
810 alpha[2][0]=Alpha.zx;
alpha[0][1]=Alpha.xy;
alpha[1][1]=Alpha.yy;
alpha[2][1]=Alpha.zy;
alpha[0][2]=Alpha.xz;
alpha[1][2]=Alpha.yz;
815 alpha[2][2]=Alpha.zz;
UPL0='L';
//Fortran inverse les lignes et les colonnes / a C et C++
820 nn=3;
lwork=2000;
dsytrf_ (&UPL0, &nn, alpha, &nn, ipivot, work, &lwork, &
info);
dsytri_ (&UPL0, &nn, alpha, &nn, ipivot, work, &info);
825

```

```

830 P[3*k][3*1]=-alpha[0][0]*pow(10,-39);
P[3*k+1][3*1]=-alpha[1][0]*pow(10,-39);
P[3*k+2][3*1]=-alpha[2][0]*pow(10,-39);
P[3*k][3*1+1]=-alpha[0][1]*pow(10,-39);
P[3*k+1][3*1+1]=-alpha[1][1]*pow(10,-39);
P[3*k+2][3*1+1]=-alpha[2][1]*pow(10,-39);
835 P[3*k][3*1+2]=-alpha[0][2]*pow(10,-39);
P[3*k+1][3*1+2]=-alpha[1][2]*pow(10,-39);
P[3*k+2][3*1+2]=-alpha[2][2]*pow(10,-39);
}
else{
840 D=Diff(position[k],position[l]);
norme=Norme(D);
P[3*k][3*1]=(3*D.x*D.x/pow(norme,5)-pow(norme,-3))/
QPiEpsilon0*pow(10,-39);
P[3*k+1][3*1]=(3*D.x*D.y/pow(norme,5))/QPiEpsilon0*pow
(10,-39);
P[3*k+2][3*1]=(3*D.x*D.z/pow(norme,5))/QPiEpsilon0*pow
(10,-39);
P[3*k][3*1+1]=(3*D.y*D.x/pow(norme,5))/QPiEpsilon0*pow
845 (10,-39);
P[3*k+1][3*1+1]=(3*D.y*D.y/pow(norme,5)-pow(norme,-3))/
QPiEpsilon0*pow(10,-39);
P[3*k+2][3*1+1]=(3*D.y*D.z/pow(norme,5))/QPiEpsilon0*pow
(10,-39);
P[3*k][3*1+2]=(3*D.x*D.z/pow(norme,5))/QPiEpsilon0*pow
(10,-39);
P[3*k+1][3*1+2]=(3*D.y*D.z/pow(norme,5))/QPiEpsilon0*pow
(10,-39);
P[3*k+2][3*1+2]=(3*D.z*D.z/pow(norme,5)-pow(norme,-3))/
QPiEpsilon0*pow(10,-39);
850 }
}
else{
if((l==n0) && (k==n0)){
855 P[3*k][3*1]=1.0;
P[3*k+1][3*1]=0;
P[3*k+2][3*1]=0;
P[3*k][3*1+1]=0;
P[3*k+1][3*1+1]=1.0;
P[3*k+2][3*1+1]=0;
860 P[3*k][3*1+2]=0;
P[3*k+1][3*1+2]=0;
P[3*k+2][3*1+2]=1.0;
}
else{
865 P[3*k][3*1]=0;
P[3*k+1][3*1]=0;
P[3*k+2][3*1]=0;
P[3*k][3*1+1]=0;
870 P[3*k+1][3*1+1]=0;
P[3*k+2][3*1+1]=0;
P[3*k][3*1+2]=0;
P[3*k+1][3*1+2]=0;
P[3*k+2][3*1+2]=0;
}
}
875 }
for(i=0;i<2*N;i++){
d[3*i]=0;
880 d[3*i+1]=0;
d[3*i+2]=0;
}
UPL0='L';// Fortran inverse ligne et colonnes par rapport a C
jobz='n';
885 lwork=50000;
nn=6*N;
nrhs=1;
dsyev_ (&jobz,&UPL0,&nn,P,&nn,d,Work,&lwork,&info);
890 for(i=0;i<6*N;i++){
printf("\n");
printf("%e",d[i]);
}
895 printf("\n");
printf("\n");
printf("\n");
}
900
//#####
// Eslin #
//#####
905 Complexe Eslin(Vecteur Lambda[],Vecteur Mu[],Vecteur Nu[], Vecteur
position[], Vecteur positiond[]){
char UPL0;
int i,j,l,k,N,Nd,niter;
910 double energie,Energie,DeltaE,norme,so,C;
Matrice Alpha,Mt;
Vecteur Etmp,d2[5000],Ed[5000],E0[5000],E0d[5000],d[5000],dd
[5000];
Vecteur dtmp,d2d[5000],E[5000],D,Nul,v,Econv[5000];
double Wij[dim+3][dim];
915
FILE *x;
char nomfichX []="wjj";

```



```

920 // printf("%e",Norme(d[i]));//*****
// printf("\n");

Complexe ES;

// FILE *x;
925 // char nomfichX []="Xd";

Nul.x=0;
Nul.y=0;
Nul.z=0;

930 N=dim;
Nd=dimd;
C=1.0; //pour tuer l'interaction dipole dipole prendre C=0

935 //calcul du champ electrique initial
//*****
for (i=0;i<N;i++){
    if(i!=n0){
        D=Diff(position[i],position[n0]);
940 E0[i]=Mscal(Normal(D),q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),2)));
    }else
        E0[i]=Nul;
    Econv[i]=Nul;
945 }

for(i=0;i<N;i++){
    E[i]=E0[i];

//calcul du champ electrique initial dans le dielectrique
950 //*****
if(diel==1){
    for (i=0;i<Nd;i++){
        D=Diff(positiond[i],position[n0]);
        E0d[i]=Mscal(D,q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),3)));
955 }

    for(i=0;i<Nd;i++) Ed[i]=E0d[i];
}

960 //calcul des dipôles initiaux dans l'acène
//*****

for(i=0;i<N;i++){
    Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
965 d[i]=ProdMV(Transpose(Mt),E[i]); //on change E de base
    D.x=d[i].x*ALPHA.xx;
    D.y=d[i].y*ALPHA.yy;
    D.z=d[i].z*ALPHA.zz;
    d[i]=ProdMV(Mt,D);
970

// calcul des dipôles initiaux dans le dielectrique
//*****
if(diel==1)
    for(i=0;i<Nd;i++){
        dd[i]=Mscal(E0d[i],ALPHAd);
980 }

//boucle auto-cohérente
//*****
985 niter=0;
Energie=1E10;
energie=2E20;
DeltaE=Energie-energie;

990 while(fabs(DeltaE)>1E5&& niter<1000){
    for (i=0;i<N;i++){

        Etmp=E[i];
995 Econv[i]=E[i];
        E[i]=E0[i];
        //contribution des dipôles de l'acène
        for (k=0;k<N;k++){
            if(i!=k){
1000 D=Diff(position[i],position[k]);
                E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d[k],
                    Normal(D))),d[k],C*1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
            }

//contribution à E[i] des dipôles dans le diélectrique
1005 if(diel==1)
            for (k=0;k<Nd;k++){
                D=Diff(position[i],positiond[k]);//*****
                E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[k],
                    Normal(D))),dd[k],1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
            }

// on ralentit la convergence pour l'obtenir...pour E
E[i].x=Omega*E[i].x+(1-Omega)*Etmp.x;
E[i].y=Omega*E[i].y+(1-Omega)*Etmp.y;
E[i].z=Omega*E[i].z+(1-Omega)*Etmp.z;
1015

// on déduit d[i] de E[i]
dtmp=d[i];
Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
D=ProdMV(Transpose(Mt),E[i]); //on change E[i] de base
D.x*=ALPHA.xx;
1020

```

```

D.y*=ALPHA.y;
D.z*=ALPHA.z;
d[i]=ProdMV(Mt,D);

1025 // on < ralentit la convergence pour l'obtenir...pour d
d[i].x=omega*d[i].x+(1-omega)*dtmp.x;
d[i].y=omega*d[i].y+(1-omega)*dtmp.y;
d[i].z=omega*d[i].z+(1-omega)*dtmp.z;
}

1030 //Calcul de Ed et dd dans le diélectrique
if(diel==1)
for(i=0;i<Nd;i++){
1035   Etmp=Ed[i];
   E[i]=E0d[i];
   for(k=0;k<N;k++){
     D=Diff(positiond[i],position[k]);
     Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d[k],
       Normal(D))),d[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
   }
1040   for(k=0;k<Nd;k++){
     if(k!=i){
       D=Diff(positiond[i],position[k]);
       Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[
         k],Normal(D))),dd[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)
       ));
     }
1045   Ed[i].x=Omegad*Ed[i].x+(1-Omegad)*Etmp.x;
   Ed[i].y=Omegad*Ed[i].y+(1-Omegad)*Etmp.y;
   Ed[i].z=Omegad*Ed[i].z+(1-Omegad)*Etmp.z;

1050 // on déduit dd[i] de Ed[i]
dtmp=dd[i];
dd[i]=Mscal(Ed[i],ALPHA.d);

// on < ralentit la convergence pour l'obtenir...pour dd
1055 dd[i].x=omegad*d[i].x+(1-omegad)*dtmp.x;
dd[i].y=omegad*d[i].y+(1-omegad)*dtmp.y;
dd[i].z=omegad*d[i].z+(1-omegad)*dtmp.z;
}

1060 Energie=0;
for (i=0;i<N;i++)
  Energie+=Pscal(d[i],E0[i]);
if(diel==1)
1065   for(i=0;i<Nd;i++)
     Energie+=Pscal(dd[i],Ed[i]);

Energie*=-0.5;

```

```

1070 printf("%e",Energie/e);//*****
printf(" ");

DeltaE=0;
for(i=0;i<N;i++)
1075   DeltaE+=sqrt(pow((Econv[i].x-E[i].x),2)+pow((Econv[i].y-E[i].y)
     ),2)+pow((Econv[i].z-E[i].z),2));
DeltaE/=N;
niter+=1;

printf("%e",DeltaE);//*****
1080 printf("\n");

/* DeltaE=Energie-energie;
   energie=Energie;
   niter+=1;*/
1085 }

ES.x=Energie/e;

//*****
1090 // Calcul des Wij pour le pouvoir thermoélectrique
//Nicolas et Adrian
/*
   for(i=0;i<N;i++){
     Wij[0][i]=position[i].x;
1095     Wij[1][i]=position[i].y;
     Wij[2][i]=position[i].z;
     for(j=0;j<N;j++){
       if(i!=j){
         D=Diff(position[i],position[j]);
1100         //Wij[j+3][i]= Pscal(d[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d[j]
           ],Normal(D))),d[j]),C*1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3) );
         Wij[j+3][i]= -Pscal(d[i],E0[i]);

       } else Wij[j+3][i]=0;
     }
}

*/

//
//
//
//   x=fopen(nomfichX,"w");
//   fprintf(x,"%s","{\0}");
//   fclose(x);
//
//
//   x=fopen(nomfichX,"a");
//
//   for(k=0;k<N-1;k++){

```

```

1120 //      fprintf(x,"%s","{");
//
//      fprintf(x,"%s","{");
//      fprintf(x,"%e",Wij[0][k]);
//      fprintf(x,"%s",",");
1125 //      fprintf(x,"%e",Wij[1][k]);
//      fprintf(x,"%s",",");
//      fprintf(x,"%e",Wij[2][k]);
//      fprintf(x,"%s","}");
//      fprintf(x,"%s",",");
1130 //      fprintf(x,"%s","{");
//
//      for(i=0;i<N-1;i++){
//          fprintf(x,"%e",Wij[i+3][k]);
//          fprintf(x,"%s",",");
1135 //      }
//          fprintf(x,"%e",Wij[N+2][k]);
//          fprintf(x,"%s","}");
//          fprintf(x,"%s","}");
//          fprintf(x,"%s",",");
1140 //      }
//
//      fprintf(x,"%s","{");
//
//      fprintf(x,"%s","{");
1145 //      fprintf(x,"%e",Wij[0][N-1]);
//      fprintf(x,"%s",",");
//      fprintf(x,"%e",Wij[1][N-1]);
//      fprintf(x,"%s",",");
//      fprintf(x,"%e",Wij[2][N-1]);
1150 //      fprintf(x,"%s","}");
//      fprintf(x,"%s",",");
//      fprintf(x,"%s","{");
//
//      for(i=0;i<N-1;i++){
1155 //          fprintf(x,"%e",Wij[i+3][N-1]);
//          fprintf(x,"%s",",");
//      }
//          fprintf(x,"%e",Wij[N+2][N-1]);
//          fprintf(x,"%s","}");
1160 //          fprintf(x,"%s","}");
//          //          fprintf(x,"%s",",");
//
//          fprintf(x,"%s","}");
1165 //      fclose(x);
//
//+++++
1170
//Calcul de X
//*****
1175 for(i=0;i<N;i++){
v=d[i];
d[i].x=-Pscal(v,Lambda[i])/(2*MU.x);
d[i].y=-Pscal(v,Mu[i])/(2*MU.y);
1180 d[i].z=-Pscal(v,Nu[i])/(2*MU.z);
}
for(i=0;i<Nd;i++){
v=dd[i];
1185 dd[i].x=-Pscal(v,Lambda[i])/(2*MU.x);
dd[i].y=-Pscal(v,Mu[i])/(2*MU.y);
dd[i].z=-Pscal(v,Nu[i])/(2*MU.z);
}
1190 //Affichage de d
//*****
/*
x=fopen(nomfichX,"w");
fprintf(x,"%s","{\0");
1195 fclose(x);
x=fopen(nomfichX,"a");
1200 for(k=0;k<2*N-1;k++){
v.x=d[3*k];
v.y=d[3*k+1];
v.z=d[3*k+2];
fprintf(x,"%e",v.x);
1205 fprintf(x,"%s",",");
fprintf(x,"%e",v.y);
fprintf(x,"%s",",");
fprintf(x,"%e",v.z);
fprintf(x,"%s",",");
1210 }
v.x=d[3*2*N-3];
v.y=d[3*2*N-2];
v.z=d[3*2*N-1];
1215 fprintf(x,"%e",v.x);
fprintf(x,"%s",",");
fprintf(x,"%e",v.y);
fprintf(x,"%s",",");
fprintf(x,"%e",v.z);
1220 fprintf(x,"%s","}");
fclose(x);
*/

```

```

1225
//Affichage de X
//*****
/*
1230 x=fopen(nomfichX,"w");
fprintf(x,"%s","\0");
fclose(x);

1235 x=fopen(nomfichX,"a");

for(k=0;k<2*N-1;k++){
  v.x=d[3*k];
  v.y=d[3*k+1];
1240 v.z=d[3*k+2];
  fprintf(x,"%e",v.x);
  fprintf(x,"%s",",");
  fprintf(x,"%e",v.y);
  fprintf(x,"%s",",");
  fprintf(x,"%e",v.z);
  fprintf(x,"%s",",");
1245 }

v.x=d[3*2*N-3];
1250 v.y=d[3*2*N-2];
v.z=d[3*2*N-1];
fprintf(x,"%e",v.x);
fprintf(x,"%s",",");
fprintf(x,"%e",v.y);
1255 fprintf(x,"%s",",");
fprintf(x,"%e",v.z);
fprintf(x,"%s",",");
fclose(x);
*/

//Affichage du champ electrique
//*****
/*
1265 x=fopen(nomfichX,"w");
fprintf(x,"%s","\0");
fclose(x);

1270 x=fopen(nomfichX,"a");

for(k=0;k<2*N-1;k++){
  v.x=d[3*k]*(-2*MU.x/ALPHA.xx);
  v.y=d[3*k+1]*(-2*MU.y/ALPHA.yy);
1275 v.z=d[3*k+2]*(-2*MU.z/ALPHA.zz);

v=ProdMV(MT(Lambda[k],Mu[k],Nu[k]),v);
1280 fprintf(x,"%e",v.x);
fprintf(x,"%s",",");
fprintf(x,"%e",v.y);
fprintf(x,"%s",",");
fprintf(x,"%e",v.z);
fprintf(x,"%s",",");
}

1285 v.x=d[3*2*N-3]*(-2*MU.x/ALPHA.xx);
v.y=d[3*2*N-2]*(-2*MU.y/ALPHA.yy);
v.z=d[3*2*N-1]*(-2*MU.z/ALPHA.zz);
v=ProdMV(MT(Lambda[2*N-1],Mu[2*N-1],Nu[2*N-1]),v);
1290 fprintf(x,"%e",v.x);
fprintf(x,"%s",",");
fprintf(x,"%e",v.y);
fprintf(x,"%s",",");
fprintf(x,"%e",v.z);
fprintf(x,"%s",",");
1295 fclose(x);
*/

