



Université Sidi Mohammed Ben Abdellah
Faculté des Sciences Dhar El Mahraz- Fès
Centre d'Etudes Doctorales
"Sciences et Technologies"

**Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et
Développement Durable (RNE2D)**

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie-physique Appliquée

**Laboratoire : Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de Modélisation
et d'Environnement (LIMME)**

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

F I T R I A s m a e

**Nouveaux matériaux organiques π -conjugués à base de
Thiazolothiazole pour des applications
en photovoltaïque.**

Soutenue le 20/04/2019 devant le jury composé de :

Pr. Mohammed MCHARFI	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès	Président
Pr. Tahar LAKHLIFI	Faculté des Sciences Moulay Ismaïl - Meknès	Rapporteur
Pr. Amina AMINE	Faculté des Sciences Moulay Ismaïl - Meknès	Rapporteur
Pr. Hassan RABAA	Faculté des Sciences - Kénitra	Rapporteur
Pr. Izeddine ZORKANI	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès	Examineur
Pr. Mohammed BOUACHRINE	Ecole Supérieur de Technologie - Meknès	Co-directeur de thèse
Pr. Mohammed BENZAKOUR	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux, de Modélisation et d'Environnement LIMME, Équipe de Chimie Informatique et de Modélisation ECIM, Département de chimie, Faculté des Sciences Dhar El Mahraz FSDM à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdallah USMBA en collaboration avec le Laboratoire LASMAR, Ecole supérieure de technologie de Meknès.

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements les plus vifs à mon directeur de thèse Mr. **Mohammed BENZAKOUR** Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès et mon co-directeur Mr. **Mohammed BOUACHRINE** Professeur à l'Ecole supérieure de technologie, Meknès et directeur-adjoint de cette école, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire, pour leur rigueur scientifique, leur gentillesse et leur disponibilité. Leurs compétences et leur efficacité ont fortement contribué à la réalisation de ce travail. J'ai été particulièrement sensible à la confiance qu'ils m'ont témoignée. Les tâches qu'ils m'ont confiées m'ont permis d'acquérir une expérience très enrichissante.

Je remercie sincèrement **Mr. Mohammed MCHARFI**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès pour avoir accepté de présider le jury de thèse et d'examiner ce travail.

Je suis tout particulièrement sensible à l'honneur que m'ont fait Mme **Amina AMINE** et Mr. **Tahar LAKHLIFI**, Professeurs à la Faculté des Sciences de Meknès, et Mr. **Hassan RABAA**, Professeur à la Faculté des Sciences de Kénitra pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Mes plus vifs remerciements sont également adressés à Mr. **Izeddine ZORKANI**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Merci aussi au Professeur **Jean-Marc SOTIROPOULOS** de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France de l'aide précieuse qu'il m'a apportée.

Je remercie profondément mes parents, mon frère et mes sœurs pour le soutien assidu qu'ils m'ont procuré durant le doctorat.

Je remercie profondément mon mari et mes trois enfants pour l'intérêt qu'ils ont toujours eu pour mes travaux.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues du Laboratoire LIMME.

Enfin, je remercie tout qui ont participé de loin ou de près à la réussite de ce travail.

Table des matières

Production Scientifique	i
Résumé	v
Abstract	vi
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	ix
Introduction Générale	1
Chapitre I : Etat de l'Art des cellules solaires photovoltaïques	
1. Généralités	5
1.1. Contexte énergétique	5
1.2. Introduction historique	6
1.3. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire	7
1.4. L'effet photovoltaïque : de la lumière à l'électricité	9
1.5. Caractérisation des performances photovoltaïques	10
2. Différentes cellules photovoltaïques	13
2.1. 1ère génération	13
2.2. 2 ^{ème} génération	14
2.3. 3 ^{ème} génération	15
3. Cellules solaires à colorant - cellules de Grätzel	17
3.1. Concept	17
3.2. Principe de fonctionnement	18
3.3. Constituants des cellules solaires à colorants.....	20
3.4. Aspects cinétiques des DSSC.....	33
3.5. Avantages et inconvénients des cellules solaires à colorant	35
Chapitre II : Théorie des calculs DFT et TD-DFT	
1. Généralités	43
2. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	44
2.1. Description des systèmes à N –corps.....	44
2.2. Théories de base de la DFT	45
2.3. Equations de Kohn–Sham	47
2.4. Méthodes de la densité locale (LDA)	51
2.5. Méthodes du gradient généralisé (GGA)	52
3. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).....	61
3.1. Théorème de Runge-Gross	61
3.2. Formulation de Kohn-Sham dépendante du temps	62

3.3- Réponse linéaire	63
3.4. Approximation adiabatique	65
3.5. Aspects pratiques à l'application de la DFT et la TDDFT	66
4. Modèles de solvants	72

Chapitre III: Etude théorique de nouveaux colorants organiques à base de thiazolothiazole de structure D- π -A pour des applications en DSSC

1. Introduction	76
2. Méthodologie du travail.....	80
2.1. Contexte théorique.....	80
2.2. Méthodes de calcul.....	83
3. Résultats et discussion.....	84
3.1. Structures géométriques et design moléculaire.....	84
3.2. Transfert de charge intramoléculaire (TCI).....	86
3.3. Orbitales Moléculaires frontières.....	88
3.4. Propriétés optiques.....	89
3.5. Propriétés photovoltaïques	93
4. Conclusion	96
Références	97

Chapitre IV : Etudes DFT et TDDFT des colorants organiques dérivés de thiazolothiazole avec différents groupements donneurs utilisés dans les DSSC

1. Introduction	102
2. Méthodologie.....	104
2.1. Contexte théorique	104
2.2. Méthodes de calcul	105
3. Résultats et discussion	106
3.1. Géométries des structures optimisées et design moléculaire	106
3.2. Structure électronique	108
3.3. Analyse NBO	111
3.4. Propriétés optiques	112
3.5. Propriétés photovoltaïques	115
4. Conclusions	118
Références	119

Chapitre V : Étude théorique des principaux facteurs influençant l'efficacité des sensibilisateurs à base de thiazolothiazole pour les DSSC

1. Introduction	122
2. Méthodologie	124
3. Résultats et discussion	126
3.1. Propriétés géométriques	126
3.2. Propriétés électroniques.....	127
3.3. Spectre d'absorption	127
3.4. Analyse NBO	129
3.5. Caractéristiques des performances photovoltaïques	130
3.5.1. Facteurs influençant J_{sc}	130
3.5.2. Facteurs influençant V_{oc}	131
4. Conclusions	137
Références	138
Conclusion Générale	140
Annexes	
Annexe 1 : Etude théorique de nouveaux matériaux de structure D-π-D à base de thiazolothiazole et de thiophène candidats pour des applications en BHJ	
1. Généralités.	143
1.1. Mise en contexte	143
1.2. Cellules photovoltaïques organiques	144
1.3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique.....	145
2. Etude théorique de nouveaux matériaux à base de thiazolothiazole et thiophène candidats pour les cellules solaires organiques de type BHJ	146
2.1. Introduction	146
2.2. Méthodes de calcul	148
2.3. Résultats et discussions	149
2.3.1. Surface d'énergie potentielle (SEP)	149
2.3.2. Design moléculaire et géométries optimisées	150
2.3.2.1. Etat fondamental (S0)	151
2.3.2.2. Premier état excité (S1)	152
2.3.3. Orbitales moléculaires frontières HOMO–LUMO	152
2.3.4. Propriétés photovoltaïques	154
2.3.5. Propriétés optiques	157
2.3.5.1. Propriétés d'absorption	157
2.3.5.2. Propriétés d'émission	158

2.3.6. Dopage	161
2.3.6.1. Géométries optimisées des molécules chargées (polarons)	162
2.3.6.2. Potentiel d'ionisation et affinité électronique	163
2.3.7. Conclusions	164
Références	166

Annexe 2 : Publications liées aux travaux de cette thèse

Article 1 : *Theoretical investigation of new thiazolothiazole-based D- π -A organic dyes for efficient Dye-Sensitized Solar Cell*

Article 2 : *DFT and TDDFT studies of thiazolothiazole-based organic dyes with different electron donors for dye-sensitized solar cells*

Article 3 : *Theoretical studies of the master factors influencing the efficiency of thiazolothiazole-based organic sensitizers for DSSC*

Article 4 : *New materials based on thiazolothiazole and thiophene candidates for optoelectronic device applications: theoretical investigations*

Production Scientifique

Publications Internationales:

