

Synthèse, caractérisation et étude théorique par la méthode DFT des propriétés structurales et électroniques du copolymère à base du PVK et PEDOT

(Synthesis, characterisation and theoretical study by DFT calculations of the structural and electronic properties of the copolymer based on PVK and PEDOT)

Z. El Malki ^{a,b}, M. Bouachrine ^{b,c*}, M. Hamidi ^{b,d}, L. Bejjit ^a, M. Haddad ^a

^a Laboratoire LASMAR (URAC 11), Faculté des Sciences, Université Moulay Ismaïl Meknès, Morocco

^b URMM/UCTA, FST Errachidia, Université Moulay Ismaïl, Meknès, Morocco

^c EMIM, Faculté Polydisciplinaire de Taza, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Taza, Morocco

^d Faculté Polydisciplinaire d'Errachidia, Université Moulay Ismaïl, Meknès, Morocco

Received in 19 Oct 2010, Revised 15 Nov 2010, Accepted 20 Nov 2010.

*Auteur correspondant: Lrmm_fste@yahoo.fr

Abstract

In this work, we present the study of the copolymer (PVK-PEDOT) which concerns the combination of the poly (N-vinylcarbazole) (PVK) properties and those of the poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). We describe the protocol of the synthesis, the characterization and the electronic and vibrational properties of the resulting copolymer. In addition, we studied the structural and optoelectronic properties of the model oligomer (Cbz-Edot)₃ based on carbazole (Cbz) and ethylenedioxythiophene (Edot), using Density Functional Theory (DFT) with B3LYP/6-311G(d,p) calculations. The results obtained were compared with the experimental data.

Keywords: Copolymer; PVK; PEDOT; DFT; Optoelectronic properties; UV-Visible.

Résumé

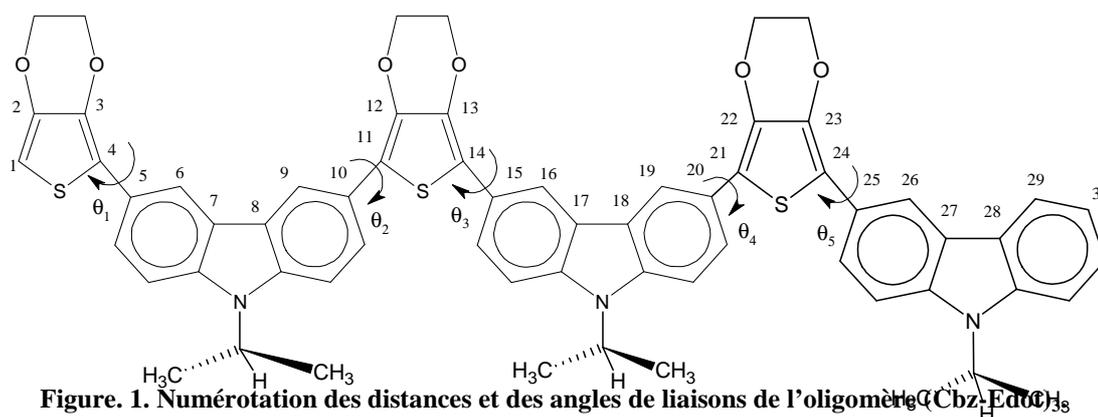
Nous présentons dans ce travail l'étude du copolymère (PVK-PEDOT), qui combine à la fois les propriétés du poly (N-vinylcarbazole) (PVK) et ceux du poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Nous décrivons dans cette étude le protocole de la synthèse, la caractérisation et les propriétés électroniques et vibrationnelles du copolymère résultant. Ensuite nous utilisons la Théorie Fonctionnelle de Densité (DFT) pour étudier les propriétés structurales et optoélectroniques d'un oligomère modèle (Cbz-Edot)₃ à base du carbazole (Cbz) et d'éthylènedioxythiophène (Edot). Les études théoriques sont réalisées par la méthode B3LYP/6-311G(d,p). Les résultats obtenus seront comparés aux données expérimentales.

Mots clés : Copolymère; PVK; PEDOT; DFT; propriétés optoélectroniques; UV-Visible.