1300 //On reprend les calculs pour la charge en n1
//*****

//calcul du champ electrique initial
//*****
1305 for (i=0;i<N;i++){
  if(i!=n1){
    D=Diff(position[i],position[n1]);
    E0[i]=Mscal(Normal(D),q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),2)));
  }else
1310 E0[i]=Nul;
}

for(i=0;i<N;i++) E[i]=E0[i];

1315 //calcul du champ electrique initial dans le dielectrique
//*****
if(diel==1){
  for (i=0;i<Nd;i++){
    D=Diff(positiond[i],position[n1]);
1320 E0d[i]=Mscal(D,q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),3)));
  }

  for(i=0;i<Nd;i++) Ed[i]=E0d[i];
}

1325 //calcul des dipôles initiaux dans l'acène
//*****

```

```

1330   for(i=0;i<N;i++){
        Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
        d2[i]=ProdMV(Transpose(Mt),E0[i]); //on change E de base
        D.x=d2[i].x*ALPHA.xx;
        D.y=d2[i].y*ALPHA.yy;
        D.z=d2[i].z*ALPHA.zz;
1335   d2[i]=ProdMV(Mt,D);
    }

    //calcul des dipôles initiaux dans le dielectrique
    //*****
1340   if(diel==1)
        for(i=0;i<Nd;i++)
            d2d[i]=Mscal(E0d[i],ALPHAd);

1345   //boucle auto-cohérente
    //*****
    niter=0;
    Energie=1;
    energie=2;
1350   DeltaE=Energie-energie;

    while(fabs(DeltaE)>1E-25 && niter<1000){
        for (i=0;i<N;i++){
1355           Etmp=E[i];
           E[i]=E0[i];
           //contribution des dipôles de l'acène
           for (k=0;k<N;k++){
               if(i!=k){
1360                   D=Diff(position[i],position[k]);
                   E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d2[k],
                               Normal(D))),d2[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
               }

           //contribution à E[i] des dipôles dans le diélectrique
1365           if(diel==1)
               for (k=0;k<Nd;k++){
                   D=Diff(position[i],positiond[k]);//*****
                   E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d2d[k],
                               Normal(D))),d2d[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
               }

1370           // on « ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour E
           E[i].x=omegad*E[i].x+(1-Omegad)*Etmp.x;
           E[i].y=omegad*E[i].y+(1-Omegad)*Etmp.y;
           E[i].z=omegad*E[i].z+(1-Omegad)*Etmp.z;

1375           // on déduit d2[i] de E[i]
           dtmp=d2[i];

```

```

        Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
1380   D=ProdMV(Transpose(Mt),E[i]); //on change E[i] de base
        D.x*=ALPHA.xx;
        D.y*=ALPHA.yy;
        D.z*=ALPHA.zz;
        d2[i]=ProdMV(Mt,D);

1385   // on « ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour d
        d2[i].x=omegad*d2[i].x+(1-omegad)*dtmp.x;
        d2[i].y=omegad*d2[i].y+(1-omegad)*dtmp.y;
        d2[i].z=omegad*d2[i].z+(1-omegad)*dtmp.z;
    }

    //Calcul de Ed et dd dans le diélectrique
    if(diel==1)
1390   for(i=0;i<Nd;i++){
        Etmp=Ed[i];
        E[i]=E0d[i];
        for(k=0;k<N;k++){
            D=Diff(positiond[i],position[k]);
            Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d2[k],
                Normal(D))),d2[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
        }
1400   for(k=0;k<Nd;k++){
        if(k!=i){
            D=Diff(positiond[i],positiond[k]);
            Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d2d[k],
                Normal(D))),d2d[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),
                3)));
        }

1405   Ed[i].x=Omegad*Ed[i].x+(1-Omegad)*Etmp.x;
        Ed[i].y=Omegad*Ed[i].y+(1-Omegad)*Etmp.y;
        Ed[i].z=Omegad*Ed[i].z+(1-Omegad)*Etmp.z;

1410   // on déduit dd[i] de Ed[i]
        dtmp=d2d[i];
        d2d[i]=Mscal(Ed[i],ALPHAd);

        // on « ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour dd
1415   d2d[i].x=omegad*d2[i].x+(1-omegad)*dtmp.x;
        d2d[i].y=omegad*d2[i].y+(1-omegad)*dtmp.y;
        d2d[i].z=omegad*d2[i].z+(1-omegad)*dtmp.z;
    }

1420   Energie=0;
    for (i=0;i<N;i++)
        Energie+=Pscal(d2[i],E[i]);
    if(diel==1)
1425   for(i=0;i<Nd;i++)
        Energie+=Pscal(d2d[i],Ed[i]);

```

```

Energie*=-0.5;
1430 printf("%e",Energie/e);//*****
printf("\n");

DeltaE=Energie-energie;
1435 energie=Energie;
niter+=1;
}

1440 //Calcul de X
//*****

for(i=0;i<N;i++){
1445 v=d2[i];
d2[i].x=-Pscal(v,Lambda[i])/(2*MU.x);
d2[i].y=-Pscal(v,Mu[i])/(2*MU.y);
d2[i].z=-Pscal(v,Nu[i])/(2*MU.z);
}
for(i=0;i<Nd;i++){
1450 v=d2d[i];
d2d[i].x=-Pscal(v,Lambda[i])/(2*MU.x);
d2d[i].y=-Pscal(v,Mu[i])/(2*MU.y);
d2d[i].z=-Pscal(v,Nu[i])/(2*MU.z);
}
1455

//Calcul de So
//*****
//On ne calcule plus so pour avoir les correlations...

//&& i!=n0 && i!=n1
so=0;
1465 for(i=0;i<N;i++)
so+=pow(Norme(Diff(d[i],d2[i])),2);

for(i=0;i<Nd;i++)
so+=pow(Norme(Diff(dd[i],d2d[i])),2);
1470 so/=2;

// printf("So/Ep\n");
printf("%e",so);
1475 printf("\n");

ES.y=so;

```

```

return ES;
1480 }

//*****
// El #
//*****

1485 Vecteur El(double qq,Vecteur posi,Vecteur posf){
//posi position de la charge et posf position du point où on calcule
E

Vecteur D,el;
1490 D=Diff(posf,posi);
el=Mscal(Normal(D),qq/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),2)));
return el;
}
1495

//*****
// Es #
//*****

1500 Complexe Es(Vecteur Lambda[],Vecteur Mu[],Vecteur Nu[], Vecteur
position[], Vecteur positiond[]){

char UPLD;
int i,j,l,k,N,Nd,niter;
1505 double energie,Energie,DeltaE,norme,so,somme,c,C;
Matrice Alpha,Mt;
Vecteur Etmp,d2[10000],Ed[10000],E0[10000],E0d[10000],d[10000],dd
[10000],dtmp;
Vecteur d2d[10000],E[10000],D,Nul,v, Econv[10000],posp,posm,poskap
,poskam;

1510 Complexe ES;

FILE *x;
char nomfichX []="Xd";

1515 c=1;
C=1;

Nul.x=0;
Nul.y=0;
1520 Nul.z=0;

N=dim;
Nd=dimd;

1525 energie=0;

```

```

//Calcul de l'énergie de Van der Waals : purement géométrique
//*****
1530 for(i=1;i<N;i++){
    D=Diff(position[0],position[i]);
    energie+=pow(MU.x*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda
    [0],Lambda[i])-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(
    Norme(D),2)),2);
    energie+=pow(MU.x*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda
    [0],Mu[i])-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D)
    ,2)),2);
1535 energie+=pow(MU.x*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda
    [0],Nu[i])-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D)
    ,2)),2);

    energie+=pow(MU.y*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],
    Lambda[i])-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(Norme(D)
    ,2)),2);
    energie+=pow(MU.y*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],
    Mu[i])-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D),2)),2);
    energie+=pow(MU.y*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],
    Nu[i])-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D),2)),2);
1540 energie+=pow(MU.z*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],
    Lambda[i])-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(Norme(D)
    ,2)),2);
    energie+=pow(MU.z*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],
    Mu[i])-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D),2)),2);
    energie+=pow(MU.z*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],
    Nu[i])-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D),2)),2);
}
1545 printf("\n");
printf("\n");
printf("Van der Waals ");
printf("%e",energie);//
1550 printf("\n");
printf("\n");
printf("\n");

energie=0;
1555 D=Nul;

//Calcul des termes d'interaction entre plus proche voisins
//composante par
//composante pour comparr au Davydoff splitting
1560 printf("\n");
printf("\n");

```

```

printf("Davidoff ");
1565 printf("\n");

for(i=1;i<2;i++){
    D=Diff(position[0],position[i]);
    energie=MU.x*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda[0],
    Lambda[i])-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(
    Norme(D),2));
1570 printf("%e",energie);
printf("\n");
    energie=MU.x*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda[0],
    Mu[i])-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D),2))
    );
    printf("%e",energie);
    printf("\n");
1575 energie=MU.x*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda[0],
    Nu[i])-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D),2))
    );
    printf("%e",energie);
    printf("\n");

    energie=MU.y*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],
    Lambda[i])-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(Norme(D)
    ,2));
1580 printf("%e",energie);
printf("\n");
    energie=MU.y*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],Mu[i]
    )-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D),2));
    printf("%e",energie);
    printf("\n");
1585 energie=MU.y*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],Nu[i]
    )-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D),2));
    printf("%e",energie);
    printf("\n");

    energie=MU.z*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],
    Lambda[i])-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(Norme(D)
    ,2));
1590 printf("%e",energie);
printf("\n");
    energie=MU.z*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],Mu[i]
    )-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D),2));
    printf("%e",energie);
    printf("\n");
1595 energie=MU.z*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],Nu[i]
    )-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D),2));
    printf("%e",energie);
    printf("\n");
}

1600 printf("\n");
printf("\n");

```

```

printf("\n");
//*****
1605 energie=0;
D=Nul;
1610 //calcul du champ electrique initial
//créé par la charge au centre du dipôle
//*****
for (i=0;i<N;i++){
1615 if (i!=n0 ){ // &&(Norme(Diff(position[i],position[n0]))<Rayon ))
{ //+++++
D=Diff(position[i],position[n0]);
E0[i]=Mscal(Normal(D),q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),2)));
}else
E0[i]=Nul;
1620 Econv[i]=Nul;
//pour remettre à 0 Econv pour tt i sinon pb qd on enchaîne les
calculs
}
for(i=0;i<N;i++)
1625 E[i]=E0[i];
//calcul du champ electrique initial dans le dielectrique
//*****
1630 if(diel==1){
for (i=0;i<Nd;i++){
D=Diff(positiond[i],position[n0]);
E0d[i]=Mscal(D,q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),3)));
}
1635 for(i=0;i<Nd;i++) Ed[i]=E0d[i];
}
//calcul des dipôles initiaux dans l'acène
//*****
1640 for(i=0;i<N;i++){
Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
d[i]=ProdMV(Transpose(Mt),E[i]); //on change E de base
D.x=Signe(d[i].x)*MU.x/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.x*d[i].x),2));
1645 D.y=Signe(d[i].y)*MU.y/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.y*d[i].y),2));
D.z=Signe(d[i].z)*MU.z/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.z*d[i].z),2));
// D.x=d[i].x*ALPHA.xx;
// D.y=d[i].y*ALPHA.yy;
// D.z=d[i].z*ALPHA.zz;
1650 d[i]=ProdMV(Mt,D);
// printf("%e",Norme(d[i]));//*****

```

```

// printf("\n");
}
1655 // printf("\n");
// printf("%e",Norme(d[1]));
// printf("\n");
1660 //calcul des dipôles initiaux dans le dielectrique
//*****
if(diel==1)
for(i=0;i<Nd;i++)
1665 dd[i]=Mscal(E0d[i],ALPHA.d);
//boucle auto-cohérente
//*****
niter=0;
1670 // Energie=1;
// energie=2;
DeltaE=10E8;
while((fabs(DeltaE)>10000.0) && niter<10000){
for (i=0;i<N;i++)
1675 if (i!=n0){
// && (Norme(Diff(position[i],position[n0]))<Rayon ){
posp=Somme(position[i],Mscal(d[i],0.5/qprime));
//position de +qprime du dipole en i
1680 posm=Diff(position[i],Mscal(d[i],0.5/qprime));
//position de -qprime du dipole en i
//CALCUL DE "E"
Econv[i]=E[i];
1685 //pour vérifier la convergence de E...
Etmp=E[i];
// Ou l'on voit que même sans la charge, on trouve une
//solution non nulle de plus basse energie!!!!
//j'enleve le champ de la charge pour voir où cela
//converge à partir d'un point initial non nul
/*
1695 E[i].x=100000;
E[i].y=100;
E[i].z=100;
*/
E[i]=Mscal(Somme(E1(q,position[n0],posp),E1(q,position[n0],
posm)),0.5);
1700 //contribution des dipôles de l'acène
for (k=0;k<N;k++)

```



```

1705         if(i!=k){
// && (Norme(Diff(position[k],position[n0]))<Rayon )){
        poskap=Somme(position[k],Mscal(d[k],0.5/qprime));
//position de la charge qprime du dipole k
        poskam=Diff(position[k],Mscal(d[k],0.5/qprime));
//position de la charge -qprime du dipole k
1710
        // On ajoute les champs créés
        E[i]=Diff(E[i],Mscal(El(qprime,poskam,posm),0.5*C));
// par -q' en posm 1
        E[i]=Somme(E[i],Mscal(El(qprime,poskap,pozp),0.5*C));
1715 // par +q' en posp 2
        E[i]=Diff(E[i],Mscal(El(qprime,poskam,pozp),0.5*C));
// par -q' en posp 3
        E[i]=Somme(E[i],Mscal(El(qprime,poskap,pozm),0.5*C));
// par +q' en posm 4
1720 }
// 1+4champ créé par dipôle k en posm
//et 2+3 champ créé par dipôle k en posp
// 1+3 champ créé par -q'sur le dipôle i
//et 2+4 par +q' sur le dipôle i
1725 // 1+2+3+4 grosso modo champ créé par dipôle k
//sur le dipôle i

//contribution à E[i] des dipôles dans le diélectrique
if(diel==1)
1730 for (k=0;k<Nd;k++){
        D=Diff(posm,positiond[k]);
        E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[k]
        ],Normal(D))),dd[k]),0.5/QPiEpsilon0/pow(Norme(D)
        ,3)));
// 0.5 vient du fait que on sépare posm et posp
        D=Diff(posp,positiond[k]);//*****
1735 E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[k]
        ],Normal(D))),dd[k]),0.5/QPiEpsilon0/pow(Norme(D)
        ,3)));
//0.5 vient du fait que on sépare posm et posp
}

// on < ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour E
1740 E[i].x=Omega*E[i].x+(1-Omega)*Etmp.x;
E[i].y=Omega*E[i].y+(1-Omega)*Etmp.y;
E[i].z=Omega*E[i].z+(1-Omega)*Etmp.z;

1745 }//+++++
for (i=0;i<N;i++)//+++++
if(i!=n0){
// && (Norme(Diff(position[i],position[n0]))<Rayon )}{//+++++
1750 // on déduit d[i] de E[i]
        dtmp=d[i];
Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
d[i]=ProdMV(Transpose(Mt),E[i]); //on change E[i] de base
D.x=Signe(d[i].x)*MU.x/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.x*d[i].x),2)
);
D.y=Signe(d[i].y)*MU.y/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.y*d[i].y),2)
);
D.z=Signe(d[i].z)*MU.z/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.z*d[i].z),2)
);

//Dans les cas ci dessous on a introduit c pour durcir le
//modèle non linéaire : même pente à l'origine
//et même dipôle final mais entre les deux c'est plus
//raide (on peut déterminer c expérimentalement avec
//l'hyperpolarisabilité...)
//on a remplacé 1 par c
// D.x=Signe(d[i].x)*MU.x/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.x*d[i].x)
,2));
// D.y=Signe(d[i].y)*MU.y/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.y*d[i].y)
,2));
// D.z=Signe(d[i].z)*MU.z/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.z*d[i].z)
,2));

//D.x=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d[i].x*MU.x,2)*c))
/(4*c*d[i].x);
//D.y=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d[i].y*MU.y,2)*c))
/(4*c*d[i].y);
//D.z=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d[i].z*MU.z,2)*c))
/(4*c*d[i].z);
d[i]=ProdMV(Mt,D);