- 1- **Asmae Fitri**, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mouhcine Sfaira, Mohammed Hamidi, Mohammed Bouachrine, New materials based on thiazolothiazole and thiophene candidates for optoelectronic device applications: theoretical investigations, *Res. Chem. Interm*, 39 (2013) 2679–95. **(FI=0.96)**
- 2- **Asmae Fitri**, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Hamidi, Mohammed Bouachrine, Theoretical investigation of new thiazolothiazole-based D- π -A organic dyes for efficient Dye-Sensitized Solar Cell, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 124 (2014) 646–654. **(FI=2.38)**
- 3- **Asmae Fitri**, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Hamidi, Mohammed Bouachrine, Theoretical design of thiazolothiazole-based organic dyes with different electron donors for Dye-Sensitized Solar Cells, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 132 (2014) 232–238. **(FI=2.38)**
- 4- **Asmae Fitri**, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Hamidi, Mohammed Bouachrine, DFT & TD-DFT studies of thiazolothiazole-based organic dyes for DSSCs, *Mediterranean Journal of Chemistry*, short communication, *Med.J.Chem.*, 1(2014) 9-10. **(FI=1.452)**
- 5- **Asmae Fitri**, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Hamidi, Mohammed Bouachrine, Theoretical studies of the master factors influencing the efficiency of thiazolthiazole-based organic sensitizers for DSSC, *J.Mater. Environ. Sci.*, 7(3) (2016) 834-844. **(FI=1.07)**
- 6- M.Bourass, **A.Fitri**, A.Touimi Benjelloun, M.Benzakour, M.Mcharfi, M.Hamidi, F.Serein–Spirauc, T.Jarrossonc, J.P.Lère–Portec, J.M.Sotiropoulos, M.Bouachrine, DFT and TDDFT investigations of new thienopyrazine-based dyes for solar cells: Effects of electron donor groups, *Der Pharma Chemica*, 5 (2013) 144–53. **(FI=0.66)**
- 7- S.Boussaidi, Y.Alaoui, A.Eddiouane, **A.Fitri**, A.Touimi Benjelloun, H.Zgou, H.Chaib, M.Bouachrine, M.Hamidi and T.Ben Hadda, Theoretical study of the effect of substitution with alternating donor and acceptor groups on the optoelectronic and photovoltaic properties of some oligomers containing thiophene and phenylene, *Arabian Journal of Chemical and Environmental Research*, 3(1) (2016) 51-63.
- 8- S. El Khattabi, **A. Fitri**, A.T. Benjelloun, M. Benzakour¹, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, Theoretical investigation of electronic, optical and photovoltaic properties of alkylamine-based organic dyes as sensitizers for application in DSSCs, *J. Mater. Environ. Sci.*, 9(3) (2018) 841-853. **(FI=1.07)**
- 9- M. Hachi, S. El Khattabi, **A. Fitri**, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, DFT and TD-DFT studies of the π -bridge influence on the photovoltaic properties of dyes based on thieno[2,3b]indole, *J. Mater. Environ. Sci.*, 9(4) (2018) 1200-1211. **(FI=1.07)**

- 10- S. El Khattabi, **A. Fitri**, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi , M. Bouachrine, Theoretical study of the influence of the structure modification of organic dyes based on N,N-alkylamine on their efficiencies as DSSC sensitizers, *Journal of Molecular Modeling*, 25 (1) (2019). **(FI=1.35)**
- 11- R.El mouhi, S. El Khattabi, M.Hachi, **A. Fitri**, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi , M. Bouachrine, DFT and TD-DFT calculations on thieno[2,3-b]indole-based compounds for application in organic bulk heterojunction (BHJ) solar cells, *Research on Chemical Intermediates*, 45(3) (2019) 1327–1340 **(FI=1.674)**

Communications Orales

- 1- **Asmae FITRI**, Etude théorique de nouveaux matériaux organiques à base de thiazolothiazole D- π -A pour les cellules solaires organiques, journée des doctorants, 27 Juin 2013, Université Sidi Mohamed Ben Abdallah, FSDM Fès, Maroc.
- 2- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine , Theoretical investigation of new materials Candidates for optoelectronic device applications, 8^{èmes} Journées d'optique et du traitement de l'information, 08 -09 Avril 2013, Université My Ismail, Meknès-Maroc.
- 3- M.Hachi, **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, S.El khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, Modélisation de nouveaux matériaux organiques à base de thieno [2,3-b] indole pour des applications en optoélectronique et en photovoltaïque, 3ème Colloque International sur la Modélisation et Analyse en Mécanique Energétique, CIMAME'2016, 28-29 Avril 2016, FPT, Taza.
- 4- R.El mouhi, **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, S.El khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, New low band-gap conjugated organic materials based on indole for photovoltaic applications: Theoretical study, Journée de Recherche Inter-Laboratoire, 3 Mai 2017, ENSA, Fès.
- 5- M.Hachi, **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, S.El khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, Propriétés physicochimiques de molécules organiques π -conjuguées à base de thieno[2,3-b]indole utilisées dans les cellules sensibilisées à colorant de type DSSC, Colloque International des Jeunes Chercheur, CIJC2017, 18 -19 Décembre 2017, Tétouan.
- 6- A.Slimi, **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, S.El khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, Propriétés optoélectroniques des matériaux organiques à base de triphénylamine pour des applications en cellules solaires sensibilisées à colorants : Etude DFT et TD-DFT, Colloque International des Jeunes Chercheur, CIJC2017, 18-19 Décembre 2017, Tétouan.
- 7- A.Slimi, **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, S.El khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, Propriétés physicochimiques de molécules organiques π -conjuguées à base de triphénylamine utilisés dans les cellules solaires de type DSSC, Journée de Recherche Inter-Laboratoire, 22 Décembre 2017, ENSA, Fès.

Communications Affichées

- 1- A.Chiki, A. Touimi Benjelloun, S.ElKhattabi, **A. Fitri**, M.Bourass, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, DFT study of organic molecule of type D- π -A based on Triphenylamine used in DSSC, 3^{ème} rencontre nationale des jeunes chercheurs en sciences de l'ingénierie, RNJC2017, 29-30 Novembre 2017, FST, Fès.
- 2- A.Chiki, A. Touimi Benjelloun, S.ElKhattabi, **A. Fitri**, M.Bourass, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, DFT study of organic molecule of type D- π -A based on Triphenylamine used in DSSC, TRAMECH IX, 22-25 Novembre 2017, FSDM, Fès.
- 3- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, Nouveaux matériaux moléculaires à base de Thiazolothiazole pour les cellules solaires organiques, 1^{ère} édition du forum des doctorants du pôle de recherche : Energie et Développement Durable, PRE, 29 Décembre 2015, EST Fès, Maroc.
- 4- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, Influence of different electron donors in thiazolothiazole-based dyes on conversion efficiency of DSSCs : Theoretical investigation, Workshop sur les Matériaux, Modélisation & Applications, WMMA2015, 9 Décembre 2015, Taza, Maroc.
- 5- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, Theoretical Study of Thiazolothiazole-based Dyes Adsorbed on TiO₂ for Dye-Sensitized Solar Cells, 4^{ème} Edition des Journées Internationales Jeunes chercheurs, JIJC4, 19-20 Novembre 2015, El Jadida, Maroc.
- 6- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, Theroetical Investigation of new Thiazolothiazole derivatives organic molecules, Outils d'innovation pour la valorisation des systèmes hétérocycliques et des plantes médicinales et aromatiques, 5-6 Juin 2015, FSDM, Fès.
- 7- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, DFT & TD-DFT Studies of thiazolothiazole-based organic dyes for DSSCs, 4th International Summer School of Quantum Electronic Calculations, CAPZEO2014, 9-12 Juin 2014, Rabat, Maroc.
- 8- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, Theoretical design of thiazolothiazole-based organic dyes with different electron donors for dye-sensitized solar cells, 6ème conference francophone sur les spectroscopies d'électrons ELSPEC204, 19-22 Mai 2014, FSDM Fès, Maroc.
- 9- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, Theoretical investigation of new thiazolothiazole derivatives organic photosensitizers for solar cells, First international workshop on advanced materials and energy application, 7-8 Mai 2014, Meknès, Maroc.
- 10- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, Theoretical investigation of new materials based on thiazolothiazole for DSSC: electron donors effets, International school and workshop on photovoltaics, concentrated solar power, storage and grid integration, 7-11 Avril 2014, EuroSunmed Project Mascir Rabat , Maroc.