1. Introduction

Les propriétés de conduction des polymères ont été mises en évidence par H. Shirakawa et al. [1], prix Nobel de chimie 2000. Récemment, la plupart des travaux de recherches sont concentrés sur le développement des nouveaux polymères conjugués conducteurs. Grâce à leurs propriétés spécifiques, ces composés sont des matériaux prometteurs pour la technologie des dispositifs électroniques [2]. Les poly (N-vinylcarbazole)s (PVK) [3,4] sont largement étudiés grâce à leurs propriétés caractéristiques (photoluminescence, photoconductivité et propriété de transport des trous). Des nouvelles conceptions à base du PVK ou du carbazole et d'autres unités conjuguées ont été réalisées et étudiées par Li. Yang et al. [5,6]. D'autres part, le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), associée à la fois une conductivité élevée, un gap faible et une stabilité exceptionnelle [7]. Cette famille des matériaux peut être préparée par la polymérisation chimique ou électrochimique du monomère 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT) [8,9]. Ces polymères suscitent depuis quelques années un intérêt croissant.

Dans ce travail, nous présentons l'étude expérimentale et théorique du copolymère (PVK-PEDOT) qui combine à la fois, les propriétés du PVK et ceux du PEDOT. Nous décrivons d'une part, le protocole de la synthèse chimique et l'étude des propriétés électroniques et vibrationnelles en utilisant les méthodes spectroscopiques : Infrarouge et UV-Visible. D'autre part, nous utilisons la Théorie Fonctionnelle de Densité pour étudier les propriétés structurales et optoélectroniques d'oligomère modèle (Cbz-Edot)₃ (Figure. 1). Les études théoriques sont réalisées par la méthode B3LYP/6-311G(d,p) [10-12]. Les résultats obtenus seront comparés aux données expérimentales.



2. Préparation du copolymère (PVK-PEDOT)

Le copolymère (PVK-PEDOT) a été préparé par oxydation chimique (Figure. 2). La méthode adoptée est de mélanger des quantités équimolaires du PVK et d'EDOT dans une solution pré-préparée de FeCl₃ dans le CHCl₃. Le mélange est chauffé à reflux pendant 3h. Une masse solide séparée a été séchée. Le copolymère a été extrait au moyen du méthanol et d'acétone successivement, la masse solide du copolymère a été récupérée et a été séchée sous vide à 50°C.

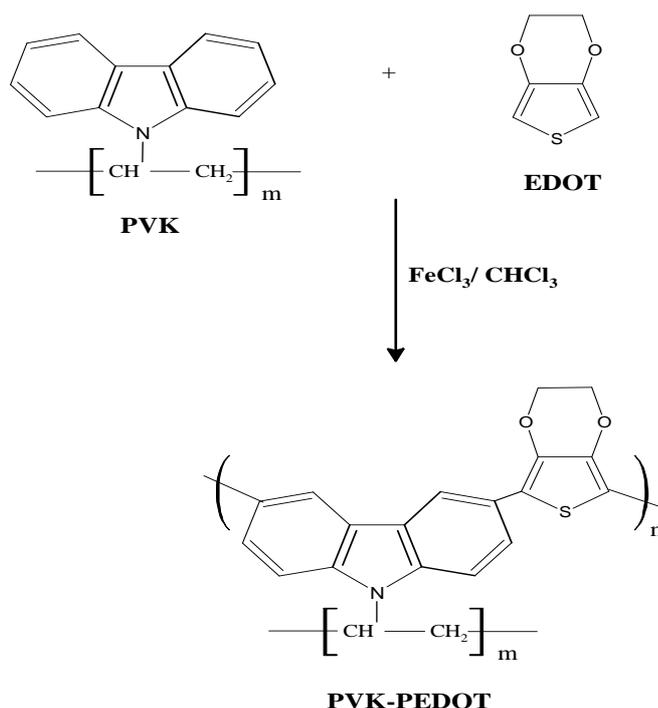


Figure 2. Synthèse par polymérisation chimique du (PVK-PEDOT).