// on < ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour d
d[i].x=omega*d[i].x+(1-omega)*dtmp.x;
d[i].y=omega*d[i].y+(1-omega)*dtmp.y;
d[i].z=omega*d[i].z+(1-omega)*dtmp.z;
}

//Calcul de Ed et dd dans le diélectrique
if(diel==1){
for(i=0;i<Nd;i++){
Etmp=Ed[i];
Ed[i]=E0d[i];
1785 for(k=0;k<N;k++){
        D=Diff(positiond[i],position[k]);
        Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d[k],
        Normal(D))),d[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
}
for(k=0;k<Nd;k++){
1790 if(k!=i){
        D=Diff(positiond[i],positiond[k]);
        Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[

```

```

        k],Normal(D)),dd[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)
    ));
}

1795 Ed[i].x=Omegad*Ed[i].x+(1-Omegad)*Etmp.x;
Ed[i].y=Omegad*Ed[i].y+(1-Omegad)*Etmp.y;
Ed[i].z=Omegad*Ed[i].z+(1-Omegad)*Etmp.z;

}

1800 for(i=0;i<Nd;i++){

    // on déduit dd[i] de Ed[i]
    dtmp=dd[i];
    dd[i]=Mscal(Ed[i],ALPHAAd);

1805

    // on « ralentit la convergence pour l'obtenir...pour dd
    dd[i].x=omegad*d[i].x+(1-omegad)*dtmp.x;
    dd[i].y=omegad*d[i].y+(1-omegad)*dtmp.y;
    dd[i].z=omegad*d[i].z+(1-omegad)*dtmp.z;

1810 }
}

Energie=0;
for (i=1;i<N;i++)
1815 //on va de 1 à N pour exclure le dipôle où se trouve la
charge cad 0
Energie+=Pscal(d[i],E0[i]);
if (diel==1)
for(i=0;i<Nd;i++)
Energie+=Pscal(dd[i],E0d[i]);

1820

Energie*=-0.5;

printf("%e",Energie/e);//*****
printf(" ");

1825

// DeltaE=Energie-energie;
// energie=Energie;
// niter+=1;

1830

DeltaE=0;
for(i=0;i<N;i++)
DeltaE+=sqrt(pow((Econv[i].x-E[i].x),2)+pow((Econv[i].y-E[i].y
),2)+pow((Econv[i].z-E[i].z),2));
DeltaE/=N;
1835 niter+=1;

printf("%e",DeltaE);
printf("\n");

1840 }

```

```

// if(niter<10000)
ES.x=Energie/e;
// else
1845 // ES.x=0;
/*
//Calcul de X
//*****
for(i=0;i<N;i++){
1850 v=d[i];
d[i].x=-Pscal(v,Lambda[i])/(2*MU.x);
d[i].y=-Pscal(v,Mu[i])/(2*MU.y);
d[i].z=-Pscal(v,Nu[i])/(2*MU.z);

1855 }
somme=0;
for(i=0;i<N;i++)
somme+=epsilon/(1-sqrt(1-4*pow(d[i].x,2)))+epsilon/2*(1-sqrt
(1-4*pow(d[i].y,2)))+epsilon/2*(1-sqrt(1-4*pow(d[i].z,2)));

1860 // printf("\n");
// printf("\n");
// printf("%e",somme/e);//*****
// printf("\n");
1865 // printf("\n");
// printf("\n");

for(i=0;i<Nd;i++){//ABSSSSSSUUUUUUURRRRRDDDDDEEEEEEEEE!!!!
v=dd[i];
dd[i].x=-Pscal(v,Lambda[i])/(2*MU.x);
1870 dd[i].y=-Pscal(v,Mu[i])/(2*MU.y);
dd[i].z=-Pscal(v,Nu[i])/(2*MU.z);
}
*/

1875 //Affichage de d : on retransforme les X en D
//*****
/*
x=fopen(nomfichX,"w");
fprintf(x,"%s","\0");
fclose(x);

1880 x=fopen(nomfichX,"a");

for(k=0;k<N-1;k++){
1885 v.x=d[k].x*(-2*MU.x);
v.y=d[k].y*(-2*MU.y);
v.z=d[k].z*(-2*MU.z);
v=ProdMV(MT(Lambda[k],Mu[k],Nu[k]),v);
fprintf(x,"%s","{");
1890 fprintf(x,"%s","{");
fprintf(x,"%e",position[k].x);

```

```

1895     fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",position[k].y);
        fprintf(x,"%s",",");
1895     fprintf(x,"%e",position[k].z);
        // fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s",",");
1900     fprintf(x,"%e",v.x);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",v.y);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",v.z);
1905     // fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s",",");
1910     }

        v.x=d[N-1].x*(-2*MU.x);
        v.y=d[N-1].y*(-2*MU.y);
        v.z=d[N-1].z*(-2*MU.z);
        v=ProdMV(MT(Lambda[N-1],Mu[N-1],Nu[N-1]),v);
1915     //fprintf(x,"%e",v.x);
        //fprintf(x,"%s",",");
        //fprintf(x,"%e",v.y);
        //fprintf(x,"%s",",");
        //fprintf(x,"%e",v.z);

1920     fprintf(x,"%s","{");
        fprintf(x,"%s","{");
        fprintf(x,"%e",position[N-1].x);
        fprintf(x,"%s",",");
1925     fprintf(x,"%e",position[N-1].y);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",position[N-1].z);
        //fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s","}");
1930     fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s","{");
        fprintf(x,"%e",v.x);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",v.y);
        fprintf(x,"%s",",");
1935     fprintf(x,"%e",v.z);
        //fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s","}");
        fprintf(x,"%s","}");
1940     fprintf(x,"%s",",");
        fclose(x);
*/

1945     //Affichage de X
        //*****
        /*
        x=fopen(nomfichX,"w");
        fprintf(x,"%s","{\0");
1950     fclose(x);

        x=fopen(nomfichX,"a");

1955     for(k=0;k<2*N-1;k++){
        v.x=d[3*k];
        v.y=d[3*k+1];
        v.z=d[3*k+2];
        fprintf(x,"%e",v.x);
1960     fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",v.y);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",v.z);
        fprintf(x,"%s",",");
1965     }

        v.x=d[3*2*N-3];
        v.y=d[3*2*N-2];
        v.z=d[3*2*N-1];
1970     fprintf(x,"%e",v.x);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",v.y);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",v.z);
1975     fprintf(x,"%s",",");
        fclose(x);
        */

1980     //Affichage du champ electrique VALABLE SI L?AFFICHAGE DE d est
        // en remarque
        //*****
        /*
        x=fopen(nomfichX,"w");
        fprintf(x,"%s","{\0");
1985     fclose(x);

        x=fopen(nomfichX,"a");

1990     for(k=0;k<N-1;k++){
        v.x=d[k].x*(-2*MU.x/ALPHA.xx);
        v.y=d[k].y*(-2*MU.y/ALPHA.yy);
        v.z=d[k].z*(-2*MU.z/ALPHA.zz);
        v=ProdMV(MT(Lambda[k],Mu[k],Nu[k]),v);

```

```

1995     fprintf(x,"%s","{");
        fprintf(x,"%s","{");
        fprintf(x,"%e",position[k].x);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",position[k].y);
2000     fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",position[k].z);
        // fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s","}");
        fprintf(x,"%s",",");
2005     fprintf(x,"%s","{");
        fprintf(x,"%e",v.x);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",v.y);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",v.z);
        // fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s","}");
        fprintf(x,"%s","}");
        fprintf(x,"%s",",");
2015 }

v.x=d[N-1].x*(-2*MU.x/ALPHA.xx);
v.y=d[N-1].y*(-2*MU.y/ALPHA.yy);
v.z=d[N-1].z*(-2*MU.z/ALPHA.zz);
2020 v=ProdMV(MT(Lambda[N-1],Mu[N-1],Nu[N-1]),v);
        fprintf(x,"%s","{");
        fprintf(x,"%s","{");
        fprintf(x,"%e",position[N-1].x);
        fprintf(x,"%s",",");
2025     fprintf(x,"%e",position[N-1].y);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",position[N-1].z);
        // fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s","}");
2030     fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s","{");
        fprintf(x,"%e",v.x);
        fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%e",v.y);
        fprintf(x,"%s",",");
2035     fprintf(x,"%e",v.z);
        // fprintf(x,"%s",",");
        fprintf(x,"%s","}");
        fprintf(x,"%s","}");
2040     fprintf(x,"%s","}");
        fclose(x);
        /*
2045 //On reprend les calculs pour la charge en n1

```

```

//*****
//calcul du champ electrique initial
//*****
2050     for (i=0;i<N;i++){
        if(i!=n1){ //&& (Norme(Diff(position[i],position[n1]))<Rayon )
            {/*****
                D=Diff(position[i],position[n1]);
                E0[i]=Mscal(Normal(D),q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),2)));
2055             }else
                E0[i]=Nul;
                Econv[i]=Nul;
            }
2060     for(i=0;i<N;i++)
        // E[i]=Mscal(E0[i],0.1);//pour ne pas dépasser Emax dans le
        // nouveau modèle
        E[i]=E0[i];

//calcul du champ electrique initial dans le dielectrique
//*****
2065     if(diel==1){
        for (i=0;i<Nd;i++){
            D=Diff(positiond[i],position[n1]);
            E0d[i]=Mscal(D,q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),3)));
2070         }

        for(i=0;i<Nd;i++) Ed[i]=E0d[i];
    }

2075 //calcul des dipôles initiaux dans l'acène
//*****
        for(i=0;i<N;i++){
            Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
2080         d2[i]=ProdMV(Transpose(Mt),E0[i]); //on change E de base
            D.x=Signe(d2[i].x)*MU.x/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.x*d2[i].x),2));
            D.y=Signe(d2[i].y)*MU.y/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.y*d2[i].y),2));
            D.z=Signe(d2[i].z)*MU.z/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.z*d2[i].z),2));
            d2[i]=ProdMV(Mt,D);
2085         }

//calcul des dipôles initiaux dans le dielectrique
//*****
2090     if(diel==1)
        for(i=0;i<Nd;i++)
            d2d[i]=Mscal(E0d[i],ALPHA.d);

2095 //boucle auto-cohérente
//*****

```

```

niter=0;
// Energie=1;
// energie=2;
2100 // DeltaE=Energie-energie;
DeltaE=10E8;
while(fabs(DeltaE)>1000000.0 && niter<10000){
for (i=0;i<N;i++){
if (i!=n1){ // Norme(Diff(position[i],position[n1]))<Rayon )
{ //+++++
2105 posp=Somme(position[i],Mscal(d2[i],0.5/qprime));
//position de +qprime du dipole en i
posm=Diff(position[i],Mscal(d2[i],0.5/qprime));
//position de -qprime du dipole en i
2110 //CALCUL DE "E"
Econv[i]=E[i]; //-----pour vérifier la convergence de E...
Etmp=E[i];
E[i]=Mscal(Somme(E1(q,position[n1],posp),E1(q,position[n1],posm)),
,0.5);
2115 //E[i]=E0[i];
//contribution des dipôles de l'acène
for (k=0;k<N;k++){
if (i!=k){ // Norme(Diff(position[k],position[n1]))<Rayon )
{ //+++++
2120 poskap=Somme(position[k],Mscal(d2[k],0.5/qprime));
//position de la charge +qprime du dipole k
poskam=Diff(position[k],Mscal(d2[k],0.5/qprime));
//position de la charge -qprime du dipole k
2125 // On ajoute les champs créés
E[i]=Diff(E[i],Mscal(E1(qprime, poskam, posm),0.5*C));
// par -q' en posm 1
E[i]=Somme(E[i],Mscal(E1(qprime, poskap, posp),0.5*C));
2130 // par +q' en posp 2
E[i]=Diff(E[i],Mscal(E1(qprime, poskam, posp),0.5*C));
// par -q' en posp 3
E[i]=Somme(E[i],Mscal(E1(qprime, poskap, posm),0.5*C));
// par +q' en posm 4
2135 } // 1+4champ créé par dipôle k en posm
//et 2+3 champ créé par dipôle k en posp
//1+3 champ créé par -q'sur le dipôle i et
//2+4 par +q' sur le dipôle i
//1+2+3+4 grosso modo champ créé par dipôle k
2140 //sur le dipôle i
// D=Diff(position[i],position[k]);
// E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d2[k],
Normal(D))),d2[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
// }

```

```

2145 //contribution à E[i] des dipôles dans le diélectrique
if(diel==1)
for (k=0;k<Nd;k++){
D=Diff(posm,positiond[k]);
2150 E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[k],Normal(D)
)),dd[k]),0.5/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
//0.5 vient du fait que on sépare posm et posp
D=Diff(posp,positiond[k]); //
*****
E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[k],Normal(D)
)),dd[k]),0.5/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
//0.5 vient du fait que on sépare posm et posp
2155 //D=Diff(position[i],positiond[k]); //*****
//E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d2d[k],Normal
(D))),d2d[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
}
2160 // on < ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour E
E[i].x=Omega*E[i].x+(1-Omega)*Etmp.x;
E[i].y=Omega*E[i].y+(1-Omega)*Etmp.y;
E[i].z=Omega*E[i].z+(1-Omega)*Etmp.z;
2165 }
for (i=0;i<N;i++){
if (i!=n1){ // Norme(Diff(position[i],position[n1]))<Rayon )
{ //+++++
// on déduit d2[i] de E[i]
dtmp=d2[i];
2170 Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
d2[i]=ProdMV(Transpose(Mt),E[i]); //on change E[i] de base
D.x=Signe(d2[i].x)*MU.x/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.x*d2[i].x),2));
D.y=Signe(d2[i].y)*MU.y/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.y*d2[i].y),2));
D.z=Signe(d2[i].z)*MU.z/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.z*d2[i].z),2));
2175 //D.x=Signe(d2[i].x)*MU.x/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.x*d2[i].x),2)
); //1 remplacé par c
//D.y=Signe(d2[i].y)*MU.y/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.y*d2[i].y),2));
//D.z=Signe(d2[i].z)*MU.z/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.z*d2[i].z),2));
//D.x=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d2[i].x*MU.x,2)*c))/(4*c
*d2[i].x);
//D.y=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d2[i].y*MU.y,2)*c))/(4*c
*d2[i].y);
2180 //D.z=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d2[i].z*MU.z,2)*c))/(4*c
*d2[i].z);
d2[i]=ProdMV(Mt,D);
// on < ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour d
d2[i].x=omega*d2[i].x+(1-omega)*dtmp.x;
2185 d2[i].y=omega*d2[i].y+(1-omega)*dtmp.y;
d2[i].z=omega*d2[i].z+(1-omega)*dtmp.z;
}

```

```

2190 //Calcul de Ed et dd dans le diélectrique
      if(diel==1){
        for(i=0;i<Nd;i++){
          Etmp=Ed[i];
          Ed[i]=E0d[i];
2195      for(k=0;k<N;k++){
        D=Diff(positiond[i],position[k]);
        Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d2[k],Normal(
          D))),d2[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
      }
      for(k=0;k<Nd;k++){
2200      if(k!=i){
        D=Diff(positiond[i],positiond[k]);
        Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d2d[k],Normal
          (D))),d2d[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
      }

2205      Ed[i].x=Omegad*Ed[i].x+(1-Omegad)*Etmp.x;
        Ed[i].y=Omegad*Ed[i].y+(1-Omegad)*Etmp.y;
        Ed[i].z=Omegad*Ed[i].z+(1-Omegad)*Etmp.z;

2210      }
      for(i=0;i<Nd;i++){
        // on déduit dd[i] de Ed[i]
        dtmp=d2d[i];
        d2d[i]=Mscal(Ed[i],ALPHAd);
2215      // on « ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour dd
        d2d[i].x=omegad*d2[i].x+(1-omegad)*dtmp.x;
        d2d[i].y=omegad*d2[i].y+(1-omegad)*dtmp.y;
        d2d[i].z=omegad*d2[i].z+(1-omegad)*dtmp.z;
2220      }
      }
      Energie=0;
      for (i=0;i<N;i++)
        Energie+=Pscal(d2[i],E0[i]);
2225      if(diel==1)
        for(i=0;i<Nd;i++)
          Energie+=Pscal(d2d[i],E0d[i]);

      Energie*=-0.5;
2230      //printf("%e",Energie/e);//*****
      //printf(" ");

      DeltaE=0;
      for(i=0;i<N;i++)
2235      DeltaE+=sqrt(pow((Econv[i].x-E[i].x),2)+pow((Econv[i].y-E[i].y),2)
        +pow((Econv[i].z-E[i].z),2));

      DeltaE/=N;
      niter+=1;