- 11- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine , Photovoltaïque organique au service de l'environnement, 1^{ère} Journée au laboratoire de sensibilisation à l'environnement et à la sécurité (SESL1), 10 Janvier 2014, FSDM Fès, Maroc.
- 12- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, Theoretical investigation of new materials based on thiazolothiazole, 2^{ème} école de traitements de surfaces et environnement *ECOTSE 2013* sous le thème « Anticorrosion : Applications industrielles et modélisation », 13-14 Décembre 2013, FSDM Fès, Maroc.
- 13- **Asmae Fitri**, Cellules photovoltaïques organiques, Doctoriales 2013, 13-15 Février 2013, Cité d'innovation, Fès.
- 14- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M.Sfaira, M. Hamidi and M.Bouachrine, New molecular materials based on heterocyclic π -conjugated segments: Design and modeling Case of the thiazolothiazole and its derivatives, 4th Formation & Workshops on computer-aided drug design, 3rd-7th December 2012, Faculty of pharmacy, UiTM Puncak Alam, Malaysia.
- 15- **A. Fitri**, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi and M.Bouachrine, DFT Study of new molecular materials based on heterocyclic π -conjugated segments: case of the thiazolothiazole and its derivatives, Journées de Modélisation Quantique: Structure et Réactivité Moléculaires *JMQ2012*, 13-14 Novembre 2012, FSDM Fès, Maroc

Résumé

Les cellules solaires sensibilisées par des colorants (DSSC) font actuellement un objet assez répandu dans le domaine photovoltaïque en vue de leur viabilité économique. Toutefois, en dépit des études réalisées dans ce domaine, les rendements de photoconversion obtenus avec ce type de cellules n'ont toujours pas dépassé 12%.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse s'inscrivent dans une optique d'optimisation des cellules solaires à colorants. Pour y parvenir, une approche théorique a été adoptée. Par des calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et de sa variante dépendante du temps TDDFT, une nouvelle famille de colorants, caractérisée par la présence d'un groupement Thiazolothiazole, a été étudiée afin d'en choisir les membres les plus aptes à générer un photocourant, tout en déterminant les différentes propriétés optiques, électroniques et photovoltaïques.

Les résultats obtenus montrent que tous les colorants étudiés peuvent être utilisés comme sensibilisateurs potentiels pour les cellules solaires nanocristallines de TiO_2 et que les modèles adoptés donnent des approches raisonnables. Des déterminations expérimentales restent sujets de recherche ultérieur pour confirmer ces prédictions théoriques.

Mots-clés : *DSSC ; dérivés de thiazolothiazole ; DFT ; TD-DFT ; photovoltaïque, Colorants sensibilisateurs.*

Abstract

Dye sensitized solar cells (DSSC) present actually a rather widespread object in photovoltaic field for their economic viability. Despite the many studies in this area, the photoconversion's efficiencies have not yet exceed 12% with this type of cells.

The work done during this thesis is part of an optimization approach to dye solar cells.

To achieve this goal, a theoretical approach was adopted. Based on the Density Functional Theory (DFT) and its time-dependent variant TDDFT, a new family of dyes, based on the Thiazolothiazole group, was studied in order to choose the most able members to generate a photocurrent by determining the different optical, electronic and photovoltaic properties.

The results obtained show that all the dyes studied can be used as potential sensitizers for nanocrystalline TiO₂ solar cells and that the adopted models give reasonable approaches. Experimental determinations remain a subject of further research to confirm these theoretical predictions.

Keywords: *DSSC; thiazolothiazole derivatives; DFT; TD-DFT; photovoltaic, dye sensitized*

Liste des figures

- Figure I.1 :** Représentation graphique des spectres AM_0 et $AM_{1.5}$
- Figure I.2 :** Schéma des bandes de valence et de conduction pour un métal et d'un semi-conducteur
- Figure I.3 :** Courbe de réponse intensité-tension classique d'une cellule photovoltaïque sous éclairage
- Figure I.4 :** Première génération de cellules à base de silicium
- Figure I.5 :** Nombre de publications, classées par année, trouvées avec le mot clé "dye-sensitized solar cells" sur la base de données Web Of Science
- Figure I.6 :** Composition et principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant
- Figure I.7 :** Positions des BV (bleu) et de BC (vert) de différents oxydes utilisés dans les DSSC, du potentiel du couple I_3^-/I^- (rouge) et des niveaux énergétiques HOMO et LUMO du colorant N719 (violet)
- Figure I.8 :** Représentation simple des principaux modes de greffage d'un groupe $-COOH$ sur un oxyde métallique tel que le TiO_2
- Figure I.9 :** Structure et exemple d'un colorant "push-pull" (molécule L1) pour les DSSC
- Figure I.10 :** (a) Echelle des temps caractéristiques des réactions intervenant dans une DSSC
(b) Représentation de ces temps sur le diagramme énergétique de fonctionnement de la DSSC
- Figure I.11 :** (a) Acide cholique, (b) 4-tert-butylpyridine
- Figure II.1 :** Échelle de Jacob de la DFT
- Figure II.2 :** Schéma de la résolution autocohérente du système d'équations de Kohn-Sham
- Figure III.1 :** Structure chimique des colorants étudiés Di ($i=1-10$)
- Figure III.2 :** Structures optimisées au niveau DFT/ B3LYP/6-31G (d, p) des dix colorants étudiés
- Figure III.3 :** Distributions électroniques des orbitales moléculaires frontières HOMOs et LUMOs de tous les colorants étudiés
- Figure III.4 :** Diagramme énergétique des HOMO, LUMO et gap énergétique des dix colorants Di ($i=1$ à 10) étudiés, de la bande de conduction de TiO_2 et de l'électrolyte (I^-/I_3^-)
- Figure III.5 :** Spectre d'absorption simulé pour les colorants étudiés dans le chloroforme
- Figure III.6 :** Paramètres critiques des sensibilisateurs étudiés influençant J_{sc} : (a) l'énergie de collecte de la lumière (LHE) (b) l'énergie libre d'injection d'électron (ΔG^{inject}) (c) l'énergie de réorganisation totale (λ_{total})

- Figure IV.1:** Structure moléculaire des colorants étudiés
- Figure IV.2:** Structures optimisées des molécules étudiées (D1, D2, D3 et D4) dans leur état fondamental, calculées au niveau B3LYP/6-31G (d, p)
- Figure IV.3:** Densités électroniques des orbitales moléculaires frontières des colorants étudiés (H=HOMO, L= LUMO, H-1=HOMO-1)
- Figure IV.4 :** Diagramme énergétique des orbitales frontières, HOMO et LUMO des colorants étudiés, de la BC de TiO₂ et de l'HOMO de l'électrolyte (I/I_3^+)
- Figure IV.5:** Spectres d'absorption simulés des colorants dans le chloroforme
- Figure V.1:** (a) Structures moléculaires des colorants D1-D4 à l'état isolé
(b) Modèle simple d'adsorption de ces colorants sur TiO₂
- Figure V.2:** (a) Structures moléculaires optimisées des colorants D1-D4 à l'état isolé
(b) Structures moléculaires optimisées des colorants D1-D4 à l'état adsorbé sur TiO₂
- Figure V.3:** Spectre d'absorption simulé dans le chloroforme pour tous les colorants:
(a) à l'état isolé, (b) à l'état adsorbé sur TiO₂
- Figure V.4:** Moment dipolaire vertical calculé des colorants adsorbés sur TiO₂
La surface du semi-conducteur est parallèle au plan yoz
- Figure V.5:** Géométries des complexes colorants-I₂
- Figure A.1:** Structure classique d'une cellule solaire organique
- Figure A.2** Schéma de création et dissociation de l'exciton
- Figure A.3** Structures chimiques des composés étudiés
- Figure A.4** (a) SEP du composé C1 obtenue au niveau B3LYP/6-31G (d, p) et
(b) Structure chimique optimisée de C1 le plus stable
- Figure A.5** Structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d, p) des composés étudiés
- Figure A.6** Niveaux énergétiques (eV) des orbitales HOMO et LUMO des molécules étudiées calculés au niveau B3LYP/6-31G (d, p) et ceux du groupement accepteur PCBM
- Figure A.7** Isosurfaces des orbitales frontières HOMO et LUMO des composés C1 à C10 obtenues au niveau B3LYP/6-31G (d, p)
- Figure A.8** Corrélation entre les valeurs des énergies B3LYP/6-31G (d, p) de
(a) HOMO et du potentiel d'ionisation (PI)
(b) LUMO et de l'affinité électronique (AE), des composés étudiés