3.1. Résultats expérimentaux

3.1.1. Propriétés vibrationnelles (Infrarouge (IR)) du copolymère.

Les principales bandes IR avec leurs attributions du copolymère préparé (PVK-PEDOT) sont rapportées dans le Tableau 1. Le PEDOT est essentiellement caractérisé par des bandes principales situées à (518 cm⁻¹, 840 cm⁻¹, 922 cm⁻¹, 1201 cm⁻¹), et les bandes principales du PVK sont situées à (744 cm⁻¹, 1088 cm⁻¹, 1123 cm⁻¹, 2853 cm⁻¹). Cependant, nous notons la présence aussi bien des bandes principales caractéristiques du PEDOT que celles du PVK dans le spectre vibrationnel du copolymère (PVK-PEDOT).

Tableau 1. Principales bandes IR expérimentales (en cm⁻¹) du PVK, PEDOT et (PVK-PEDOT) et leurs attributions.

PVK		PEDOT		PVK-PEDOT		Attributions
Freq (cm ⁻¹)	I	Freq (cm ⁻¹)	I	Freq (cm ⁻¹)	I	
526	f	518	f	522	f	Cisaillement et balancement des groupements de CH ₃
744	tF	-	-	744	f	Balancement et rotation des cycles de méthylènes dans le polyvinyle
-	-	840	m	844	f	Déformation hors du plan des C-H des cycles thiophènes
-	-	922	m	932	m	Cisaillement aromatique hors du plan et rotation de C-H
1088	F	-	-	1075	tF	Etirement C-O
1123	m	-	-	1192	F	Elongation C-N du carbazole
-	-	1201	F	-	-	Etirement S-O
1322	m	-	-	1356	tF	Cisaillement C-H du groupe de Vinyle
1624	m	-	-	1622	f	Elongation symétrique C=C et étirement de cycle de thiophène
2853	tf	-	-	2880	tf	Elongation aromatique C-N du cycle carbazole

I : Intensité, f : faible, tf : très faible, F : Fort, tF : très Fort et m : moyen.

3.1.2. Propriétés électroniques UV-Visible.

Le spectre d'absorption du copolymère (PVK-PEDOT), mesuré à température ambiante à l'état solide, est présenté sur la Figure. 3. Le copolymère synthétisé absorbe d'une part dans la région visible où nous avons localisé une large bande centrée à 620 nm due à la présence du motif PEDOT dans notre copolymère [13], d'autre part, nous avons détecté dans la région UV une bande centrée à 363.8 nm correspondante à la transition $\pi-\pi^*$ et due à la présence du PVK dans le matériau préparé [14].

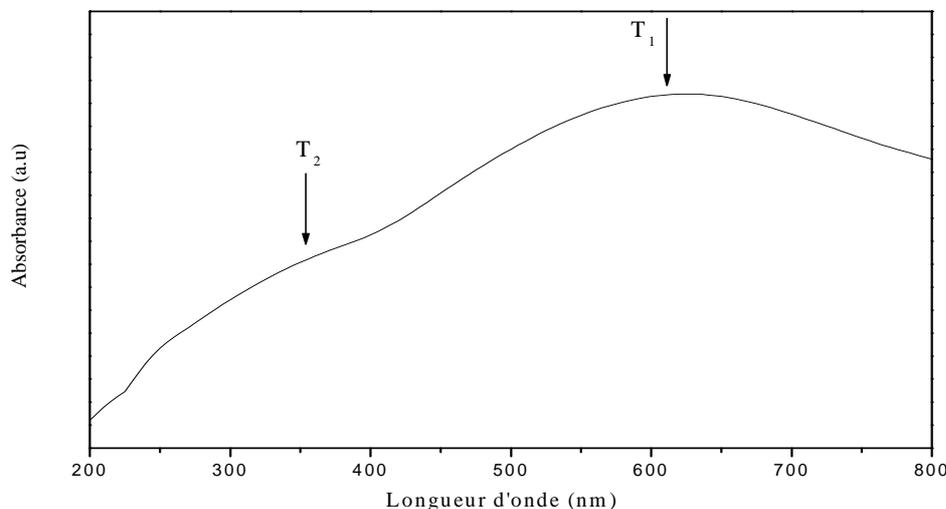


Figure. 3. Spectre UV-Visible du (PVK-PEDOT).