2240      //printf("%e",DeltaE);
      //printf("\n");

      //DeltaE=Energie-energie;
2245      //energie=Energie;
      //niter+=1;
    }

2250      //Calcul de X
      //*****
      for(i=0;i<N;i++){
2255      v=d2[i];
        d2[i].x=-Pscal(v,Lambda[i])/(2*MU.x);
        d2[i].y=-Pscal(v,Mu[i])/(2*MU.y);
        d2[i].z=-Pscal(v,Nu[i])/(2*MU.z);
      }
2260      for(i=0;i<Nd;i++){
        v=d2d[i];
        d2d[i].x=-Pscal(v,Lambda[i])/(2*MU.x);
        d2d[i].y=-Pscal(v,Mu[i])/(2*MU.y);
        d2d[i].z=-Pscal(v,Nu[i])/(2*MU.z);
2265      }

      //Calcul de So
      //*****

2270      //&& i!=n0 && i!=n1
      so=0;
      for(i=0;i<N;i++)
        so+=pow(Norme(Diff(d[i],d2[i])),2);

2275      if(diel==1)
        for(i=0;i<Nd;i++)
          so+=pow(Norme(Diff(dd[i],d2d[i])),2);

      so/=2;
2280

      if(ES.x==0 || niter>=10000)
        ES.y=0;
      else
2285      ES.y=so;

      return ES;
    }

```

```

2290
//#####
// Es2 on fixe la taille des dipôle ldipol et pas qprime ##
2295 //#####

Complexe Es2(Vecteur Lambda[],Vecteur Mu[],Vecteur Nu[], Vecteur
position[], Vecteur positiond[]){

char UPL0;
2300 int i,j,l,k,N,Nd,niter;
double energie,Energie,DeltaE,norme,so,somme,c,C,Qprime;
Matrice Alpha,Mt;
Vecteur Etmp,d2[10000],Ed[10000],EO[10000],Eod[10000],d[10000],dd
[10000],dtmp,d2d[10000],E[10000],D,Nul,v, Econv[10000],posp,
posm,poskap,poskam;

2305 Complexe ES;

FILE *x;
char nomfichX []="Xd";

2310 c=1;
C=1;

Nul.x=0;
Nul.y=0;
2315 Nul.z=0;

N=dim;
Nd=dimd;

2320 energie=0;

//Calcul de l'énergie de Van der Waals : purement géométrique
/*
2325 for(i=1;i<N;i++){
D=Diff(position[0],position[i]);
energie+=pow(MU.x*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda
[0],Lambda[i])-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(
Norme(D),2)),2);
energie+=pow(MU.x*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda
[0],Mu[i])-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D)
,2)),2);
2330 energie+=pow(MU.x*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda
[0],Nu[i])-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D)
,2)),2);
energie+=pow(MU.y*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],
Lambda[i])-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(Norme(D)
,2)),2);
energie+=pow(MU.y*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],Mu
[i])-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D),2)),2);
energie+=pow(MU.y*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],Nu
[i])-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D),2)),2);
2335 energie+=pow(MU.z*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],
Lambda[i])-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(Norme(D)
,2)),2);
energie+=pow(MU.z*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],Mu
[i])-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D),2)),2);
energie+=pow(MU.z*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],Nu
[i])-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D),2)),2);
}

2340 printf("\n");
printf("\n");
printf("Van der Waals ");
2345 printf("%e",energie);//
printf("\n");
printf("\n");
printf("\n");

energie=0;

2350 D=Nul;

//Calcul des termes d'interaction entre plus proche voisins
composante par composante pour comparr au Davydoff splitting

2355 printf("\n");
printf("\n");
printf("Davidoff ");
printf("\n");

2360 for(i=1;i<2;i++){
D=Diff(position[0],position[i]);
energie=MU.x*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda[0],
Lambda[i])-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(Norme(
D),2));
printf("%e",energie)
;*****

2365 printf("\n");
energie=MU.x*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda[0],Mu[
i])-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D),2));
printf("%e",energie)
;*****

```

```

printf ("\n");
energie=MU.x*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Lambda[0],Nu[
i]))-3*Pscal(D,Lambda[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D),2));
2370 printf ("%e",energie)
;*****

printf ("\n");

energie=MU.y*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],Lambda[
i]))-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(Norme(D),2));
printf ("%e",energie)
;*****

2375 printf ("\n");
energie=MU.y*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],Mu[i])
-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D),2));
printf ("%e",energie)
;*****

printf ("\n");
energie=MU.y*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Mu[0],Nu[i])
-3*Pscal(D,Mu[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D),2));
2380 printf ("%e",energie)
;*****

printf ("\n");

energie=MU.z*MU.x/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],Lambda[
i]))-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Lambda[i])/pow(Norme(D),2));
printf ("%e",energie)
;*****

2385 printf ("\n");
energie=MU.z*MU.y/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],Mu[i])
-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Mu[i])/pow(Norme(D),2));
printf ("%e",energie)
;*****

printf ("\n");
energie=MU.z*MU.z/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)*(Pscal(Nu[0],Nu[i])
-3*Pscal(D,Nu[0])*Pscal(D,Nu[i])/pow(Norme(D),2));
2390 printf ("%e",energie)
;*****

printf ("\n");
}

printf ("\n");
printf ("\n");
printf ("\n");

*/

energie=0;
D=Nul;

//calcul du champ electrique initial créé par la charge au centre
du dipôle
//*****
2405 for (i=0;i<N;i++){
if(i!=n0 ){ // &&(Norme(Diff(position[i],position[n0]))<Rayon )
{ //+++++
D=Diff(position[i],position[n0]);
EO[i]=Mscal(Norme(D),q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),2)));
} else
EO[i]=Nul;
Econv[i]=Nul; //pour remettre à 0 Econv pour tt i sinon pb qd on
enchaine les calculs
}

for(i=0;i<N;i++)
2415 E[i]=EO[i];

// printf ("\n");
// printf ("%e",ProdMM(Transpose(MT(Lambda[63],Mu[63],Nu[63])),
MT(Lambda[63],Mu[63],Nu[63])).yx);
// printf ("\n");

2420 //calcul du champ electrique initial dans le dielectrique
//*****
if(diel==1){
for (i=0;i<Nd;i++){
2425 D=Diff(positiond[i],position[n0]);
EOd[i]=Mscal(D,q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),3)));
}
for(i=0;i<Nd;i++) Ed[i]=EOd[i];
}

2430 //calcul des dipôles initiaux dans l'acène
//*****

for(i=0;i<N;i++){
2435 Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
d[i]=ProdMV(Transpose(Mt),E[i]); //on change E de base
D.x=Signe(d[i].x)*MU.x/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.x*d[i].x),2));
D.y=Signe(d[i].y)*MU.y/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.y*d[i].y),2));
D.z=Signe(d[i].z)*MU.z/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.z*d[i].z),2));
2440 // D.x=d[i].x*ALPHA.xx;
// D.y=d[i].y*ALPHA.yy;
// D.z=d[i].z*ALPHA.zz;
d[i]=ProdMV(Mt,D);
// printf ("%e",Norme(d[i]))
// *****
2445 // printf ("\n");

```



```

}

//      printf("\n");
2450 //      printf("%e",Norme(d[1]));
//      printf("\n");

//calcul des dipôles initiaux dans le dielectrique
//*****
2455 if(diel==1)
    for(i=0;i<Nd;i++)
        dd[i]=Mscal(E0d[i],ALPHAad);

2460 //boucle auto-cohérente
//*****
niter=0;
//      Energie=1;
//      energie=2;
2465 DeltaE=10E8;
while((fabs(DeltaE)>10000.0) && niter<10000){
    for (i=0;i<N;i++)
        if (i!=n0){ // && (Norme(Diff(position[i],position[n0]))<Rayon
            )}{//+++++++

2470     posp=Somme(position[i],Mscal(d[i],0.5*ldipol/Norme(d[i]));)
            //position de +qprime du dipole en i
            posm=Diff(position[i],Mscal(d[i],0.5*ldipol/Norme(d[i]));)
            //position de -qprime du dipole en i

            //      Qprime=Norme(d[i])/ldipol;

2475 //CALCUL DE "E"
            Econv[i]=E[i];//-----pour
            vérifier la convergence de E...
            Etmp=E[i];

2480 // Ou l'on voit que même sans la charge, on trouve une
            solution non nulle de plus basse energie!!!!
            //j'enleve le champ de la charge pour voir où cela converge
            à partir d'un point initial non nul
            /*
                E[i].x=100000;
                E[i].y=100;
2485          E[i].z=100;
            */
            E[i]=Mscal(Somme(El(q,position[n0],posp),El(q,position[n0],
                posm)),0.5);

2490 //contribution des dipôles de l'acène

for (k=0;k<N;k++){
    if (i!=k){ // && (Norme(Diff(position[k],position[n0]))<
        Rayon )}{//+++++++

        poskap=Somme(position[k],Mscal(Normal(d[k]),0.5*ldipol))
            ; //position de la charge Qprime du dipole k
2495     poskam=Diff(position[k],Mscal(Normal(d[k]),0.5*ldipol));
            //position de la charge -Qprime du dipole k

            Qprime=Norme(d[k])/ldipol;

2500 //
            //      On ajoute les
            champs créés
            E[i]=Diff(E[i],Mscal(El(Qprime,poskam,posm),0.5*C)); //
            par -q' en posm 1
            E[i]=Somme(E[i],Mscal(El(Qprime,poskap,posp),0.5*C));//
            par +q' en posp 2
            E[i]=Diff(E[i],Mscal(El(Qprime,poskam,posp),0.5*C));//
            par -q' en posp 3
            E[i]=Somme(E[i],Mscal(El(Qprime,poskap,posm),0.5*C));//
            par +q' en posm 4
2505     }// 1+4champ créé par dipôle k en posm et 2+3 champ créé
            par dipôle k en posp
            //      1+3 champ créé par -q'sur le dipôle i et 2+4 par +q'
            sur le dipôle i
            //      1+2+3+4 grosso modo champ créé par dipôle k sur le
            dipôle i

            //contribution à E[i] des dipôles dans le diélectrique
            if(diel==1)
                for (k=0;k<Nd;k++){
                    D=Diff(posm,positiond[k]);
                    E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[k]
                        ],Normal(D))),dd[k]),0.5/QPiEpsilon0/pow(Norme(D)
                        ,3)));
                    // 0.5 vient du fait que on sépare posm et posp
2515     D=Diff(posp,positiond[k]);//*****
                    E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[k]
                        ],Normal(D))),dd[k]),0.5/QPiEpsilon0/pow(Norme(D)
                        ,3)));
                    //0.5 vient du fait que on sépare posm et posp
                }

2520 // on < ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour E
            E[i].x=Omega*E[i].x+(1-Omega)*Etmp.x;
            E[i].y=Omega*E[i].y+(1-Omega)*Etmp.y;
            E[i].z=Omega*E[i].z+(1-Omega)*Etmp.z;

2525     }//+++++++
    for (i=0;i<N;i++){//+++++++

```

```

if(i!=n0){// && (Norme(Diff(position[i],position[n0]))<Rayon )
)://{+++++
2530 // on déduit d[i] de E[i]
      dtmp=d[i];
      Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
      d[i]=ProdMV(Transpose(Mt),E[i]); //on change E[i] de base
      D.x=Signe(d[i].x)*MU.x/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.x*d[i].x),2)
);
2535 D.y=Signe(d[i].y)*MU.y/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.y*d[i].y),2)
);
      D.z=Signe(d[i].z)*MU.z/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.z*d[i].z),2)
);

//Dans les cazs ci dessous on a introduit c pour durcir
//le modèle non linéaire : même pente à l'origine
2540 //et même dipôle final mais entre les deux c'est plus
//raide (on peut déterminer c expérimentalement avec
//l'hyperpolarisabilité...)
//      D.x=Signe(d[i].x)*MU.x/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.x*d
      [i].x),2));//on a remplacé 1 par c
//      D.y=Signe(d[i].y)*MU.y/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.y*d
      [i].y),2));
2545 //      D.z=Signe(d[i].z)*MU.z/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.z*d
      [i].z),2));
//D.x=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d[i].x*MU.x,2)*c))
/(4*c*d[i].x);
//D.y=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d[i].y*MU.y,2)*c))
/(4*c*d[i].y);
//D.z=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d[i].z*MU.z,2)*c))
/(4*c*d[i].z);
d[i]=ProdMV(Mt,D);
2550 // on < ralentit la convergence pour l'obtenir...pour d
d[i].x=omega*d[i].x+(1-omega)*dtmp.x;
d[i].y=omega*d[i].y+(1-omega)*dtmp.y;
d[i].z=omega*d[i].z+(1-omega)*dtmp.z;
2555 }

//Calcul de Ed et dd dans le diélectrique
if(diel==1){
for(i=0;i<Nd;i++){
2560 Etmp=Ed[i];
      Ed[i]=E0d[i];
      for(k=0;k<N;k++){
          D=Diff(positiond[i],position[k]);
          Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d[k],
          Normal(D))),d[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
2565 }
      for(k=0;k<Nd;k++)
          if(k!=i){
              D=Diff(positiond[i],positiond[k]);

```

```

      Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[
      k],Normal(D))),dd[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)
      ));
2570 }
      Ed[i].x=Omegad*Ed[i].x+(1-Omegad)*Etmp.x;
      Ed[i].y=Omegad*Ed[i].y+(1-Omegad)*Etmp.y;
      Ed[i].z=Omegad*Ed[i].z+(1-Omegad)*Etmp.z;
2575 }
      for(i=0;i<Nd;i++){
          // on déduit dd[i] de Ed[i]
          dtmp=dd[i];
          dd[i]=Mscal(Ed[i],ALPHAd);
2580 // on < ralentit la convergence pour l'obtenir...pour dd
          dd[i].x=omegad*d[i].x+(1-omegad)*dtmp.x;
          dd[i].y=omegad*d[i].y+(1-omegad)*dtmp.y;
          dd[i].z=omegad*d[i].z+(1-omegad)*dtmp.z;
2585 }
      }
2590 Energie=0;
      for (i=1;i<N;i++) ////on va de 1 à N pour exclure le dipôle où
          se trouve la charge cad 0
          Energie+=Pscal(d[i],E0[i]);
      if(diel==1)
          for(i=0;i<Nd;i++)
2595 Energie+=Pscal(dd[i],E0d[i]);

      Energie*=-0.5;

      printf("%e",Energie/e);//*****
2600 printf(" ");

      // DeltaE=Energie-energie;
      // energie=Energie;
      // niter+=1;
2605

      DeltaE=0;
      for(i=0;i<N;i++)
          DeltaE+=sqrt(pow((Econv[i].x-E[i].x),2)+pow((Econv[i].y-E[i].y
          ),2)+pow((Econv[i].z-E[i].z),2));
2610 DeltaE/=N;
          niter+=1;

          printf("%e",DeltaE);
          printf("\n");
2615 }

```

```

//      if(niter<10000)
ES.x=Energie/e;
2620 //      else
//      ES.x=0;
/*
//Calcul de X
//*****
2625 for(i=0;i<N;i++){
v=d[i];
d[i].x=-Pscal(v,Lambda[i]/(2*MU.x);
d[i].y=-Pscal(v,Mu[i]/(2*MU.y);
2630 d[i].z=-Pscal(v,Nu[i]/(2*MU.z);

}
somme=0;
for(i=0;i<N;i++)
2635 somme+=epsilon/2*(1-sqrt(1-4*pow(d[i].x,2)))+epsilon/2*(1-sqrt
(1-4*pow(d[i].y,2)))+epsilon/2*(1-sqrt(1-4*pow(d[i].z,2)));

//      printf("\n");
//      printf("\n");
//      printf("%e",somme/e)
//*****
2640 //      printf("\n");
//      printf("\n");

for(i=0;i<Nd;i++){//ABBSSSSUUUUUUURRRRRDDDDDDDEEEEEEEEE!!!!!!
2645 v=dd[i];
dd[i].x=-Pscal(v,Lambda[i]/(2*MU.x);
dd[i].y=-Pscal(v,Mu[i]/(2*MU.y);
dd[i].z=-Pscal(v,Nu[i]/(2*MU.z);
}
/*
2650 //Affichage de d : on retransforme les X en D
//*****