Liste des Tableaux

- Tableau I.1 :** Cellules solaires de 1^{ère} génération (Green 2018 [11])
- Tableau I.2 :** Exemples de cellules solaires de 2^{ème} génération (Green 2018 [11])
- Tableau I.3 :** Exemples de cellules solaires de 3^{ème} génération (Green 2018)
- Tableau I.4 :** Exemples de complexes de ruthénium
- Tableau I.5 :** Exemples de porphyrines
- Tableau I.6 :** Exemples de colorants organiques push-pull
- Tableau III.1:** Longueurs de liaison pertinentes (en Å) des colorants étudiés à l'état fondamental (S_0) et à l'état excité (S_1), calculées aux niveaux DFT et TD-DFT avec B3LYP/6-31G (d, p)
- Tableau III.2:** Les longueurs d'onde d'absorption (λ_{max}), les énergies d'excitation (ΔE) et les forces d'oscillateur (f) pour tous les colorants à l'état gazeux et en chloroforme
- Tableau III.3:** Données du spectre d'émission des colorants étudiés, calculées au niveau PCM-CAM-B3LYP/6-31G (d. p) en présence du chloroforme
- Tableau III.4:** Paramètres électrochimiques estimés pour tous les colorants
- Tableau IV.1:** Paramètres géométriques pertinents des colorants D1-D4, calculés dans les deux états S_0 et S_1
- Tableau IV.2:** Analyse NBO des charges atomiques
- Tableau IV.3:** Longueur d'onde calculée (λ_{max}), énergies d'excitation (E) et forces d'oscillateur (f) pour tous les colorants en solution dans le chloroforme
- Tableau IV.4:** Paramètres électrochimiques (en eV) estimés pour tous les colorants
- Tableau V.1:** Paramètres géométriques pertinents des structures optimisées des colorants isolés et adsorbés
- Tableau V.2:** Niveau énergétique des orbitales moléculaires frontières et énergie du gap (en eV) des colorants isolés et adsorbés
- Tableau V.3a:** Maxima d'absorption (λ_{max}), énergie d'excitation (E) et force d'oscillateur (f) des colorants isolés
- Tableau V.3b:** Maxima d'absorption (λ_{max}), énergie d'excitation (E) et force d'oscillateur (f) des colorants adsorbés
- Tableau V.4:** L'analyse NBO (charge atomique) de l'état fondamental de tous les colorants avant et après adsorption sur TiO_2 (en u.a.)
- Tableau V.5:** Paramètres électrochimiques estimés
- Tableau V.6:** Paramètres critiques influençant V_{oc}

- Tableau A.1:** Paramètres pertinents des structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d, p) des composés étudiés à l'état fondamental (S_0) par DFT et excité (S_1) par TD/DFT
- Tableau A.2:** Valeurs des énergies (eV) d'HOMO, LUMO et gap (E_g) pour les molécules étudiées calculées au niveau B3LYP/6-31G (d, p)
- Tableau A.3:** Valeurs de l'énergie (eV) d'HOMO, LUMO et la tension en circuit ouvert V_{oc}
- Tableau A.4:** Données des spectres d'absorption obtenues par la méthode TDDFT pour les composés étudiés aux géométries optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d, p)
- Tableau A.5:** Données des spectres d'émission obtenues par la méthode TDDFT pour les composés étudiés aux géométries optimisées du premier état excité au niveau B3LYP/6-31G (d, p)
- Tableau A.6 :** Déplacement de Stokes (SS) (nm) des composés étudiés
- Tableau A.7 :** Paramètres géométriques des composés étudiés obtenus au niveau UB3LYP/6-31G (d, p) à l'état dopé
- Tableau A.8 :** Potentiel d'ionisation (PI) et affinité électronique (AE) des composés étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-31G (d, p)

Introduction Générale

La demande croissante en énergie, soutenue par l'industrialisation des pays en développement, comme le Maroc et par la croissance démographique, ainsi que la sensibilisation de la population au développement durable ont encouragé la recherche de nouvelles sources d'énergie propre et renouvelable.

Compte tenu de l'énorme potentiel en énergies renouvelables (en particulier solaire) dont dispose le Maroc, la construction d'un ensemble de sources d'énergie diversifié avantageant les énergies renouvelables est prévue, pour satisfaire la demande croissante en électricité, préserver l'environnement et réduire notre dépendance énergétique vis-à-vis de l'extérieur. Pour relever ces défis, le Maroc a lancé un programme intégré de très grande envergure de production électrique à partir des énergies renouvelables. Il s'agit de l'un des plus grands projets à l'échelle mondiale, visant une puissance totale de 4000 MW à l'horizon 2020, grâce à la construction de cinq centrales électriques solaires. Dans cette perspective, des plans d'actions d'efficacité énergétique ont été mis en place dans tous les secteurs clés, en particulier les transports, l'industrie et le bâtiment.

Dans ce contexte, l'exploitation de l'énergie solaire à l'aide de cellules photovoltaïques pour produire de l'électricité est particulièrement intéressante, puisque cette source d'énergie est très peu employée par rapport à son plein potentiel. La production d'électricité à grande échelle requiert que les cellules photovoltaïques répondent à trois critères : elles doivent être efficaces, stables et abordables. Les cellules photovoltaïques à base de silicium répondent aux deux premiers critères. Cependant, les coûts de fabrication de ces dispositifs limitent leur utilisation à des produits d'intérêt limité ou à des applications en régions éloignées plutôt qu'à une production d'électricité à grande échelle. Une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, qui comprend les cellules à colorants photosensibles (DSSC, *Dye Sensitized Solar Cells*), les cellules à base de petites molécules organiques ainsi que les cellules à base de polymère (BHJ, *Bulk Heterojunction*), est donc en cours de développement afin de répondre de façon simultanée aux trois critères de sélection.

Contrairement aux cellules au silicium cristallin, les cellules à colorants photosensibles sont performantes sous un faible éclaircissement ou sous une lumière diffuse. De plus, elles peuvent être fabriquées sous forme de cellules rigides ou flexibles, de différentes couleurs (selon le colorant employé) et avec différents degrés de transparence. Ces cellules sont populaires grâce à leur faible coût de production et leur bon rendement de conversion énergétique (12%).

La limitation principale de la photovoltaïque organique reste sa faible efficacité par rapport à ses homologues inorganiques. Pour pouvoir être économiquement viable et compétitif, il est crucial d'augmenter cette efficacité. Pour ce faire, il faut pouvoir trouver les composés organiques qui possèdent les propriétés électroniques les plus utiles, entre autres un *band gap* optimal et des niveaux énergétiques des orbitales frontières HOMO (*Highest occupied molecular orbital*) et LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) permettant une hétérojonction efficace. Cependant, l'espace moléculaire des différents composés organiques possibles est énorme. La synthèse de tous les composés est complètement impossible, et il est crucial de pouvoir sonder les propriétés de façon théorique pour une meilleure efficacité.

L'exploitation de méthodes théoriques dans le cadre de la modélisation de propriétés moléculaires remarquables s'est substantiellement développée lors des dernières décennies, notamment grâce au progrès des technologies informatiques qui rendent désormais accessibles certaines informations cruciales à nos recherches grâce au calcul intensif. Il est maintenant possible d'évaluer des propriétés et de résoudre des problèmes théoriques de haut niveau grâce aux ressources calculatoires actuelles.

Notre contribution s'inscrit dans ce contexte, puisque les études dont ce document fait état sont relatives à la rationalisation du comportement de chromophores face à la capture d'un photon. Cette interaction entre la lumière et la matière est rapportée à l'échelle moléculaire et décrite dans nos travaux par des méthodes quantiques en vue de comprendre les mécanismes inhérents aux propriétés caractéristiques de composés-cibles.

Ce travail de doctorat prend place dans ce contexte. L'objectif est d'étudier une nouvelle famille de colorants organiques afin de déterminer leurs capacités à générer un photocourant dans le domaine des DSSC. La méthodologie employée est une approche théorique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de sa variante dépendante du temps TDDFT, dans le but d'établir les candidats les plus propices tout en déterminant les propriétés géométriques, électroniques et optiques de ces matériaux. Les colorants isolés et adsorbés sur la surface de l'oxyde sont étudiés. L'influence de l'interaction de l'électrolyte sur les colorants est aussi investigué. Les colorants organiques de type D- π -A suscitent beaucoup d'intérêt dans le domaine du photovoltaïque organique de par leurs propriétés optoélectroniques avantageuses, leur grande variété et leurs bonnes performances photovoltaïques. Ainsi, notre choix de molécules dérivées de thiazolothiazole est focalisé sur ce type de structure (où D est un groupement donneur et A est l'acide cyanoacrylique).

Cette thèse s'attarde autour de quatre articles [1-4], qui étudieront différentes contributions théoriques au champ de recherche de la photovoltaïque organique, précédés par une introduction générale et deux chapitres renfermant l'état de l'art des cellules photovoltaïques et les théories de calculs employées, clôturée par une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous détaillons, tout d'abord, les motivations qui nous ont poussé au choix de ce thème en abordant brièvement l'histoire du photovoltaïque. Ensuite, nous donnons les principaux types de cellules photovoltaïques avant de définir les paramètres photovoltaïques à partir desquels nous évaluons les performances des cellules et nous présentons le principe de fonctionnement général d'une cellule solaire DSSC. Nous terminons ce chapitre par l'état de l'art des différents matériaux constituant les cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées orienté plus particulièrement sur les matériaux donneurs d'électrons.

Dans un second chapitre, une description de la DFT et de la TDDFT est effectuée en abordant les théorèmes fondamentaux ayant mené à l'élaboration de ces théories. Les approximations nécessaires à l'utilisation de ces méthodes de calculs théoriques, telles que l'approximation du potentiel d'échange-corrélation pour la DFT et l'approximation adiabatique pour la TDDFT, sont aussi décrites. Cette section décrit la méthode de résolution des équations de Kohn-Sham et des équations de Casida ainsi que les techniques d'optimisation de la géométrie moléculaire.