3.2. Résultats théoriques

3.2.1. Paramètres géométriques

Le processus d'optimisation (la condition d'énergie minimale globale des matériaux est réalisée) a été appliqué en utilisant la méthode de calcul B3LYP/6-311G(d,p). Les caractéristiques géométriques de la structure optimisée (distances inter-cycliques d_i et angles de torsions θ_i) du modèle choisi sont rassemblées dans le Tableau 2. Le calcul théorique montre que les angles de torsion sont respectivement 26.2° pour θ_1 , 24.6° pour θ_2 , 23.4° pour θ_3 , 24.1° pour θ_4 et 22.5° pour θ_5 . Les distances inter-cycliques sont évaluées à 1.463\AA . En effet l'angle de torsion constitue un compromis entre l'effet de la conjugaison et la répulsion stérique entre les atomes d'hydrogènes qui favorise la structure non planaire. L'analyse de ces résultats montre que la conformation syn-gauche est la structure la plus stable.

Tableau 2. Paramètres structuraux (longueurs de liaisons (en \AA) et angles de torsion (en degré) du modèle (Cbz-Edot)₃ par la méthode B3LYP/6-311G(d,p).

Paramètres géométriques		
C ₄ C ₅	d_1	1.465\AA
	θ_1	26.2°
C ₁₀ C ₁₁	d_2	1.463\AA
	θ_2	24.6°
C ₁₄ C ₁₅	d_3	1.463\AA
	θ_3	23.4°
C ₂₀ C ₂₁	d_4	1.463\AA
	θ_4	24.1°
C ₂₄ C ₂₅	d_5	1.463\AA
	θ_5	22.5°

3.2.2. Paramètres vibrationnels

Les fréquences infrarouges du modèle (Cbz-Edot)₃, sont également calculées en utilisant la méthode semi-empirique AM1 [15]. En comparant successivement les principales bandes expérimentales et théoriques, nous constatons une nette similarité avec des intensités plus ou moins fortes (Tableau 3). En examinant la structure du copolymère (Cbz-Edot)₃, des bandes principales sont détectées à environ 739 cm^{-1}

et elles sont attribuées au balancement et rotation du méthylène dans les groupes polyvinyliques, l'élongation des cycles du carbazole localisée à 1398 cm^{-1} est présente pour les deux spectres.

Tableau 3. Comparaison des principales bandes IR expérimentales du copolymère (PVK-PEDOT) et calculées par la méthode (B3LYP/6-311G(d,p)) d'oligomère modèle (Cbz-Edot)₃.

Freq. Exp (cm^{-1})	I	Freq. Calc. (cm^{-1})	I	Attributions
744	f	739	f	Balancement et rotation des cycles de méthylènes dans le polyvinyle
844	f	818	m	Déformation hors du plan des C-H des cycles thiophènes
932	m	885	f	Cisaillement aromatique hors du plan et rotation de C-H
1075	tF	1031	m	Etirement C-O
1192	F	1210	m	Elongation C-N du carbazole
1356	tF	1355	m	Cisaillement C-H du groupe de Vinyle
1393	tF	1398	m	Elongation des cycles du carbazole
1475	F	1494	m	Elongation des cycles de PVK
1622	f	1627	F	Etirement symétrique C=C et élongation des cycles de thiophène
2880	tf	-	-	Elongation aromatique C-N du cycle carbazole

I : Intensité, f : faible, tf : très faible, F : Fort, tF : très Fort et m : moyen.

3.2.3. Propriétés électroniques

Dans le Tableau 4, nous avons regroupé les valeurs des énergies des niveaux HOMO, LUMO et ΔE_g (différence entre HOMO et LUMO) d'oligomère (Cbz-Edot)₃. Nous avons également présenté dans le même tableau (pour des raisons de comparaison) l'énergie de gap déterminée par extrapolation du spectre d'absorption du copolymère (PVK-PEDOT). Il est à noter que les résultats de calcul supposent que les molécules en question sont à l'état isolé et il a été montré que les gaps calculés sont plus élevés d'environ 0.20V que ceux de la phase condensée [16]. Après correction, la valeur de l'énergie de gap du modèle (Cbz-Edot)₃ obtenue par la méthode B3LYP/6-311G(d,p) à l'état oxydé est en accord avec la valeur expérimentale du copolymère (PVK-PEDOT).