/*      x=fopen(nomfichX,"w");
fprintf(x,"%s","{\0}");
2655 fclose(x);

x=fopen(nomfichX,"a");

for(k=0;k<N-1;k++){
2660 v.x=d[k].x*(-2*MU.x);
v.y=d[k].y*(-2*MU.y);
v.z=d[k].z*(-2*MU.z);
v=ProdMV(MT(Lambda[k],Mu[k],Nu[k]),v);
fprintf(x,"%s","{");
2665 fprintf(x,"%s","{");
fprintf(x,"%e",position[k].x);
}

fprintf(x,"%s","");
fclose(x);
*/

```

*/

```

2720 //Affichage de X
      //*****
/* x=fopen(nomfichX,"w");
   fprintf(x,"%s","\0");
   fclose(x);

2725
   x=fopen(nomfichX,"a");

   for(k=0;k<2*N-1;k++){
2730   v.x=d[3*k];
   v.y=d[3*k+1];
   v.z=d[3*k+2];
   fprintf(x,"%e",v.x);
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%e",v.y);
2735   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%e",v.z);
   fprintf(x,"%s",",");
   }

2740   v.x=d[3*2*N-3];
   v.y=d[3*2*N-2];
   v.z=d[3*2*N-1];
   fprintf(x,"%e",v.x);
   fprintf(x,"%s",",");
2745   fprintf(x,"%e",v.y);
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%e",v.z);
   fprintf(x,"%s",",");
   fclose(x);

2750 */

//Affichage du champ electrique
//VALABLE SI L'AFFICHAGE DE d est en remarque
2755 //*****
/*
   x=fopen(nomfichX,"w");
   fprintf(x,"%s","\0");
   fclose(x);

2760
   x=fopen(nomfichX,"a");

   for(k=0;k<N-1;k++){
2765   v.x=d[k].x*(-2*MU.x/ALPHA.xx);
   v.y=d[k].y*(-2*MU.y/ALPHA.yy);
   v.z=d[k].z*(-2*MU.z/ALPHA.zz);
   v=ProdMV(MT(Lambda[k],Mu[k],Nu[k]),v);

```

```

2770   fprintf(x,"%s","{");
   fprintf(x,"%s","{");
   fprintf(x,"%e",position[k].x);
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%e",position[k].y);
   fprintf(x,"%s",",");
2775   fprintf(x,"%e",position[k].z);
   // fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%s","{");
2780   fprintf(x,"%e",v.x);
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%e",v.y);
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%e",v.z);
   // fprintf(x,"%s",",");
2785   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%s",",");
   }

2790
   v.x=d[N-1].x*(-2*MU.x/ALPHA.xx);
   v.y=d[N-1].y*(-2*MU.y/ALPHA.yy);
   v.z=d[N-1].z*(-2*MU.z/ALPHA.zz);
   v=ProdMV(MT(Lambda[N-1],Mu[N-1],Nu[N-1]),v);
2795   fprintf(x,"%s","{");
   fprintf(x,"%s","{");
   fprintf(x,"%e",position[N-1].x);
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%e",position[N-1].y);
   fprintf(x,"%s",",");
2800   fprintf(x,"%e",position[N-1].z);
   // fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%s","{");
2805   fprintf(x,"%s","{");
   fprintf(x,"%e",v.x);
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%e",v.y);
   fprintf(x,"%s",",");
2810   fprintf(x,"%e",v.z);
   // fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%s",",");
   fprintf(x,"%s",",");
   }

2815   fprintf(x,"%s",",");
   fclose(x);

*/
/*
2820 //On reprend les calculs pour la charge en n1

```

```

//*****
//calcul du champ electrique initial
//*****
2825 for (i=0;i<N;i++){
if(i!=n1){ //&& (Norme(Diff(position[i],position[n1]))<Rayon )
    {//+++++
D=Diff(position[i],position[n1]);
E0[i]=Mscal(Normal(D),q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),2)));
}
2830 }else
E0[i]=Nul;
Econv[i]=Nul;
}

for(i=0;i<N;i++)
2835 // E[i]=Mscal(E0[i],0.1);//pour ne pas dépasser Emax dans le
    nouveau modèle
E[i]=E0[i];

//calcul du champ electrique initial dans le dielectrique
//*****
2840 if(diel==1){
for (i=0;i<Nd;i++){
D=Diff(positiond[i],position[n1]);
E0d[i]=Mscal(D,q/(QPiEpsilon0*pow(Norme(D),3)));
}
2845 for(i=0;i<Nd;i++) Ed[i]=E0d[i];
}

//calcul des dipôles initiaux dans l'acène
//*****
2850 for(i=0;i<N;i++){
Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
d2[i]=ProdMV(Transpose(Mt),E0[i]); //on change E de base
2855 D.x=Signe(d2[i].x)*MU.x/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.x*d2[i].x),2));
D.y=Signe(d2[i].y)*MU.y/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.y*d2[i].y),2));
D.z=Signe(d2[i].z)*MU.z/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.z*d2[i].z),2));
d2[i]=ProdMV(Mt,D);
}
2860

//calcul des dipôles initiaux dans le dielectrique
//*****
2865 for(i=0;i<Nd;i++)
d2d[i]=Mscal(E0d[i],ALPHAd);

//boucle auto-cohérente
2870 //*****

```

```

niter=0;
// Energie=1;
// energie=2;
// DeltaE=Energie-energie;
2875 DeltaE=10E8;
while(fabs(DeltaE)>1000000.0 && niter<10000){
for (i=0;i<N;i++)
if(i!=n1){ //&&& (Norme(Diff(position[i],position[n1]))<Rayon )
    {//+++++
2880 posp=Somme(position[i],Mscal(d2[i],0.5/Qprime)); //position de +
    Qprime du dipole en i
posm=Diff(position[i],Mscal(d2[i],0.5/Qprime)); //position de -
    Qprime du dipole en i

//CALCUL DE "E"
Econv[i]=E[i];//-----pour vérifier la convergence de E...
2885 Etmp=E[i];
E[i]=Mscal(Somme(El(q,position[n1],posp),El(q,position[n1],posm))
    ,0.5);
// E[i]=E0[i];
//contribution des dipôles de l'acène

2890 for (k=0;k<N;k++)
if(i!=k){ //&&& (Norme(Diff(position[k],position[n1]))<Rayon )
    {//+++++

poskap=Somme(position[k],Mscal(d2[k],0.5/Qprime)); //position de
la charge +Qprime du dipole k
poskam=Diff(position[k],Mscal(d2[k],0.5/Qprime)); //position de
la charge -Qprime du dipole k
2895 //On ajoute les champs créés
E[i]=Diff(E[i],Mscal(El(Qprime,poskam,posm),0.5*C));
// par -q' en posm 1
E[i]=Somme(E[i],Mscal(El(Qprime,poskap,posp),0.5*C));
2900 // par +q' en posp 2
E[i]=Diff(E[i],Mscal(El(Qprime,poskam,posp),0.5*C));
// par -q' en posp 3
E[i]=Somme(E[i],Mscal(El(Qprime,poskam,posm),0.5*C));
// par +q' en posm 4
2905 }// 1+4champ créé par dipôle k en posm et 2+3 champ créé par
    dipôle k en posp
//1+3 champ créé par -q'sur le dipôle i et 2+4 par +q' sur le
dipôle i
//1+2+3+4 grosso modo champ créé par dipôle k sur le dipôle i

//D=Diff(position[i],position[k]);
2910 // E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Mscal(d2[k],
    Normal(D))),d2[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
//
}

```

```

//contribution à E[i] des dipôles dans le diélectrique
if(diel==1)
2915 for (k=0;k<Nd;k++){
D=Diff(posm,positiond[k]);
E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[k],Normal(D)
)),dd[k]),0.5/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
//0.5 vient du fait que on sépare posm et posp
D=Diff(posp,positiond[k])
; //*****
2920 E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(dd[k],Normal(D)
)),dd[k]),0.5/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
//0.5 vient du fait que on sépare posm et posp
//
D=Diff(position[i],positiond[k])
; //*****
//
E[i]=Somme(E[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D)
,3*Pscal(d2d[k],Normal(D))),d2d[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D)
),3)));
2925 }

// on « ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour E
E[i].x=Omega*E[i].x+(1-Omega)*Etmp.x;
E[i].y=Omega*E[i].y+(1-Omega)*Etmp.y;
2930 E[i].z=Omega*E[i].z+(1-Omega)*Etmp.z;
}
for (i=0;i<N;i++)
if(i!=n1){ // && (Norme(Diff(position[i],position[n1])<Rayon ))
{ //*****
2935 // on déduit d2[i] de E[i]
dtmp=d2[i];
Mt=MT(Lambda[i],Mu[i],Nu[i]);
d2[i]=ProdMV(Transpose(Mt),E[i]); //on change E[i] de base
D.x=Signe(d2[i].x)*MU.x/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.x*d2[i].x),2));
2940 D.y=Signe(d2[i].y)*MU.y/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.y*d2[i].y),2));
D.z=Signe(d2[i].z)*MU.z/sqrt(1+pow(epsilon/(2*MU.z*d2[i].z),2));
//
D.x=Signe(d2[i].x)*MU.x/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.x*d2[i].x)
,2)); //1 remplacé par c
///
D.y=Signe(d2[i].y)*MU.y/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.y*d2[i].y)
,2));
//
D.z=Signe(d2[i].z)*MU.z/sqrt(c+pow(epsilon/(2*MU.z*d2[i].z)
,2));
2945 //D.x=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d2[i].x*MU.x,2)*c))/(4*c
*d2[i].x);
//D.y=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d2[i].y*MU.y,2)*c))/(4*c
*d2[i].y);
//D.z=(-epsilon+sqrt(pow(epsilon,2)+pow(4*d2[i].z*MU.z,2)*c))/(4*c
*d2[i].z);
d2[i]=ProdMV(Mt,D);
2950 // on « ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour d
d2[i].x=omegad*d2[i].x+(1-omegad)*dtmp.x;
d2[i].y=omegad*d2[i].y+(1-omegad)*dtmp.y;
d2[i].z=omegad*d2[i].z+(1-omegad)*dtmp.z;
}
//Calcul de Ed et dd dans le diélectrique
if(diel==1){
for(i=0;i<Nd;i++){
2955 Etmp=Ed[i];
Ed[i]=E0d[i];
for(k=0;k<N;k++){
D=Diff(positiond[i],position[k]);
Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d2[k],Normal(
D))),d2[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
2965 }
for(k=0;k<Nd;k++){
if(k!=i){
D=Diff(positiond[i],positiond[k]);
Ed[i]=Somme(Ed[i],Mscal(Diff(Mscal(Normal(D),3*Pscal(d2d[k],Normal
(D))),d2d[k]),1/QPiEpsilon0/pow(Norme(D),3)));
2970 }
Ed[i].x=Omegad*Ed[i].x+(1-Omegad)*Etmp.x;
Ed[i].y=Omegad*Ed[i].y+(1-Omegad)*Etmp.y;
Ed[i].z=Omegad*Ed[i].z+(1-Omegad)*Etmp.z;
2975 }
}
for(i=0;i<Nd;i++){
// on déduit dd[i] de Ed[i]
2980 dtmp=d2d[i];
d2d[i]=Mscal(Ed[i],ALPHA);
// on « ralentitg la convergence pour l'obtenir...pour dd
d2d[i].x=omegad*d2[i].x+(1-omegad)*dtmp.x;
2985 d2d[i].y=omegad*d2[i].y+(1-omegad)*dtmp.y;
d2d[i].z=omegad*d2[i].z+(1-omegad)*dtmp.z;
}
}
Energie=0;
for (i=0;i<N;i++)
Energie+=Pscal(d2[i],E0[i]);
if(diel==1)
for(i=0;i<Nd;i++)
Energie+=Pscal(d2d[i],E0d[i]);
2995
Energie*=-0.5;
//printf("%e",Energie/e); //*****
// printf(" ");
3000
DeltaE=0;

```

```

for(i=0;i<N;i++)
DeltaE+=sqrt(pow((Econv[i].x-E[i].x),2)+pow((Econv[i].y-E[i].y),2)
+pow((Econv[i].z-E[i].z),2));
DeltaE/=N;
3005 niter+=1;

//      printf("%e",DeltaE);
//      printf("\n");

3010 //      DeltaE=Energie-energie;
//      energie=Energie;
//      niter+=1;
}

3015 //Calcul de X
//*****

3020 for(i=0;i<N;i++){
v=d2[i];
d2[i].x=-Pscal(v,Lambda[i]/(2*MU.x);
d2[i].y=-Pscal(v,Mu[i]/(2*MU.y);
3025 d2[i].z=-Pscal(v,Nu[i]/(2*MU.z);
}
for(i=0;i<Nd;i++){
v=d2d[i];
d2d[i].x=-Pscal(v,Lambda[i]/(2*MU.x);
3030 d2d[i].y=-Pscal(v,Mu[i]/(2*MU.y);
d2d[i].z=-Pscal(v,Nu[i]/(2*MU.z);
}

//Calcul de So
3035 //*****

//&& i!=n0 && i!=n1
so=0;
for(i=0;i<N;i++)
3040 so+=pow(Norme(Diff(d[i],d2[i])),2);

if(diel==1)
for(i=0;i<Nd;i++)
so+=pow(Norme(Diff(dd[i],d2d[i])),2);
3045 so/=2;

//printf("d10\n");
//printf("%e",Norme(E0[10]));
3050 //      printf("\n");

//      printf("So/Ep\n");

```

```

//      printf("%e",so);
//      printf("\n");
3055 */
if(ES.x==0 || niter>=10000)
ES.y=0;
3060 else
ES.y=so;

return ES;
}

3065 //#####
//      Calcul #####
//#####

3070 void Calcul(int n, Vecteur sigmapos,Vecteur sigmang){

int N,i,j,k,l,nd,nn,ii;
Vecteur position[25000],positiond[25000],position0xyz;
3075 Vecteur Lambda[25000],Mu[25000],Nu[25000],tmp,posrel,Nul;
Vecteur ptmp[25000],Ltmp[25000],Mtmp[25000],Ntmp[25000];
Complexe ES;
//Quadr Cor[100];

N=n*n*n;
3080 //      nn=n/4;

//printf("%d",N);
//printf("\n");

3085 Nul.x=0;
Nul.y=0;
Nul.z=0;

3090 double D0,D1,norme;

//Position des molécules d'acène :
// on génère un tableau de vecteurs position[]
//*****

3095 //Il y a 2 molécules par maille, la première d'indice i (pair) à
//l'origine de la maille et la seconde en i+1 décalée de la
précédente de position0.