Le chapitre III, est une étude préliminaire du fonctionnement d'une DSSC. Les résultats de l'étude de dix nouveaux colorants à base de thiazolothiazole, par le biais des modèles DFT/B3LYP/6-31G (d, p) et TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d, p), à l'état gazeux et en présence du solvant, sont présentés en détail et discutés afin de prévoir l'efficacité de ces molécules dans les DSSC. Cette première étude nous permettra de nous familiariser avec le principe de fonctionnement des DSSC et avec les méthodes de calculs qui seront ensuite utilisées sur des systèmes plus complexes dans les chapitres suivants.

Le chapitre IV, regroupe les résultats de notre étude d'une nouvelle famille de colorants fondée sur des groupements donneurs largement employés dans les DSSC à savoir : Carbazole, Indoline, Triphenylamine et la Coumarine. Nous déterminerons les propriétés intrinsèques de ces molécules à l'état isolé qui les rendent capables de générer un photocourant. Les meilleurs candidats de cette famille pour une application dans les DSSC

seront sélectionnés à partir du calcul de leurs grandeurs structurales, optiques et photovoltaïque.

Le chapitre V, présente un premier examen de l'interaction colorant/surface de l'oxyde et de colorant/electrolyte. Nous déterminerons les propriétés optoélectroniques, de quatre colorants étudiés dans le chapitre précédent mais cette fois-ci à l'état adsorbé sur TiO_2 et en interaction avec l'électrolyte I_3^-/I^- afin de déduire le meilleur candidat de cette famille pour une application dans les DSSC.

Finalement, une synthèse des principaux résultats obtenus est effectuée sous forme d'une conclusion générale afin de définir les principaux aspects à considérer pour augmenter l'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques. Nous présentons par l'occasion des perspectives qui se dégagent de ce travail.

En outre, en annexe, nous présentons nos résultats d'études DFT et TDDFT des propriétés géométriques, électroniques et optiques des systèmes donneur-accepteur formés de dérivés de thiazolothiazole de type D- π -D comme groupement donneur et de PCBM : [6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle (dérivé de C60) comme groupement accepteur, utilisés en cellule totalement organique de type BHJ, sous forme publiés.

Références

- [1] Fitri A., Touimi Benjelloun A., Benzakour M., Mcharfi M., Hamidi M., Bouachrine M., Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 124 (2014) 646.
- [2] Fitri A., Touimi Benjelloun A., Benzakour M., Mcharfi M., Hamidi M., Bouachrine M., Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 132 (2014) 232.
- [3] Fitri A., Touimi Benjelloun A., Benzakour M., Mcharfi M., Hamidi M., Bouachrine M., J.Mater.Environ.Sci., 7(3) (2016) 834-844.
- [4] Fitri A., Touimi Benjelloun A., Benzakour M., Mcharfi M., Sfaira M., Hamidi M., Bouachrine M. Res. Chem. Interm. 39 (2013) 2679.

Chapitre I :

Etat de l'Art des cellules solaires photovoltaïques

Après avoir rappelé la problématique énergétique au niveau mondial et certains enjeux sociétaux associés, le principe ainsi que les paramètres mis en jeu lors de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique sont décrits. Puis, une revue des différentes familles de cellules solaires est réalisée dans le but de sensibiliser le lecteur aux différentes voies explorées pour collecter et convertir l'énergie solaire en électricité. Le principe de fonctionnement des cellules solaires à colorant est ensuite exposé, en retraçant l'historique de leur développement puis en détaillant les différentes voies d'optimisation explorées et en présentant quelques applications potentielles.

1- Généralités

1.1. Contexte énergétique

Le développement de sources d'énergie propres et renouvelables a récemment pris de l'importance en raison des besoins en énergie toujours croissants et de la sensibilisation de la population au développement durable. En effet, l'industrialisation des pays en développement ainsi que la croissance démographique augmentent continuellement la demande mondiale en énergie. L'agence internationale de l'énergie (AIE) écrivait, dans son dernier rapport, qu'elle prévoyait une augmentation substantielle de 45 % de la demande d'énergie d'ici 2040. [1] La majorité de cette énergie, soit 86,7 %, provient présentement de sources d'énergie fossile qui produisent de grandes quantités de dioxyde de carbone contribuant à l'effet de serre.[2] Le développement de sources d'énergie propre, telles que l'hydroélectricité, la biomasse, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, est alors nécessaire afin de réduire l'impact environnemental de notre consommation d'énergie présente et future. De plus, ces nouvelles sources d'énergie répondent aux politiques d'autonomie en production d'énergie mise en place par de nombreux pays [3].

Le développement de l'énergie solaire est particulièrement intéressant, car cette source d'énergie est très peu exploitée par rapport à son plein potentiel de production. Le marché actuel des cellules solaires est dominé à 90 % par les dispositifs à base de silicium, qu'il soit sous forme monocristalline, polycristalline ou amorphe [4]. Une seconde génération de

cellules photovoltaïques utilisant d'autres matériaux, tels que le tellure de cadmium (CdTe), occupe aussi une faible part du marché des cellules solaires.

Malgré la multitude d'architectures disponibles de cellules photovoltaïques possédant de grandes capacités de conversion d'énergie, l'utilisation massive de ces dispositifs demeure principalement limitée par leur haut coût de fabrication. La production d'électricité à grande échelle requiert que les cellules photovoltaïques répondent à trois critères : elles doivent être efficaces, stables et abordables [5]. Les cellules photovoltaïques à base de silicium répondent aux deux premiers critères. Cependant, les coûts de fabrications de ces dispositifs limitent leur utilisation à des produits de niches ou à des applications en régions éloignées plutôt qu'à une production d'électricité à grande échelle. Une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, qui comprend les cellules à pigments photosensibles [6], les cellules à base de petites molécules organiques [7] ainsi que les cellules à base de polymère [8], est donc en cours de développement afin de répondre de façon simultanée aux trois critères de sélection.

1.2. Introduction historique

- En 1839, l'effet photovoltaïque a été découvert par le physicien français Edmond Becquerel. Il plaçait deux électrodes enrobées de platine dans un récipient avec un électrolyte et a déterminé un courant circulant entre elles. Becquerel a constaté que l'intensité du courant a changé lorsqu'il est exposé à la lumière. Il s'agissait de l'effet photovoltaïque externe,
- En 1873, l'ingénieur britannique Willoughby Smith et son assistant Joseph May ont découvert que le semi-conducteur sélénium a changé sa résistance lorsqu'il est exposé à la lumière. Il s'agissait de l'effet photovoltaïque interne, dans lequel les électrons sont arrachés par la lumière et devenus donc des porteurs de charge libres dans le semi-conducteur,
- Trois années plus tard, les anglais William Adams et Richard Day ont découvert qu'une tige de sélénium munie d'électrodes de platine peut produire de l'énergie électrique lorsqu'elle est exposée à la lumière. Il a été prouvé pour la première fois qu'un corps solide peut directement convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique,
- En 1883, l'inventeur américain Charles Fritts construit un petit "Module" de cellules de sélénium en les couvrant avec une très mince électrode d'or, d'une superficie d'environ 30 cm² en obtenant un rendement de conversion d'environ 1%,

- En 1904, Albert Einstein expliqua la théorie de cet effet,
- En 1916, le chimiste polonais Jan Czochralski a découvert le processus de croissance cristalline, il est devenu donc possible de produire des monocristaux semi-conducteurs de haute qualité,
- En 1949, William B. Shockley a établi la théorie de la jonction PN et a lancé les bases théoriques des cellules solaires utilisées aujourd'hui,
- En 1954, sur cette base, Daryl Chapin, Calvin Fuller et Gerald Pearson ont développé, dans les laboratoires Bell, la première cellule solaire de silicium d'une superficie de 2cm^2 et un rendement allant jusqu'à 6 %,
- Ce rendement a atteint les 10 % dans les années qui ont suivi, mais avec des prix élevés du module solaire (le prix par Watt était environ 1000 fois plus que le prix d'aujourd'hui) donc ils étaient utilisés uniquement pour des applications spéciales,
- Le 17 Mars 1958, le premier emploi aérospatial de l'énergie photovoltaïque était par le satellite artificiel américain Vanguard,
- Dans les années 1960, le développement en photovoltaïque était très avancé en utilisant des nouveaux matériaux semi-conducteurs comme l'arséniure de gallium (GaAs),
- Depuis, de nombreuses recherches ont été effectuées dans le but de développer des cellules photovoltaïques peu onéreuses et plus performantes. Cette dynamique a conduit au développement de nouveaux dispositifs photovoltaïques à base de matériaux inorganiques ou/et organiques.