Tableau 4. Valeurs calculées des énergies HOMO, LUMO, ΔE_g (LUMO-HOMO) (eV), longueur d'onde d'absorption λ_{max} (nm) et force d'oscillation (O.S) d'oligomère modèle (Cbz-Edot)₃, aussi bien que le gap E_g (eV) et le maximum d'absorption λ_{max} (nm) expérimentaux du copolymère (PVK-PEDOT) non dopé et dopé.

Composé (Cbz-Edot) ₃	Valeurs calculées					Résultats expérimentaux	
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE_g (eV)	UV λ_{max} (nm)	O.S	UV λ_{max} (nm)	E_g (eV)
Neutre	-4.65	-1.15	3.50	414.03	1.646	-	-
Dopé	-6.72	-3.90	2.82	-	-	620	2.45

4. Conclusion

Dans ce travail, nous avons préparé un copolymère conjugué organique (PVK-PEDOT) à partir des motifs PVK et EDOT. Les propriétés vibrationnelles et les transitions électroniques du copolymère ont été déterminées et elles confirment bien la structure du nouveau copolymère (PVK-PEDOT). Un modèle structural du copolymère a été élaboré et a permis de déterminer les propriétés géométriques du composé ayant un lien avec la conjugaison. La méthode B3LYP avec la base 6-311G(d,p) ont été choisies pour étudier le comportement structural et électronique du copolymère (PVK-PEDOT). Les fréquences infrarouges théoriques du modèle (Cbz-Edot)₃ concordent bien avec celles obtenues expérimentalement pour le copolymère préparé. La valeur de l'énergie de gap du copolymère (PVK-PEDOT) mesurée de façon empirique et déterminée à partir du spectre d'absorption, concorde aussi avec celle du modèle (Cbz-

Edot)₃ obtenue par la méthode DFT. Ce modèle reflète donc les propriétés du copolymère. Ces résultats nous ont conduits à suggérer ce composé pour des applications en électronique organique.

Références

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977) 578.
- [2] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, second ed., Marcel Dekker, New York, (1998).
- [3] G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, J.F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* 35 (2002) 2122.
- [4] F. Garnier, G. Horowitz, X.Peng, D. Fichou, *Adv.Mater.* 2 (1990) 562.
- [5] Li.Yang, Ji.-Kang. Feng, Ai-Min. Ren, Jia-Zhong.Sun, *Polymer* 47 (2006) 1397.
- [6] H. Zgou, M. Hamidi, M. Bouachrine, *Journal of Molecular Structure THEOCHEM* 814 (2007) 25.
- [7] M. Ben Khalifa, D. Vaufrey, A. Bouazizi, J. Tardy, H. Maaref, *Materials Science and Engineering., C* 21 (2002) 277.
- [8] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik , R. Reynolds, *Adv.Mater.*,12 (2000) 481.
- [9] J.H. Burroughes, D.D.C. Bardley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Holms, *Nature.*, 347 (1990) 539.
- [10] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [11] A.D. McLean, G.S. Chandler, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 5639.
- [12] A.J.H. Wachters, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1033.
- [13] C. Zanardi, F. Terzi, L. Pigani, A. Heras, A. Colina, J. Lopez-Palacios, R. Seeber, *Electrochimica Acta.*, 53 (2008) 3916.
- [14] Hui-Xia Wu, Xue-Qiong Qiu, Rui-Fang Cai, Shi-Xiong Qian. *Applied Surface Science.*, 253 (2007) 5122.
- [15] H.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Steward. *J Am Chem Soc.*, 107 (1985) 3902.
- [16] U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, R.A. Poirier, *Synth. Met.* 96 (1998) 177.

(2010) <http://www.jmaterenvirosci.com>