3100 position0xyz=XYZ(NC,position0abc);

for (i=0;i<N;i++){
position[2*i]=XYZ(NC,ABC(i,n));

```

```

3105   Lambda[2*i]=L1;
      Mu [2*i]=M1;
      Nu [2*i]=N1;
      position [2*i+1]=Somme (XYZ(NC,ABC(i,n)),position0xyz);
      Lambda [2*i+1]=L2;
      Mu [2*i+1]=M2;
3110   Nu [2*i+1]=N2;

}

3115 //Désordre de position uniforme sur x,y,z
//*****

/*   for (i=0;i<2*N;i++){
3120   position [i].x+=Gauss2(sigmapos.x);
      position [i].y+=Gauss2(sigmapos.y);
      position [i].z+=Gauss2(sigmapos.z);
}

*/

3125 //Désordre angulaire
//*****

LMN(2*N, sigmang, Lambda, Mu, Nu);
3130

n0=2*(n/2)*(n*n+n+1);
3135 n1=n0+1;
//      n1=n0; //ATTENTION TRUC POUR NE PAS TOUT MODIFIER CI-
      DESSOUS

ptmp [0]=position [n0];
3140 Ltmp [0]=Lambda [n0];
      Mtmp [0]=Mu [n0];
      Ntmp [0]=Nu [n0];

3145 //Position des charges
//      dim=2;
dim=1;

3150 for (i=0;i<2*N;i++){
      tmp=position [i];
      D0= Norme (Diff (tmp,ptmp [0]));//*****
      //      D0= Norme2 (Diff (tmp,ptmp [0]));//*****

```

```

3155   D1= Norme (Diff (tmp,ptmp [1]));//*****
      //      D1= Norme2 (Diff (tmp,ptmp [0]));
//*****ATTENTION TRUC POUR NE PAS TOUT MODIFIER CI-DESSOUS
      //      D1= Norme (Diff (tmp,ptmp [0]));
//*****ATTENTION TRUC POUR NE PAS TOUT MODIFIER CI-DESSOUS
3160

      if(((D0<Rayon && fabs (tmp.z)<Hauteur)|| (D1<Rayon && fabs (tmp.z)<
      Hauteur))&& i!=n0 && i!=n1){
          ptmp [dim]=tmp;
3165         Ltmp [dim]=Lambda [i];
          Mtmp [dim]=Mu [i];
          Ntmp [dim]=Nu [i];
          dim+=1;
          //      printf ("%e",D1);//*****
          //      printf ("\n");
3170     }

/*   tmp=position [2*i+1];
3175   D0= Norme2 (Diff (tmp,ptmp [0]));//*****
      D1= Norme2 (Diff (tmp,ptmp [1]));//*****

      if(((D0<Rayon && fabs (tmp.z)<Hauteur)|| (D1<Rayon && fabs (tmp
      .z)<Hauteur))&& 2*i+1!=n0 && 2*i+1!=n1){
          position [dim]=tmp;
3180         Ltmp [dim]=Lambda [2*i+1];
          Mtmp [dim]=Mu [2*i+1];
          Ntmp [dim]=Nu [2*i+1];
          dim+=1;
          }*/
}

3185 n0=0;
n1=1;

3190 printf ("%d",dim);//*****
//      printf ("\n");

//Position des molécules de diélectrique
//*****

3195 //on suppose que système cubique aligné avec la base choisie pour
      l'acène

//A FAIRE... on obtient un tableau de vecteurs Positiond de
      dimension dimd

3200 //      nd=int ((Rayon+Norme (Diff (position [n0],position [n1])))/ad+5);

/*   if (diel==1){

```



```

tmp.x=0;
tmp.y=0;
3205 tmp.z=-1;

nd=((Rayon+Norme(Diff(position[n0],position[n1])))/ad+5);
posrel.x=position[n0].x;
posrel.y=position[n0].y;
3210 posrel.z=XYZ(NC,Mscal(tmp,(n/2+0.5))).z;
dimd=0;

for(i=-nd;i<nd+1;i++)
for(j=-nd;j<nd+1;j++)
3215 for(k=-nd;k<1;k++){
tmp.x=i*ad+posrel.x;
tmp.y=j*bd+posrel.y;
tmp.z=k*cd+posrel.z;
D0= Norme2(Diff(tmp,position[n0]));
3220 D1= Norme2(Diff(tmp,position[n1]));
if((D0<Rayon && fabs(Diff(tmp,position[n0]).z)<Hauteur)|| (D1<
Rayon && fabs(Diff(tmp,position[n1]).z)<Hauteur)){
positiond[dimd]=tmp;
dimd+=1;
}
3225 }
}

printf("%d",dimd);
printf("\n");
3230 printf("\n");
*/
// printf("%e",position[n0].z);
// printf("\n");
// printf("\n");
3235

// ValeurP(dim,q,Ltmp,Mtmp,Ntmp,ptmp);

if(lin==1)
3240 ES=Eslin(Ltmp,Mtmp,Ntmp,ptmp,positiond);
else
ES=Es(Ltmp,Mtmp,Ntmp,ptmp,positiond);

3245

//ON RECOMMENCE AVEC LA POSITION 2 DANS LA MAILLE

/*
3250 n0=2*(n/2)*(n*n+n+1);
n1=n0; //ATTENTION TRUC POUR NE PAS TOUT MODIFIER CI-DESSOUS

```

```

ptmp[0]=position[n0];
3255 Ltmp[0]=Lambda[n0];
Mtmp[0]=Mu[n0];
Ntmp[0]=Nu[n0];

3260 //Position des charges

dim=1;

for (i=0;i<2*N;i++){
3265 tmp=position[i];
D0= Norme(Diff(tmp,ptmp[0]));
//ON PREND NORME ET PAS NORME2 : BOULE !!!
// D1= Norme2(Diff(tmp,ptmp[1]));//*****
D1= Norme(Diff(tmp,ptmp[0]));
3270 //*****ATTENTION TRUC POUR NE PAS TOUT MODIFIER CI-DESSOUS

if(((D0<Rayon && fabs(tmp.z)<Hauteur)|| (D1<Rayon && fabs(tmp.z)<
Hauteur))&& i!=n0 && i!=n1){
ptmp[dim]=tmp;
3275 Ltmp[dim]=Lambda[i];
Mtmp[dim]=Mu[i];
Ntmp[dim]=Nu[i];
dim+=1;
}
}
3280 n0=0;
// n1=1;

*/
3285

}

3290 //#####
//main #####
//#####

main (int argc,char *argv[]){
3295 Complexe ES;
Vecteur sigmang,sigmapos;
int i,n,k,ncalc,j,ll;
// FILE *energie,*so;
// char nomfichE0[]="Energie";
// char nomfichS0[]="So";
// char nomfichS []="So0";
3300 // char nomfichE []="Energie0";
// char Source []="0123456789abcdefgh";

```

```

3305 //   Quadr Cor[100];
//       MPI_Status status; /** MPI **/
//       MPI_Init (&argc, &argv); /** MPI **/
//       MPI_Comm_rank (MPI_COMM_WORLD, &me); /** MPI **/
//       MPI_Comm_size (MPI_COMM_WORLD, &nprocs); /** MPI **/
3310 //
//       init_sprng(me, SEED, SPRNG_DEFAULT);
//
//       srand48((long)time(NULL));
3315
//       ncalc=10000;
//       n=15; // DE LA FORME 4 nn+3
//       q=1*e;
//       qprime=1E8*e;
3320 //si qprime est infinie on se place dans l'approximation dipolaire
//       ..
//       ldipol=2E-10;
//
//       diel=0;
3325 // le calcul avec corrélations n'est pas valable dans
// l'état actuel avec diélectrique !!
// PAS DE DIELE=1 pour l'instant
//       lin=1;
3330 Rayon=30E-10; //LE RAYON DOIT CORRESPONDRE A N/4 MAILLES AU PLUS
//       Hauteur=100E-10;
//       //NORME POUR BOULE !! ON EVACUE HAUTEUR PAR GDE VALEUR
//       // EN HAUTEUR ON PEUT MONTER JUSQU'À 2* N/4
//
3335 sigmapos.x=0;
//       sigmapos.y=0;
//       sigmapos.z=0;
//
//       sigmang.x=0;
3340 sigmang.y=0;
//       sigmang.z=0;
//
//       if(lin==0){
//           Omega=0.6;//0.6;
3345 omega=0.4;//0.4;
//           Omegad=1;//0.4;
//           omegad=1;//0.0;
//       }
//       else{
3350 Omega=1; // pour Pc
//           omega=0.1; // pour Pc
//           Omegad=0.4 ;
//           omegad=0.0;
//       }
3355 //*****

```

```
for(k=1;k<ncalc;k++){
  ES=Calcul(n,sigmapos,sigmang);
3410  fprintf(energie,"%e",ES.x);
  fprintf(energie,"%s",",");
  fprintf(so,"%e",ES.y);
  fprintf(so,"%s",",");
}
3415 ES=Calcul(n,sigmapos,sigmang);
fprintf(energie,"%e",ES.x);
fprintf(so,"%e",ES.y);
fprintf(energie,"%s","}");
```

```
3420  fclose(energie);
  fprintf(so,"%s","}");
  fclose(so);
}
3425 */

//*****
//                               Fin                               **
//*****
```


Annexe E

Code Longueur de localisation

```

#define PI 3.14159265358979323846
#define QPiEpsilon0 1.11265E-10
#define e 1.60219E-19
#define SIMPLE_SPRNG /* simple interface
                    */
5
#include <stdio.h>
#include <math.h>
#include <stdlib.h>
10
#include <nag.h> //NAG
#include <nag_stdlib.h> //NAG
#include <nagg05.h> //NAG
15
#include "stddef.h" /** MPI **/
#include "ctype.h" /** MPI **/
#include "malloc.h" /** MPI + DYN **/
20 #include "errno.h" /** MPI **/
#include "mpi.h" /** MPI **/

#include <sprng.h>
25
//*****
//définition des types
30 typedef struct{
    int g,d,u,o;
}Quadruplet;

typedef struct{
35     double x,y;
}Complexe;

//*****
//Définition Des Variables Globales
40
//const int n=60;
//const int N=3600;

int me,nprocs;
45
//*****
// Uniforme genere une distribution uniforme de largeur #
// largeur centree sur 0 #
//*****
50
Complexe Uniforme(double largeur){

```

```

Complexe r;
// srand48((long)time(NULL));
// r.x=(drand48()-0.5)*largeur;
55 // r.y=(drand48()-0.5)*largeur;

r.x=(sprng()-0.5)*largeur;
r.y=(sprng()-0.5)*largeur;
60 return r;
}

//*****
// Gauss genere une distribution gaussienne de largeur largeur #
// centree sur 0 #
//*****
65
Complexe Gauss(double largeur){
    double phi,r;
70 Complexe g;

//srand48((long)time(NULL));
phi=2*PI*drand48();
r=-log(1-drand48());
75
g.x=largeur*sqrt(2*r)*cos(phi);
g.y=largeur*sqrt(2*r)*sin(phi);

return g;
80 }

//*****
// Gauss2 aussi une distribution gaussienne de largeur largeur #
// centree sur 0 #
//*****
85
double Gauss2(double largeur){
    double phi,r;
    Complexe g;

90 // srand48((long)time(NULL));
phi=2*PI*drand48();
r=-log(1-drand48());

g.x=largeur*sqrt(2*r)*cos(phi);
95 g.y=largeur*sqrt(2*r)*sin(phi);

return g.x;
}

//*****
100 // Minimum #
//*****

long Minimum(int N,double d[]){

```

```

    long min;
105 double *b;
    int i;
    min=1000000000;

    for(i=0;i<2*N;i++){
110     modf(log(fabs(d[i])),b);
        if(*b>0){
            if(*b<min)
                {min=*b;}
        }
115     }
    if(min==1000000000){
//si min vaut encore un milliard ici c'est que tout les coeff sont
    inf a exp(1)
        min=0;
    }
120 return min;
}

//#####
125 // Minimum2 #
//#####

long Minimum2(int N,double d[][]){
    long min;
130 double *b;
    int i,j;
    min=1000000000;

    for(j=0;j<2*N;j++){
135     for(i=0;i<2*N;i++){
        modf(log(fabs(d[i][j])),b);
        if(*b>0){
            if(*b<min)
                {min=*b;}
140         }
    }
}

    if(min==1000000000){
145 //si min vaut encore un milliard ici c'est que tout les coeff sont
    inf a exp(1)
        min=0;
    }
    return min;
}
150
//#####
// Maximum #
//#####

```

```

155 double Maximum(int N, double d[]){
    double max,b;
    int i;
    max=0;

160     for(i=0;i<2*N;i++){
        b=fabs(d[i]);
        if(b>max)
            {max=b;}
    }
165     return max;
}
//#####
// Produit de 2 complexes #
170 //#####

Complexe Pc(Complexe c1, Complexe c2){
    Complexe p;
    p.x=c1.x*c2.x-c1.y*c2.y;
175     p.y=c1.x*c2.y+c1.y*c2.x;
    return p;
}

180 //#####
// Produit hilbertien de 2 complexes #
//#####

Complexe Ph(Complexe c1, Complexe c2){
185     Complexe p;
    p.x=c1.x*c2.x+c1.y*c2.y;
    p.y=-c1.x*c2.y+c1.y*c2.x;
    return p;
}
190
//#####
// Produit d'un complexe et d'un réel #
//#####

195 Complexe Pr(double r, Complexe c){
    Complexe p;
    p.x=r*c.x;
    p.y=r*c.y;
    return p;
200 }

//#####
// Somme de 2 complexes #
205 //#####

```

```

Complexe Sc(Complexe c1, Complexe c2){
  Complexe p;
  p.x=c1.x+c2.x;
  p.y=c1.y+c2.y;
210 return p;
}

215 //#####
// Différence de 2 complexes #
//#####

Complexe Dc(Complexe c1, Complexe c2){
220 Complexe p;
  p.x=c1.x-c2.x;
  p.y=c1.y-c2.y;
  return p;
}
225 //#####
// Calcul de la longueur de localisation avec desordre diagonal ##
//#####

230 // M est la longueur du systeme
// ie le nombre de multiplication a effectuer a 2 ou 3 pres

// N est la largeur du systeme
// ie la taille de la matrice de transfert ou plutot 1/2
235 double Diagonal(int N,int M, double E, double Sigma){
  Complexe m[2*N][2*N],p[2*N][2*N];
  double lambda[2*N];
  int i,j,k,l,Ltour,Ntour,h;
  long D,d;
  Complexe g,pscal;
  double norme;

  Ltour=10;
  Ntour=M/Ltour;

  for(i=0;i<2*N;i++)
    lambda[i]=0;

250 //Initialisation de la matrice m
  for(i=0;i<2*N;i++)
    for(j=0;j<2*N;j++){
      m[i][j].x=drand48();
//il reste à trouver la bonne initialisation...
255 //m[i][j].y=drand48();
      m[i][j].y=0;
    }
}

```

```

//orthonormalisation
260 for(k=0;k<2*N;k++){
  norme=0;
  for(j=0;j<k;j++){
    pscal.x=0;
    pscal.y=0;
265 for (h=0;h<2*N;h++)
      pscal=Sc(pscal,Ph(m[h][k],m[h][j]));
//calcul du produit scalaire de Vk avec Vj
  for (h=0;h<2*N;h++)
    m[h][k]=Dc(m[h][k],Pc(pscal,m[h][j]));
270 // normalisation
  }
  for (h=0;h<2*N;h++)
    norme+=m[h][k].x*m[h][k].x+m[h][k].y*m[h][k].y;
  norme=sqrt(norme);
275 for(h=0;h<2*N;h++)
    m[h][k]=Pr(1/norme,m[h][k]);
}

//Evolution de la matrice
280 //je fais 2 pas de calculs par boucle pour optimiser
//utilisation de la variable aleatoire...
for(i=1;i<Ntour;i++){
  for (l=0;l<Ltour/2;l++){
285 //g=Gauss(Sigma);
    g=Uniforme(Sigma);//*****
    for (k=0;k<2*N;k++){
      p[0][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-g.x),m[0][k]),m[1][k]),m[N-1][k]),m[N][k]
        k));
      p[N-1][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-g.y),m[N-1][k]),m[N-2][k]),m[0][k])
        ,m[2*N-1][k]);
290
      for (j=N;j<2*N;j++){
        p[j][k]=m[j-N][k];
      }
    }
295 //je divise la boucle for en deux pour coller a
//Gauss qui me donne 2 nombres aleatoires
    for(j=1;j<N/2;j++){
      //g=Gauss(Sigma);
      g=Uniforme(Sigma);
300 for (k=0;k<2*N;k++){
        p[2*j-1][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-g.x),m[2*j-1][k]),m[2*j-2][k]),
          m[2*j][k]),m[2*j-1+N][k]);
        p[2*j][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-g.y),m[2*j][k]),m[2*j-1][k]),m[2*
          j+1][k]),m[2*j+N][k]);
      }
    }
305
}

```



```

//neme boucle que ci-dessus mais p est a la place de m et vice
versa.
//g=Gauss(Sigma);
g=Uniforme(Sigma);
310 for (k=0;k<2*N;k++){
    m[0][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-g.x),p[0][k]),p[1][k]),p[N-1][k]),p[N
    ][k]);
    m[N-1][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-g.y),p[N-1][k]),p[N-2][k]),p[0][k]
    ),p[2*N-1][k]);

    for (j=N;j<2*N;j++){
315     m[j][k]=p[j-N][k];
    }
}
//je divise la boucle for en deux pour coller a
//Gauss qui me donne 2 nombres aleatoires
320 for(j=1;j<(N)/2;j++){
    //g=Gauss(Sigma);
    g=Uniforme(Sigma);
    for (k=0;k<2*N;k++){
        m[2*j-1][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-g.x),p[2*j-1][k]),p[2*j-2][k]),
        p[2*j][k]),p[2*j-1+N][k]);
325     m[2*j][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-g.y),p[2*j][k]),p[2*j-1][k]),p[2*
        j+1][k]),p[2*j+N][k]);
    }
}
}
//orthonormalisation de Schmidt
330 // for(k=0;k<N+1;k++){//*****
for(k=0;k<2*N;k++){
    norme=0;
    for(j=0;j<k;j++){
335     pscal.x=0;
     pscal.y=0;
     for (h=0;h<2*N;h++){
         pscal=Sc(pscal,Ph(m[h][k],m[h][j]));
         //calcul du produit scalaire de Vk avec Vj
         for (h=0;h<2*N;h++){
340             m[h][k]=Dc(m[h][k],Pc(pscal,m[h][j]));
         }
         // normalisation
     }
     for (h=0;h<2*N;h++){
345         norme+=m[h][k].x*m[h][k].x+m[h][k].y*m[h][k].y;
     }
     norme=sqrt(norme);
     for(h=0;h<2*N;h++){
         m[h][k]=Pr(1/norme,m[h][k]);
         lambda[k]+=log(norme);
350     }
}
for(j=0;j<2*N;j++){//*****
    //
    for(j=0;j<N+1;j++){//*****
        lambda[j]=(Ltour*Ntour)/fabs(lambda[j]);
355     }
    return Maximum(N,lambda);
}
}
360 //*****
// Calcul de la longueur de localisation avec desordre correle ##
//*****
365 double Correle(int N, int M,double E, double Sigma, double deltabar)
{
    Complexe m[2*N][2*N],p[2*N][2*N];
    double delta[N],delta0[N],deltap[N],deltam[N],lambda[2*N];
    int i,j,k,l,Ltour,Ntour,h;
    Complexe g,pscal;
370     double norme;
    long d,D;

    d=0;
    D=0;
375     Ltour=10;//Inutile dans ce cas si ortho dans la boucle...
    //NE DOIT PAS ETRE INF A DEUX!!!
    Ntour=M/Ltour;