1.3. Notions préliminaires sur le rayonnement solaire

Le développement, l'optimisation et la caractérisation de cellules photovoltaïques impliquent une certaine connaissance de la source d'énergie utilisée : le soleil. La surface de celui-ci se comporte comme un corps noir à la température d'environ 5800 K. Ceci conduit à un pic d'émission situé à une longueur d'onde de $0.5 \mu\text{m}$ pour une puissance d'environ $60\text{MW}/\text{m}^2$, soit un total de $9,5.1025\text{W}$. En tenant compte de la surface apparente du soleil et de la distance entre celui-ci et la terre, cela conduit à un éclairage moyen dans l'année de $1,36 \text{KW}/\text{m}^2$ hors atmosphère.

Cette irradiante est pondérée par divers facteurs à la surface de la terre : absorption par les molécules des différentes couches de l'atmosphère, conditions climatiques, l'altitude du lieu d'observation et saison. Des gaz comme l'ozone (O_3), pour des longueurs d'ondes inférieures à

0,3 μm , le dioxyde de carbone (CO_2) et la vapeur d'eau (H_2O), pour les infrarouges au dessus de 2 μm , absorbent les énergies proches de leur énergie de liaison, ce qui conduit à des « trous » dans le spectre solaire visible au sol. Par ailleurs, les poussières et aérosols présents dans l'atmosphère conduisent à une absorption répartie quasiment sur toute la gamme spectrale, ce qui conduit à une baisse globale de la puissance incidente. Afin de comparer et d'unifier les performances des cellules photovoltaïques élaborés dans les différents laboratoires du monde, il a été institué la notion d'*Air Mass* (AM). Elle quantifie la quantité de puissance absorbée par l'atmosphère en fonction de l'angle θ du soleil par rapport au zénith [9] :

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)}$$

Si le soleil est au zénith du lieu d'observation, $\theta=0^\circ$, $AM=1$: la notion utilisée est AM_1 . AM_0 correspond à l'irradiante hors atmosphère, et est surtout utilisée pour prédire le comportement des cellules pour applications spatiales. Le spectre standard le plus étudié est $AM_{1,5}G$, G signifiant global car il tient compte à la fois des radiations directes et diffuses, par opposition à $AM_{1,5}D$ qui ne tient compte que des directes. $AM_{1,5}G$ donne une irradiante de $970\text{W}/\text{m}^2$, mais a été arrondi à $1\text{KW}/\text{m}^2$ (Figure I.1).

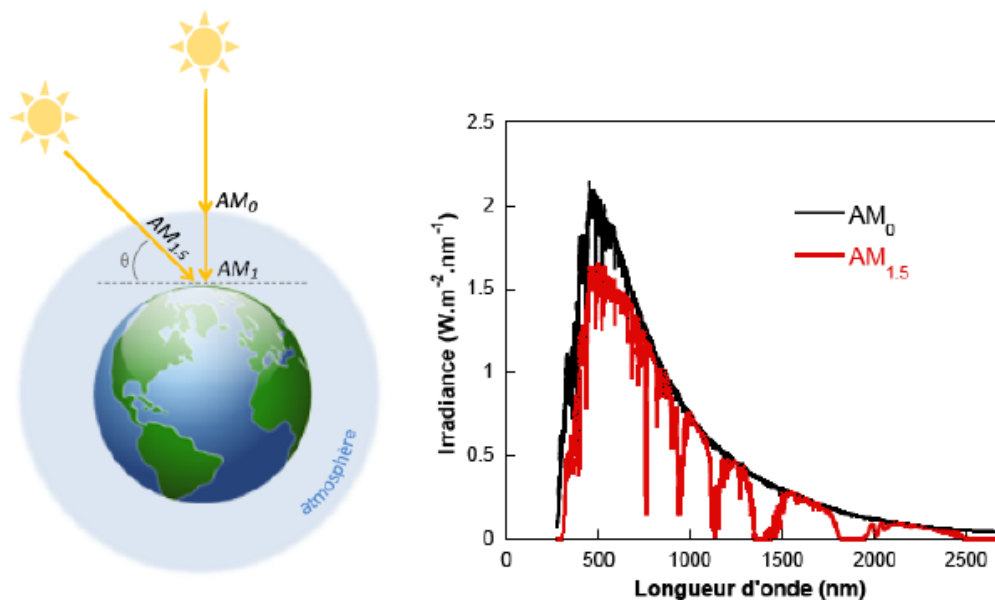


Figure I.1 : Représentation graphique des spectres AM_0 et $AM_{1,5}$ d'après [9].

1.4. L'effet photovoltaïque : de la lumière à l'électricité

L'effet photovoltaïque est la *conversion* d'une *énergie lumineuse*, en l'occurrence des *photons*, en *énergie électrique* grâce à des matériaux *semi-conducteurs* (SC). Cet effet a lieu

dans les cellules photovoltaïques lorsque les trois étapes suivantes sont franchies. Premièrement, les photons doivent être absorbés par un matériau qui passe de son état fondamental à un état excité. Deuxièmement, l'état excité du matériau doit mener à au moins un porteur de charge libre négatif et un porteur de charge libre positif. Troisièmement, les porteurs de charge libres doivent pouvoir rejoindre leur électrode respective, soit l'anode pour les charges positives et la cathode pour les charges négatives. Les charges peuvent alors voyager dans un circuit électrique externe et fournir un travail électrique.

Dans les semi-conducteurs inorganiques, les deux premières étapes sont combinées, car l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite optique génère une paire de porteurs de charge libres par une transition électronique entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Dans les semi-conducteurs organiques, les deux premières étapes sont distinctes, car la transition électronique engendrée par l'absorption d'un photon crée un exciton, c'est-à-dire une paire électron-trou liée par les forces de Coulomb[10]. L'efficacité de chacune de ces étapes influence l'efficacité globale de la cellule photovoltaïque.

L'effet photovoltaïque s'appuie sur le même principe que l'effet photoélectrique décrit il y a un siècle, la seule différence étant le matériau mis en jeu. Lorsque la lumière interagit avec un métal on parle d'effet photoélectrique, alors que lorsqu'elle interagit avec un semi-conducteur, on parle d'effet photovoltaïque.

En physique quantique, un matériau est défini par ses niveaux énergétiques. Ces derniers, quantifiés en électron volt (eV), permettent de définir les positions de la bande de valence et de conduction. La position de ces deux bandes différencie un métal, d'un semi-conducteur (Figure I.2). Ainsi, lorsque la bande de conduction et de valence se chevauchent, c'est le cas des métaux, les électrons situés dans la bande de valence peuvent circuler librement vers la bande de conduction conférant ainsi aux métaux leur pouvoir conducteur. Au contraire, dans le cas des matériaux semi-conducteurs, les bandes de valence et de conduction sont séparées d'une bande dite interdite. Cette bande doit son nom au fait qu'aucune charge ne pourra se situer dans cet espace. Si l'énergie de cette bande notée E_g est comprise entre 0 et 5 eV alors le matériau est dit semi-conducteur.

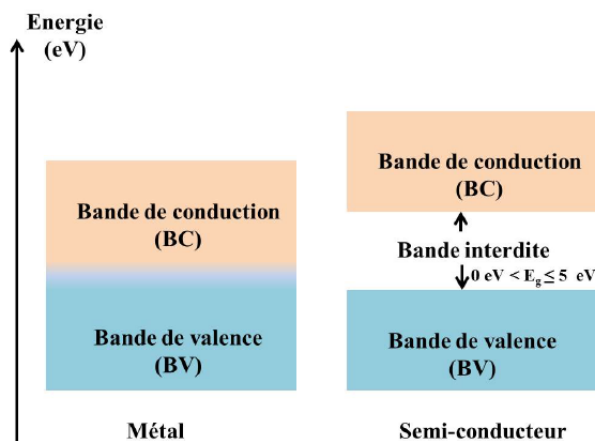


Figure I.2: Schéma des bandes de valence et de conduction pour un métal et d'un semi-conducteur

1.5. Caractérisation des performances photovoltaïques

1.5.1. La courbe intensité-tension

L'évaluation des performances photovoltaïques d'une cellule peut être effectuée de différentes façons, dont le tracé de l'intensité du courant débité sous éclairage de la cellule en fonction de la tension appliquée aux bornes de cette dernière (Figure I.3).

Les paramètres des cellules photovoltaïques (J_{SC} , V_{OC} , FF et η), extraits des caractéristiques densité de courant-tension, permettent de comparer les différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

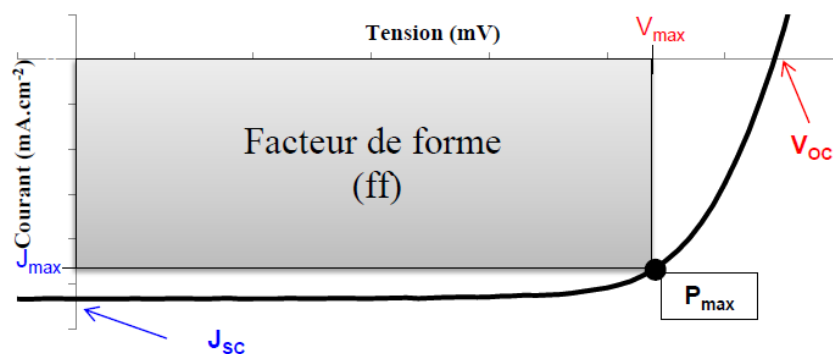


Figure I.3 : Courbe de réponse intensité-tension classique d'une cellule photovoltaïque sous éclairage

- **Le courant de court-circuit J_{SC} ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)**, qui est défini comme l'intensité du courant délivré par unité de surface lorsque la photo-anode et la cathode sont en court circuit (tension nulle). Ce paramètre est directement relié : aux capacités d'absorption (intensité et couverture spectrale) du sensibilisateur, à son efficacité d'injection d'électron dans la BC du SC et à l'efficacité de régénération du sensibilisateur oxydé.

- **La tension en circuit-ouvert V_{OC} (mV)**, qui est définie comme la tension qui se crée sous éclairage lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque (courant nul). Il s'agit d'un paramètre cinétique dont la valeur peut être déterminée par l'équation suivante :

$$V_{OC} = \frac{E_{CB}}{q} + \frac{k_B T}{q} \times \ln\left(\frac{n}{N_{CB}}\right) - E_{(M^+/M)}$$

où E_{CB} est le niveau de la bande de conduction du SC, q la charge de l'électron, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, n le nombre d'électrons dans le SC, N_{CB} la densité effective d'état de la bande de conduction et $E_{(M^+/M)}$ le potentiel du couple redox. Ainsi, on peut définir la V_{OC} maximale du système par la différence entre le niveau de la bande de conduction et celui du potentiel du médiateur redox employé (Figure I.3). Pour le couple I_3^-/I^- , la V_{OC} maximale est en général entre 0,8 et 0,9 V.

- **La puissance maximale P_{max}** délivrée par la cellule photovoltaïque, qui est définie comme le produit de la tension maximale V_{max} et du courant maximal J_{max} et correspond à la surface du rectangle illustré sur la Figure I.3.

$$P_{max} = J_{max} \cdot V_{max}$$

- **Facteur de forme FF:**

On appelle facteur de forme FF, le rapport entre la valeur maximale de la puissance P_{max} de la cellule sous les conditions de mesures standardisées, et le produit $J_{sc} \cdot V_{oc}$:

$$FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Il représente une mesure de la qualité de l'allure de la caractéristique J-V.

- **Le rendement η**

Le rendement η des cellules PV est un paramètre essentiel qui exprime l'efficacité de conversion énergétique d'une cellule photovoltaïque. Il est défini comme étant le rapport entre la puissance maximale P_{max} délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente, P_{in} .

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{in}}$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, la densité courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert.

1.5.2. Le spectre d'action

Une seconde façon de caractériser les cellules consiste à déterminer leur spectre d'action ou le tracé de l'IPCE (*Incident Photon to Current conversion Efficiency*) en fonction de la longueur d'onde incidente. L'IPCE correspond au nombre d'électrons générés dans le circuit électrique externe par rapport au nombre de photons incidents dans les conditions de court-circuit. Il peut ainsi être exprimé selon l'Équation 1, où h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide et q la charge de l'électron.

$$IPCE (\%) = \frac{\text{Nombre d'électrons générés dans le circuit électrique}}{\text{Nombre de photons incidents}} = \frac{J_{sc}(\lambda) \times hc \times 100}{P_{inc}(\lambda) \times \lambda \times q} \quad \text{Eq.1}$$

D'un point de vue plus fonctionnel, l'IPCE peut également être exprimé selon l'Équation 2 qui fait intervenir trois facteurs clés caractérisant les différents processus ayant lieu lors du fonctionnement de la cellule.

$$IPCE(\lambda) = LHE(\lambda) \times \Phi_{inj} \times \eta_{coll} \quad \text{Eq.2}$$

Ainsi, le LHE (*Light Harvesting Efficiency*) correspond à l'efficacité de collecte de la lumière à chaque longueur d'onde par la cellule, qui est directement fonction de l'absorbance ($A(\lambda)$) de la cellule (Équation 3). Le coefficient d'extinction molaire du colorant, sa couverture spectrale et la quantité présente à la surface du SC ont de ce fait une importance cruciale sur ce paramètre.

$$LHE(\lambda) = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad \text{Eq.3}$$

L'IPCE est également proportionnel à l'efficacité de l'injection des charges (Φ_{inj}) dans la BC ou la BV du semi-conducteur considéré, à partir de l'état excité du colorant. Il est directement fonction de la cinétique d'injection des charges par rapport aux autres processus de désexcitation.

Enfin, le dernier facteur à considérer est le rendement de collecte des charges injectées (η_{coll}). Il est principalement affecté par les recombinaisons de charges dans la cellule.

Finalement, la connaissance du spectre d'IPCE d'une cellule permet d'évaluer le courant de court-circuit J_{sc} délivré par cette dernière sous irradiance solaire standard. L'intégration du produit du flux incident de photons par longueur d'onde $F(\lambda)$ et de l'IPCE permet ainsi de remonter à une valeur précise du courant de court-circuit (Équation 4).

$$J_{sc} = \int q F(\lambda) IPCE(\lambda) \cdot d\lambda \quad \text{Eq.4}$$

2- Différentes cellules photovoltaïques

Suite à la découverte de la conversion directe de l'énergie lumineuse en électricité au moyen de jonctions p-n au silicium, différents types de cellules ont été développées ces quatre dernières décennies. On peut distinguer trois générations de cellules solaires, chacune de ces générations présentant des nouveautés technologiques. Ces différentes générations sont classées par chronologie, en fonction des connaissances et des procédés techniques qui étaient disponibles au moment de leur arrivée dans le domaine de la recherche. L'évolution des efficacités des cellules produites selon les différentes filières photovoltaïques est régulièrement publiée par Green et coll. [11].

2.1. 1ère génération

Les cellules de première génération sont basées sur une seule jonction p-n et utilisent généralement le silicium sous forme cristalline comme matériau semi-conducteur. On différencie également les cellules à base de silicium monocristallin et poly-cristallin (Figure I.4). La fabrication de cellules solaires à base de silicium monocristallin nécessite l'utilisation de silicium ultra-pur, qui rend leur coût de production très élevé, tandis que la technologie multi-cristalline est obtenue par la refonte de chutes de cristaux de silicium de l'industrie électronique et nécessite ainsi 2 à 3 fois moins d'énergie que la technologie précédente. Son rendement est généralement moindre mais son coût est plus avantageux.

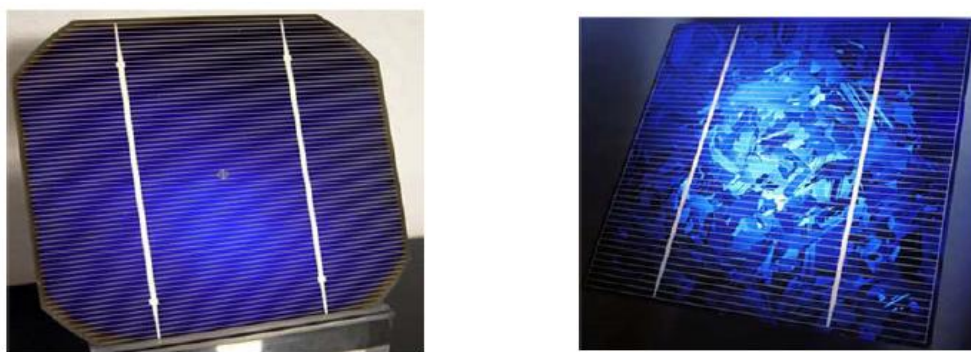


Figure I.4 : Première génération de cellules à base de silicium.

Les avantages de ces cellules sont leur stabilité à long terme, la mobilité élevée des porteurs de charge et une forte absorption spectrale ce qui permet d'atteindre des rendements de conversion relativement bons (Tableau I.1). Elles représentent actuellement 85 % de l'ensemble des installations solaires dans le monde. Néanmoins, elles présentent certains inconvénients tels que leur fabrication coûteuse et énergivore, leur poids élevé et leur

caractère rigide. De plus les phénomènes d'échauffement apparaissant lors de leur fonctionnement conduisent à une diminution sensible de leur rendement de conversion énergétique.

Tableau I.1 : Cellules solaires de 1^{ère} génération (Green 2018 [11])

Cellule Solaire	Rendement (%)	Centre de test (date)
Silicium monocristallin	26.7 ± 0.5	AIST (3/2017) ^a [12]
Silicium multicristallin	22.3 ± 0.4	FhG-ISE (8/2017) ^b [13]

^a AIST, Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology;

^b FhG-ISE: Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme.

De plus, les dispositifs électroniques portables modernes, téléphones et ordinateurs portables, calculettes et montres, nécessitent le développement de cellules solaires flexibles et légères ce qui n'est pas compatible avec la technologie silicium classique. Ces limitations en coût et adaptabilité ont conduit au développement de nouvelles technologies.