    //Initialisation de deltam qui joue ici le role de delta[1][i]
380     for(k=0;k<N/2;k++){
        g=Gauss(Sigma);
        deltam[2*k]=g.x;
        deltam[2*k+1]=g.y;
    }
385     //Initialisation de delta0 ==delta[0][i]
    for(k=0;k<N/2;k++){
        g=Gauss(Sigma);
        delta0[2*k]=g.x;
390     delta0[2*k+1]=g.y;
    }

    //Initialisation de delta qui va servir ici de delta[2][i]
    //pour etre directement pret pour le pas suivant
395     //Normalement pour le premier pas c'est delta + qui aurait
    //du prendre ces valeurs
    for(k=0;k<N/2;k++){
        g=Gauss(Sigma);
        delta[2*k]=g.x;
400     delta[2*k+1]=g.y;
    }

    //Initialisation de lambda

```

```

405   for(i=0;i<2*N;i++)
       lambda[i]=0;

//Initialisation de la matrice m
for(i=0;i<2*N;i++){
410   for(j=0;j<2*N;j++){
       m[i][j].x=drand48();
       //m[i][j].x=0;
       m[i][j].y=drand48();
       //      m[i][j].y=0;
   }
415 //orthonormalisation
for(k=0;k<2*N;k++){
   norme=0;
   for(j=0;j<k;j++){
420     pscal.x=0;
     pscal.y=0;
     for (h=0;h<2*N;h++){
         pscal=Sc(pscal,Ph(m[h][k],m[h][j]));
         //calcul du produit scalaire de Vk avec Vj HILBERTIEN!!
425         //      pscal+=m[h][k]*m[h][j];
         //calcul du produit scalaire de Vk avec Vj
         for (h=0;h<2*N;h++){
             m[h][k]=Dc(m[h][k],Pc(pscal,m[h][j])); //
             normalisation
430             //m[h][k]-=pscal*m[h][j]; // normalisation
         }
         for (h=0;h<2*N;h++){
             norme+=Ph(m[h][k],m[h][k]).x;
             //norme+=m[h][k]*m[h][k];
435         norme=sqrt(norme);
         for(h=0;h<2*N;h++){
             m[h][k]=Pr(1/norme,m[h][k]);
             //m[h][k]/=norme;
440     }

//Evolution de la matrice : on veut alors obtenir XN-1 (on part de
//il faut alors faire N-3 multiplications

//je fais 2 pas de calculs par boucle pour optimiser utilisation
//de la
445 //variable aleatoire...
for(i=1;i<Ntour;i++){

   for (l=0;l<Ltour/2;l++){
       //Initialisation de deltap
450       for(k=0;k<N/2;k++){
           g=Gauss(Sigma);
           deltap[2*k]=g.x;

```

```

       deltap[2*k+1]=g.y;
   }
455   for (k=0;k<2*N;k++){
       p[0][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-delta[0])*exp((deltap[0]+delta[0])/
deltabar),m[0][k]),Pr(exp((deltap[0]-delta[1])/deltabar
),m[1][k])),Pr(exp((deltap[0]-delta[N-1])/deltabar),m[N-1][k]
))),Pr(exp((deltap[0]-deltam[0])/deltabar),m[N][k]
)));

       p[N-1][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-delta[N-1])*exp((deltap[N-1]+delta[N-1])/deltabar),m[N-1][k]),Pr(exp((deltap[N-1]-delta[N-2])/deltabar),m[N-2][k])),Pr(exp((deltap[N-1]-delta[0])/deltabar),m[0][k])),Pr(exp((deltap[N-1]-deltam[N-1])/deltabar),m[2*N-1][k]));

460       for(j=1;j<(N-1);j++){
           p[j][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-delta[j])*exp((deltap[j]+delta[j])/
deltabar),m[j][k]),Pr(exp((deltap[j]-delta[j-1])/
deltabar),m[j-1][k])),Pr(exp((deltap[j]-delta[j+1])/
deltabar),m[j+1][k])),Pr(exp((deltap[j]-deltam[j])/
deltabar),m[j+N][k]));
       }
       for (j=N;j<2*N;j++){
465         p[j][k]=m[j-N][k];
       }
   }

for(k=0;k<N;k++){
470   deltam[k]=delta[k];
   delta[k]=deltap[k];
}

/*
475 //orthonormalisation de Schmidt
for(k=0;k<2*N;k++){
   norme=0;
   for(j=0;j<k;j++){
480     pscal.x=0;
     pscal.y=0;
     //      pscal=0;
     for (h=0;h<2*N;h++){
         pscal=Sc(pscal,Ph(p[h][k],p[h][j]));
         //calcul du produit scalaire de Vk avec Vj HILBERTIEN!!
485         //      pscal+=m[h][k]*m[h][j];
         //calcul du produit scalaire de Vk avec Vj
         for (h=0;h<2*N;h++){
             p[h][k]=Dc(p[h][k],Pc(pscal,p[h][j])); //
             normalisation
490             //      m[h][k]-=pscal*m[h][j]; //
         }
       }

```

```

    for (h=0;h<2*N;h++)
        norme+=Ph(p[h][k],p[h][k]).x;
    //                               norme+=m[h][k]*m[h][k];

495     norme=sqrt(norme);
    for (h=0;h<2*N;h++)
        p[h][k]=Pr(1/norme,p[h][k]);
    //                               m[h][k]/=norme;
500     lambda[k]+=log(norme);
}

*/

//meme boucle que ci-dessus mais p est a la place de m et vice
//versa.
505     for (k=0;k<N/2;k++){
        g=Gauss(Sigma);
        deltap[2*k]=g.x;
        deltap[2*k+1]=g.y;
    }
510     for (k=0;k<2*N;k++){
        m[0][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-delta[0])*exp((deltap[0]+delta[0])/
            deltabar),p[0][k]),Pr(exp((deltap[0]-delta[1])/deltabar
            ),p[1][k])),Pr(exp((deltap[0]-delta[N-1])/deltabar),p[N-1][k]
            )),Pr(exp((deltap[0]-deltam[0])/deltabar),p[N][k]
            )));

        m[N-1][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-delta[N-1])*exp((deltap[N-1]+delta[
            N-1])/deltabar),p[N-1][k]),Pr(exp((deltap[N-1]-delta[N
            -2])/deltabar),p[N-2][k])),Pr(exp((deltap[N-1]-delta
            [0])/deltabar),p[0][k])),Pr(exp((deltap[N-1]-deltam[N
            -1])/deltabar),p[2*N-1][k]));

515         for (j=1;j<(N-1);j++){
            m[j][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-delta[j])*exp((deltap[j]+delta[j])/
                deltabar),p[j][k]),Pr(exp((deltap[j]-delta[j-1])/
                deltabar),p[j-1][k])),Pr(exp((deltap[j]-delta[j+1])/
                deltabar),p[j+1][k])),Pr(exp((deltap[j]-deltam[j])/
                deltabar),p[j+N][k]));
        }

        for (j=N;j<2*N;j++){
520             m[j][k]=p[j-N][k];
        }
    }

525     for (k=0;k<N;k++){
        deltam[k]=delta[k];
        delta[k]=deltap[k];
    }
}

```

```

530     //orthonormalisation de Schmidt
    for (k=0;k<2*N;k++){//*****
        norme=0;
        for (j=0;j<k;j++){
            pscal.x=0;
535             pscal.y=0;
            //pscal=0;
            for (h=0;h<2*N;h++)
                pscal=Sc(pscal,Ph(m[h][k],m[h][j]));
        //calcul du produit scalaire de Vk avec Vj HILBERTIEN!!
540         //pscal+=m[h][k]*m[h][j];
        //calcul du produit scalaire de Vk avec Vj
            for (h=0;h<2*N;h++)
                m[h][k]=Dc(m[h][k],Pc(pscal,m[h][j]));// normalisation
            //m[h][k]-=pscal*m[h][j]; // normalisation
545         }
        for (h=0;h<2*N;h++)
            norme+=Ph(m[h][k],m[h][k]).x;
        //                               norme+=m[h][k]*m[h][k];
        norme=sqrt(norme);
550         for (h=0;h<2*N;h++)
            m[h][k]=Pr(1/norme,m[h][k]);
        //                               m[h][k]/=norme;

        lambda[k]+=log(norme);
555     }
}

    for (j=0;j<2*N;j++){//*****
        lambda[j]=(Ltour*Ntour)/fabs(lambda[j]);//*****
560     }

    return Maximum(N,lambda);
}
//*****
// Calcul de la long. de localisation avec desordre non diagonal #
565 //*****

double NDiagonal(int N, int M,double E, double Sigma, double
    deltabar){
    Complexe m[2*N][2*N],p[2*N][2*N];
    double delta[N],delta0[N],deltap[N],deltam[N],lambda[2*N];
570     int i,j,k,l,Ltour,Ntour,h;
    Complexe g,pscal;
    double norme;
    long d,D;

575     d=0;
    D=0;
    Ltour=10;
    //Inutile dans ce cas si ortho dans la boucle...NE DOIT PAS ETRE INF
    A DEUX!!!
    Ntour=M/Ltour;

```

```

580 //Initialisation de deltam qui joue ici le role de delta[1][i]
for(k=0;k<N/2;k++){
  g=Gauss(Sigma);
  deltam[2*k]=g.x;
585 deltam[2*k+1]=g.y;
}

//Initialisation de delta0 ==delta[0][i]
for(k=0;k<N/2;k++){
590 g=Gauss(Sigma);
  delta0[2*k]=g.x;
  delta0[2*k+1]=g.y;
}

595 //Initialisation de delta qui va servir ici de delta[2][i]
//pour etre directement pret pour le pas suivant
//Normalement pour le premier pas c'est delta + qui aurait
//du prendre ces valeurs
for(k=0;k<N/2;k++){
600 g=Gauss(Sigma);
  delta[2*k]=g.x;
  delta[2*k+1]=g.y;
}

605 //Initialisation de lambda
for(i=0;i<2*N;i++)
  lambda[i]=0;

//Initialisation de la matrice m
610 for(i=0;i<2*N;i++)
  for(j=0;j<2*N;j++){
    m[i][j].x=drand48();
    //m[i][j].x=0;
615 m[i][j].y=drand48();
    // m[i][j].y=0;
  }

620 for(k=0;k<2*N;k++){ //orthonormalisation
  norme=0;
  for(j=0;j<k;j++){
    pscal.x=0;
    pscal.y=0;
625 for (h=0;h<2*N;h++)
      pscal=Sc(pscal,Ph(m[h][k],m[h][j]));
  //calcul du produit scalaire de Vk avec Vj HILBERTIEN!!
  // pscal+=m[h][k]*m[h][j];
  //calcul du produit scalaire de Vk avec Vj
630 for (h=0;h<2*N;h++)
    m[h][k]=Dc(m[h][k],Pc(pscal,m[h][j]));// normalisation

    //m[h][k]==pscal*m[h][j]; // normalisation
  }
  for (h=0;h<2*N;h++)
    norme+=Ph(m[h][k],m[h][k]).x;
  //norme+=m[h][k]*m[h][k];

  norme=sqrt(norme);
640 for(h=0;h<2*N;h++)
    m[h][k]=Pr(1/norme,m[h][k]);
  //m[h][k]/=norme;
}

//Evolution de la matrice : on veut alors obtenir XN-1
645 //(on part de 0...) il faut alors faire N-3 multiplications

//je fais 2 pas de calculs par boucle pour optimiser
//utilisation de la variable aleatoire...
for(i=1;i<Ntour;i++){
650 for (l=0;l<Ltour/2;l++){
  //Initialisation de deltap
  for(k=0;k<N/2;k++){
    g=Gauss(Sigma);
655 deltap[2*k]=g.x;
    deltap[2*k+1]=g.y;
  }
  for (k=0;k<2*N;k++){
    p[0][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-0)*exp((deltap[0]+delta[0])/deltabar),
      m[0][k]),Pr(exp((deltap[0]-delta[1])/deltabar),m[1][k]
    )),Pr(exp((deltap[0]-delta[N-1])/deltabar),m[N-1][k]))
    ,Pr(exp((deltap[0]-deltam[0])/deltabar),m[N][k]));

660 p[N-1][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-0)*exp((deltap[N-1]+delta[N-1])/
  deltabar),m[N-1][k]),Pr(exp((deltap[N-1]-delta[N-2])/
  deltabar),m[N-2][k]),Pr(exp((deltap[N-1]-delta[0])/
  deltabar),m[0][k])),Pr(exp((deltap[N-1]-deltam[N-1])/
  deltabar),m[2*N-1][k]));

    for(j=1;j<(N-1);j++){
      p[j][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-0)*exp((deltap[j]+delta[j])/
        deltabar),m[j][k]),Pr(exp((deltap[j]-delta[j-1])/
        deltabar),m[j-1][k])),Pr(exp((deltap[j]-delta[j+1])/
        deltabar),m[j+1][k])),Pr(exp((deltap[j]-deltam[j])/
        deltabar),m[j+N][k]));
665 }
    for (j=N;j<2*N;j++){
      p[j][k]=m[j-N][k];
    }
  }
670 for(k=0;k<N;k++){
    deltam[k]=delta[k];
  }
}

```

```

    delta[k]=deltap[k];
}
675
/*
//orthonormalisation de Schmidt
for(k=0;k<2*N;k++){//*****
680
    norme=0;
    for(j=0;j<k;j++){
        pscal.x=0;
        pscal.y=0;
        //
        pscal=0;
685
        for(h=0;h<2*N;h++){
            pscal=Sc(pscal,Ph(p[h][k],p[h][j]));
            //calcul du produit scalaire de Vk avec Vj HILBERTIEN!!
            //pscal+=m[h][k]*m[h][j];
//calcul du produit scalaire de Vk avec Vj
690
            for(h=0;h<2*N;h++){
                p[h][k]=Dc(p[h][k],Pc(pscal,p[h][j]));// normalisation
                //m[h][k]-=pscal*m[h][j]; // normalisation
            }
            for(h=0;h<2*N;h++){
695
                norme+=Ph(p[h][k],p[h][k]).x;
                //norme+=m[h][k]*m[h][k];

                norme=sqrt(norme);
                for(h=0;h<2*N;h++){
700
                    p[h][k]=Pr(1/norme,p[h][k]);
                    //m[h][k]/=norme;
                    lambda[k]+=log(norme);
                }
            }
*/
705
//id que ci-dessus mais p a la place de m et vice-versa.
for(k=0;k<N/2;k++){
    g=Gauss(Sigma);
    deltap[2*k]=g.x;
710
    deltap[2*k+1]=g.y;
}
for(k=0;k<2*N;k++){
    m[0][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-0)*exp((deltap[0]+delta[0])/deltabar)
        ,p[0][k]),Pr(exp((deltap[0]-delta[1])/deltabar),p[1][k]
        ))),Pr(exp((deltap[0]-delta[N-1])/deltabar),p[N-1][k]))
        ,Pr(exp((deltap[0]-deltam[0])/deltabar),p[N][k]));
715
    m[N-1][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-0)*exp((deltap[N-1]+delta[N-1])/
        deltabar),p[N-1][k]),Pr(exp((deltap[N-1]-delta[N-2])/
        deltabar),p[N-2][k])),Pr(exp((deltap[N-1]-delta[0])/
        deltabar),p[0][k])),Pr(exp((deltap[N-1]-deltam[N-1])/
        deltabar),p[2*N-1][k]));

    for(j=1;j<(N-1);j++){

```

```

        m[j][k]=Dc(Dc(Dc(Pr((E-0)*exp((deltap[j]+delta[j])/
        deltabar),p[j][k]),Pr(exp((deltap[j]-delta[j-1])/
        deltabar),p[j-1][k])),Pr(exp((deltap[j]-delta[j+1])/
        deltabar),p[j+1][k])),Pr(exp((deltap[j]-deltam[j])/
        deltabar),p[j+N][k]));
    }
720
    for(j=N;j<2*N;j++){
        m[j][k]=p[j-N][k];
    }
}
725
for(k=0;k<N;k++){
    deltam[k]=delta[k];
    delta[k]=deltap[k];
}
730
//orthonormalisation de Schmidt
for(k=0;k<2*N;k++){//*****
    norme=0;
    for(j=0;j<k;j++){
735
        pscal.x=0;
        pscal.y=0;
        //
        pscal=0;
740
        for(h=0;h<2*N;h++){
            pscal=Sc(pscal,Ph(m[h][k],m[h][j]));
//calcul du produit scalaire de Vk avec Vj HILBERTIEN!!
            //pscal+=m[h][k]*m[h][j];
//calcul du produit scalaire de Vk avec Vj
745
            for(h=0;h<2*N;h++){
                m[h][k]=Dc(m[h][k],Pc(pscal,m[h][j]));// normalisation
                //m[h][k]-=pscal*m[h][j]; // normalisation
            }
            for(h=0;h<2*N;h++){
                norme+=Ph(m[h][k],m[h][k]).x;
750
                //norme+=m[h][k]*m[h][k];
                norme=sqrt(norme);
                for(h=0;h<2*N;h++){
                    m[h][k]=Pr(1/norme,m[h][k]);
                    //m[h][k]/=norme;
755
                    lambda[k]+=log(norme);
                }
            }
}
760
for(j=0;j<2*N;j++){//*****
    lambda[j]=(Ltour*Ntour)/fabs(lambda[j]);//*****
return Maximum(N,lambda);
}
765

```

```

//*****
770 // Procédure principale *
//*****

int main(int argc, char *argv[]){ /** MPI **/

775 int N,M,i,j,S,npas;
double Sigma,Delta,E;
double lambda;

780 /* float *int_mol_n[NPROC]; /\*** MPI + DYN ***\ */
/* double en_coh; */
/* int me, nprocs; /\*** MPI ***\ */
/* double en_coh_proc[NPROC]; /\*** MPI ***\ */
785 /* FILE *sortie1; */
MPI_Status status; /** MPI **/
MPI_Init (&argc, &argv); /** MPI **/
MPI_Comm_rank (MPI_COMM_WORLD, &me); /** MPI **/
MPI_Comm_size (MPI_COMM_WORLD, &nprocs); /** MPI **/

790 /* g05ccc_(); */
/* srand48((long)time(NULL)); */

795 /* E=3.8; */
M=500000;
Sigma=1;
Delta=6.4;
N=30;
800 lambda=0;

for(i=0;i<nprocs;i++)
if(me==i)
E=-6+0.2*i;

805 // printf("%e", Correle(N,M,E,Sigma,Delta));

/* lambda=Correle(N,M,E,Sigma,Delta); */
/* if(me==0){ */
810 /* printf("\n"); */
/* printf("Corrélé"); */
/* } */

815 /* lambda=Correle2(N,M,E,Sigma,Delta); */
/* if(me==0){ */
/* printf("\n"); */
/* printf("Corrélé2"); */
/* } */

820

lambda=NDiagonal(N,M,E,Sigma,Delta);
if(me==0){
825 printf("\n");
printf("NDiagonal");
}

if(me==0){
830 printf("\n");
printf(" NPas ");
printf("%i",M);
printf("\n");
835 printf(" LRuban ");
printf("%i",N);
printf("\n");
printf(" Sigma ");
printf("%e",Sigma);
printf("\n");
840 printf(" Delta ");
printf("%e",Delta);
printf("\n");
printf("\n");
845 printf(" NProcs ");
printf("%i",10);
printf("\n");
}
printf("\n");
printf(" Energie ");
850 printf("%e",E);
printf("\n");
printf(" Longueur ");
printf("%e",lambda);
printf("\n");
855 printf("\n");

MPI_Finalize ();
return (0);
}

```

Bibliographie

- P. W. ANDERSON
▷ *Phys. Rev.* **109** 1958, 1492
- N. W. ASHCROFT et N. D. MERMIN
▷ *Physique des solides*. EDP sciences, 2002
- VIANNEY BERNAU
▷ *Charge électrique dans un cristal moléculaire : effets de polarisation à la traversée d'un joint de grain*. Rapport de stage LOMM – EPFL, 2006
- R. W. I. DE BOER *et al.*
▷ Organic single-crystal field effect transistors. *Phys. Stat. Sol. a*, **201** 2004, 1302–1331
- MARTIN BRINKMANN *et al.*
▷ Orienting tetracene and pentacene thin films onto friction-transferred poly(tetrafluoroethylene) substrate. *J. Phys. Chem. B*, **107** 2003, 10531–10539
- A. R. BROWN *et al.*
▷ *Synth. Met.* **88** 1997, n° 37
- M.-N. BUSSAC, J.-D. PICON et L. ZUPPIROLI
▷ The impact of molecular polarization on the electronic properties of molecular semiconductors. *Europhysics Letters* **66** 2004, n° 3
- R. B. CAMPBELL et J. M. ROBERTSON
▷ *Acta crystallographica*, **15** 1962, 289
- R. E. CAMPBELL, J. M. ROBERTSON et J. TROTTER
▷ The crystal and molecular structure of pentacene. *Acta crystallographica*, **14** 1961, 705
▷ The crystal and molecular structure of tetracene. *Acta crystallographica*, **14** 1961, 697
- V. ČAPĚK
▷ *Czech J. Phys.* **B28** 1978, 773
- Y. C. CHENG *et al.*
▷ Three-dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene single crystals : a theoretical investigation. *J. Chem. Phys.* **118** 2003, n° 8
- R. COELHOOM *et al.*
▷ *Phys. Rev. B* **72** 2005, n° 155206
- CLAUDE COHEN-TANNOUDJI, BERNARD DIU et FRANCK LALOË
▷ Chap. 3 App. E In *Mécanique quantique*. **Vol. 1**, Hermann, 1997
- J. CORNIL, J. PH. CALBERT et J. L. BRÉDAS
▷ Electronic structure of the pentacene single crystal : relation to transport properties. *J. Am. Chem. Soc.* **123** 2001, 1250–1251

- VEACESLAV COROPCEANU *et al.*
▷ *Phys. Rev. Lett.* **89** 2002, n° 275503
- A. CRISANTI, G. PALADIN et A. VULPIANI
▷ *Products of random matrices in statistical physics*. Springer-Verlag, 1993
- D. W. CRUICKSHANK
▷ On the lattice vibrations of benzene, naphthalene and anthracene. *Review of modern physics* **30** 1958, n° 1
- JEAN DALIBARD
▷ *Cohérence quantique et dissipation*. 2004, Magistère de physique – Paris
- MAREN DARAKTCHIEV *et al.*
▷ Ultrathin organic transistors on oxide surfaces. *New Journal of Physics* **7** 2005, n° 133
- PAUL DRUDE
▷ Optische Eigenschaften und Elektronentheorie. *Ann. der Phys.* **319** 1904, 936–961
- I. EISENSTEIN et R. W. MUNN
▷ Polarization energy of a localized charge in a molecular crystal. V. Effect of vacancies. *Chemical Physics*, **77** 1983, 47–61
- DAVID EMIN
▷ Properties of amorphous semiconductors. P. G. Le Comber and J. Mort, Academic Press, 1973, 291–293
- R. G. ENDRES *et al.*
▷ Structural and electronic properties of pentacene molecule and molecular pentacene solid. *arXiv.org cond-mat* 2002, n° 0211420
- RICHARD P. FEYNMAN
▷ Chap. 31 In *Le cours de physique de Feynman*. Vol. **2**, Traitant surtout de la mécanique, du rayonnement et de la chaleur. Paris, Interéditions, 1990, 66
- L. GIUGGIOLI, JOHN D. ANDERSEN et V.M. KENKRE
▷ Mobility theory of intermediate-bandwidth carriers in organic crystals : scattering by acoustic and optical phonons. *Physical Review B* **67** 2003, n° 045110
- P. GOSAR et SANG-IL CHOI
▷ *Physical Review*, **150** 1966, 529
- D. A. GREENWOOD
▷ *Proc. Phys. Soc. Lond.* **71** 1958, 585
- NADINE E. GRUHN *et al.*
▷ *J. Am. Chem. Soc.* **124** 2002, 7918
- K. HANNEWALD et P. A. BOBBERT
▷ Anisotropy effects in phonon-assisted charge-carrier transport in organic molecular crystals. *Phys. Rev. B* **69** 2004, n° 075212
- K. HANNEWALD *et al.*
▷ Theory of polaron bandwidth narrowing in organic molecular crystals. *Phys. Rev. B* **69** 2004, n° 075211
- T. HOLSTEIN
▷ Studies of polaron motion. *Annals of physics*, **8** 1959, 325–342
- H. HOULI *et al.*
▷ Polarization effects in the channel of an organic field-effect transistor. *J. Appl. Phys* **100** 2006, n° 023702

HOCINE HOUILI

- ▷ *Approches numériques du transport de charges dans les semi-conducteurs organiques*. Thèse de doctorat EPFL, 2006

K. HUMMER et C. AMBROSH-DRAXL

- ▷ Electronic properties of oligoacenes from first principles. *Phys. Rev. B* **72** 2005, n° 205205

N. KARL *et al.*

- ▷ Fast electronic transport in organic molecular solids? *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** 1999, n° 4

NORBERT KARL

- ▷ Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synthetic Metals*, **133-134** 2003, 649

J. I. KATZ *et al.*

- ▷ On the excess electron and hole band structures and carrier mobility in naphthalene, anthracene and several polyphenyls. *J. Chem. Phys.*, **39** 1963, 1683

V. M. KENKRE

- ▷ *Phys. Lett. A*, **305** 2002, 447

Idem et al.

- ▷ Unified theory of the mobilities of photoinjected electrons in naphthalene. *Phys. Rev. Lett.* **62** 1989, n° 10

N. KIROVA et M.-N. BUSSAC

- ▷ *Phys. Rev. B* **68** 2003, n° 235312

BERNHARD KRAMER et ANGUS MACKINNON

- ▷ Localization : theory and experiment. *Rep. Prog. Phys.* **56** 1993, 1469–1564

R. KUBO

- ▷ *J. Phys. Soc. Jap.* **12** 1975, 570

ANGUS MACKINNON et BERNHARD KRAMER

- ▷ One-parameter scaling of localization length and conductance in disordered systems. *Phys. Rev. Lett.* **47** 1981, n° 21, 1546

RUDOLPH A. MARCUS

- ▷ Electron transfer reactions in chemistry : theory and experiment. *Rev. of Mod. Phys.* **65** 1993, n° 3

MARTA MAS-TORRENT *et al.*

- ▷ *J. Am. Chem. Soc.* **126** 2004, 8546

CHRISTINE C. MATTHEUS *et al.*

- ▷ Identification of polymorphs of pentacene. *Synthetic Metals*, **138** 2003, 475–481

N. F. MOTT

- ▷ *Adv. Phys.* **16** 1967, 49

ADRIAN VON MÜHLENEN *et al.*

- ▷ unpublished 2006.

I. NATKANIEC *et al.*

- ▷ Phonon dispersion in d₈-naphthalene crystal at 6K. *J. Phys. C : Sol. St. Phys.*, **13** 1980, 4265

S. F. NELSON *et al.*

- ▷ Temperature-independent transport in high-mobility pentacene transistors. *Appl. Phys. Lett.* **15** 1998, 1854–1856

V. I. OSELEDEC

- ▷ *Trans. Moscow Math. Soc.* **19** 1968, 197–231

- P. E. PARRIS, V. M. KENKRE et D. H. DUNLAP
▷ Nature of charge carriers in disordered molecular solids : are polarons compatible with observations? *Phys. Rev. Lett.* **87** 2001, n° 12
- HORACIO M. PASTAWSKI, L. E. F. FOA TORRES et ERNESTO MEDINA
▷ *Chem. Phys.* **281** 2002, 268–271
▷ *Chem. Phys.* **281** 2002, 257
- J. L. PICHARD et G. ANDRÉ
▷ *Europhys. Lett.* **2** 1986, n° 477
- M. POPE et C. E. SWENBERG
▷ *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford science publication, 1999
- NOËLLE POTTIER
▷ Chap. 21 In *Physique statistique hors d'équilibre : équation de Boltzmann, réponse linéaire*. 2000, Cours de DEA de physique des solides – Paris
- J. M. ROBERTSON
▷ *Proc. R. Soc. A*, **142** 1933, 659
- J. SAK et B. KRAMER
▷ Transmission of particules through a random one-dimensional potential. *Phys. Rev. B* **24** 1981, n° 4
- E. A. SILINSH et V. ČAPEK
▷ *Organic molecular crystals, their electronic states*. Springer-Verlag, 1980
▷ *Organic molecular crystals : interaction, localization and transport phenomena*. American Institute of Physics, 1994
- DEMETRIO A. DA SILVA FILHO, EUNG-GUN KIM et JEAN-LUC BRÉDAS
▷ *Advanced Materials*, **17** 2005, 1072
- A. F. STASSEN *et al.*
▷ Influence of the gate dielectric on the mobility of rubrene single-crystal field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **85** 2004, n° 17
- D. J. THOULESS
▷ Electrons in disordered systems and the theory of localization. *Physics Reports*, **13** 1974, 93–142
- M. L. TIAGO, J. E. NOTHRUP et S. G. LOUIE
▷ Ab initio calculation of the electronic and optical properties of solid pentacene. *Phys. Rev. B* **67** 2003, n° 115212
- ALESSANDRO TROISI et GIORGIO ORLANDI
▷ Band structure of the four pentacene polymorphs and effect on the hole mobility at low temperature. *J. Phys. Chem. B*, **109** 2005, 1849
▷ *Phys. Rev. Lett.* **96** 2006, n° 086601
▷ *J. Phys. Chem. A*, **110** 2006, 4065
- E. V. TSIPER et Z. G. SOOS
▷ Electronic polarization in pentacene crystals and thin films. *arXiv.org cond-mat* 2003, n° 0303556
- M. UNGE et S. STAFSTRÖM
▷ *Synthetic Metals*, **139** 2003, 239–244
- J. VERES *et al.*
▷ *Adv. Mat.* **13** 2003, 199

M. C. J. M. VISSENBERG et M. MATTERS

- ▷ Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Phys. Rev. B*, **57** 1998, n° 20, 12964

W. WARTA et N. KARL

- ▷ *Phys. Rev. B*, **32** 1985, 1172

G. A. DE WIJS *et al.*

- ▷ Anisotropy of the mobility of pentacene from frustration. *arXiv.org cond-mat* 2003, n° 0301078

J. ZAK

- ▷ Dynamics of electrons in solids in external fields. *Physical Review* **168** 1968, n° 3

LIBERO ZUPPIROLI et JEAN-DAVID PICON

- ▷ *Mécanique quantique pour ingénieurs*. oct 2006, Cours de l'EPFL

Curriculum vitæ

Jean-David Picon
Le clos Chautemps
F-74520 Valleiry

Nationalités espagnole et française

Né le 28 janvier 1976 à Saint Julien en Genevois (Haute-Savoie – France)

- | | |
|-------------|---|
| 1994 | Baccalauréat C
Lycée madame de Staël (S ^t Julien en Genevois) |
| 1994 – 1997 | Mathématiques Supérieures et Mathématiques Spéciales
Lycée Claude L. Berthollet (Annecy) |
| 1997 – 2000 | Cycle ingénieur polytechnicien
École polytechnique (Paris) |
| 1997 – 1998 | Service national
Base pétrolière interarmées (Chalon-sur-Saône) |
| 2000 | Stage de fin d'études sous la direction de Gilbert Grynberg
Laboratoire Kastler-Brossel
École normale supérieure (Paris) |
| 2000–2001 | 3 ^e année en sciences des matériaux
École polytechnique fédérale de Lausanne |
| 2001-2002 | Étudiant boursier
Laboratoire d'optoélectronique des matériaux moléculaires
École polytechnique fédérale de Lausanne |
| 2002-2006 | Travail de doctorat sous la direction de Libero Zuppiroli
Assistanat
– Cours d'introduction à la science des matériaux
– Cours de mécanique quantique pour ingénieurs
Laboratoire d'optoélectronique des matériaux moléculaires
École polytechnique fédérale de Lausanne |