2.2. 2^{ème} génération

Elle concerne les cellules solaires à couches minces d'épaisseur inférieure à 50 µm utilisant le silicium amorphe ou des matériaux de composés II-VI comme l'arséniure de gallium (GaAs), le tellure de cadmium (CdTe), et le Cuivre-Indium Gallium- Sélénium (CIGS). Dans cette génération, les cellules utilisent moins de matériau que celles à base de silicium et procurent une alternative intéressante (Tableau I.2), mais ne pourront pas combler les besoins énergétiques de la planète puisque ces matériaux sont rares et souvent toxiques.

Tableau I.2 : Exemples de cellules solaires de 2^{ème} génération (Green 2018 [11])

Cellule Solaire	Rendement (%)	Centre de test (date)
GaAs	28.8 ± 0.9	NREL (5/2012) ^a [14]
CIGS	21.7 ± 0.5	AIST (1/2017) ^b [15]
CdTe	21.0 ± 0.4	Newport (8/2014) [16]
Silicium amorphe	10.2 ± 0.3	AIST(7/2014) ^b [17]

^aNREL: National Renewable Energy Laboratory.

^bAIST: Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

Cependant, cette seconde génération a beaucoup d'avantages pour des marchés de niche comme les applications en modules flexibles, avec de faibles illuminations ou avec des températures élevées. Les réductions de coût attendues à moyen terme pour cette technologie sont donc très prometteuses. D'ailleurs, les premières lignes de production industrielle viennent d'être installées, notamment en Allemagne et en Asie.

2.3. 3^{ème} génération

Enfin, la troisième et dernière génération de cellules solaires regroupe plusieurs technologies émergentes. Parmi les multiples nouveaux concepts de cellules photovoltaïques développés, les principaux peuvent être cités :

- **Les cellules solaires multi-jonctions à concentration** : Elles servent aux applications spatiales depuis environ 20 ans et sont composées de différentes couches de semi-conducteurs qui permettent de convertir différentes parties du spectre solaire et ainsi d'atteindre des rendements très élevés (Tableau I.3). Si les cellules multi-jonctions sont plus performantes que les cellules traditionnelles, leur fabrication est toutefois plus coûteuse. L'utilisation d'optiques à concentration pour capturer la lumière du soleil sur ces cellules multi-jonctions permet de réduire considérablement la surface de matériau semi-conducteur nécessaire à la fabrication de ces cellules et ainsi diminuer leur coût de fabrication ;

Tableau I.3 : Exemples de cellules solaires de 3^{ème} génération (Green 2018)

Cellule Solaire	Rendement (%)	Centre de test (date)
InGaP/GaAs/InGaAs(multijonction)	37.9 ± 1.2	AIST (2/2013) [18]
OPVC	11.2 ± 0.3	AIST (10/2015) [19]
DSSC	11.9 ± 0.4	AIST (9/2012) [20]
Perovskite	20.9 ± 0.7	Newport (7/17) [21]

- **Les cellules solaires organiques**: les OPVCs (Organic PhotoVoltaic Cells) possèdent la particularité d'utiliser de petites molécules organiques,[22] ou des polymères organiques conjugués [23], capables de transporter des porteurs de charges et pouvant être déposés soit par évaporation, soit par dépôt liquide. Les premières cellules de ce type, ayant permis d'atteindre des rendements significatifs avec cette approche, ont été développées au début des années 2000 [24] et des progrès très importants sur les efficacités ont été décrits ces dernières années. Ainsi, des cellules « record » ont été rapportées, indépendamment selon ces deux principales technologies : i) des cellules solaires, à base de petites molécules et d'oligomères

conjugués, produites par évaporation thermique contrôlée de multicouches (12,0 %) [25]; ii) des cellules tandem, à base de polymères conjugués, mises en forme par voie liquide (10,6 %) [26]. La voie liquide s'avère en particulier fortement attractive du fait de sa facilité de mise en forme et de son faible coût de fabrication (possibilité de produire des cellules photovoltaïques via des procédés d'impression), mais aussi, parallèlement à ces aspects économiques, grâce à la faible masse et à la flexibilité des matériaux qui la composent, des caractéristiques nécessaires, par exemple, à la production de cellules solaires dédiées aux technologies nomades. Cependant, les problèmes de stabilité des matériaux, face aux variations de température (recristallisation des polymères ou des petites molécules) ou aux phénomènes d'oxydation et de réduction, diminuent fortement la durée de vie des cellules. Ces aspects représentent ainsi un frein au développement de modules performants, mais la technologie des OPVCs est encore jeune et reste donc très prometteuse [27];

- **Les cellules solaires hybrides à colorant** : les DSSC (*Dye Sensitized Solar Cells*), mises au point en 1991 par le groupe du professeur M. Grätzel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne [6], sont constituées d'un oxyde semi-conducteur inorganique photosensibilisé par un colorant organique. Dans ce type de cellules, c'est le colorant qui garantit, après absorption d'un photon, la génération et la séparation de la paire électron-trou en injectant un électron directement dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur sur lequel il est greffé. Les principaux atouts qui caractérisent les DSSC sont: une fabrication nettement moins énergivore que les cellules à base de silicium, des performances qui ne sont pas affectées par la hausse de température, une mise en forme possible sur supports souples et un fonctionnement sous faible illumination ou sous lumière diffuse (ex : épisodes nuageux). Ces caractéristiques permettent notamment de fabriquer des panneaux solaires ayant une production énergétique uniforme sur une journée, mais aussi de garantir un temps d'amortissement énergétique beaucoup plus faible que dans le cas des panneaux solaires à base de silicium. Le temps nécessaire pour qu'un module génère l'équivalent de l'énergie qu'il a fallu dépenser pour le produire est ainsi estimé à quelques mois pour un panneau solaire de type DSSC, contre deux à quatre ans pour un panneau solaire à base de silicium [28]. Les meilleurs rendements de conversion de puissance obtenus en laboratoire pour ce type de technologie dépassent actuellement les 12 % (Tableau I.3), ce qui en fait potentiellement une excellente alternative aux cellules solaires à base de silicium amorphe. Dans les sections suivantes, nous décrirons plus en détail le fonctionnement, la composition et les différents domaines d'application des cellules hybrides sensibilisées à colorant, objet de ce travail de thèse.

- **Les cellules solaires à pérovskite** : Les propriétés de photoconversion des pérovskites dérivées d'organohalogénures de plomb ont été mises en évidence en 2009. L'utilisation de ce matériau photosensible dans une cellule de Grätzel avait alors permis une efficacité de conversion de 3,8% [29]. Atteignant aujourd'hui 20,9% (Tableau I.3). Les rendements photovoltaïques de cette filière connaissent une croissance très rapide. Ceux-ci s'expliquent par une synergie trouvée entre les propriétés exceptionnelles d'absorption et de transport d'électron de ce matériau hybride ainsi que les propriétés de transport de trou des matériaux organiques auxquels ils sont désormais associés [30]. Cependant, des obstacles à l'industrialisation demeurent: les pérovskites sont solubles dans l'eau et donc sensibles à l'air, se détériorent dès que la température dépasse 40°C et contiennent actuellement du plomb, bien qu'en faible quantité [31].

3- Cellules solaires à colorant - cellules de Grätzel

3.1. Concept

En parallèle des approches « *tout organiques* » (cf. à l'indexe), plusieurs stratégies cherchant à associer des matériaux semi-conducteurs organiques et inorganiques ont été exploitées. Parmi ces approches hybrides, c'est le concept de cellules sensibilisées à colorant qui démontra le premier un potentiel très important. La première cellule fonctionnant sur le principe de photosensibilisation d'oxyde métallique semi-conducteur date de 1972 [32]. Par analogie avec les processus mis en jeu lors de la photosynthèse, la principale originalité de ce concept réside dans la différenciation des fonctions d'une part d'absorption de la lumière et, d'autre part, de séparation et de collecte des charges. Dans ce cas, une molécule de chlorophylle a été greffée sur un semi-conducteur tel que le dioxyde de Titane (TiO₂). Lorsque ce système hybride organique-inorganique a été soumis à une excitation lumineuse, un courant électrique a été observé. Le courant était dû à un transfert d'électrons depuis l'état excité de la molécule organique dans la bande de conduction du semi-conducteur. Ce fut la première démonstration publiée de conversion d'un photon en énergie électrique après absorption de lumière par un colorant puis transfert de l'électron excité à un semi-conducteur. Cependant, les premiers essais étaient limités à des couches denses de semi-conducteur limitant la quantité de colorant déposé et, donc, le pouvoir absorbant de ces systèmes. Pour contourner ce problème, O'Regan et Grätzel ont proposé, en 1991, de remplacer le film dense d'oxyde semi-conducteur par un film nanoporeux développant une surface spécifique de plusieurs ordres de grandeur supérieure. Cette percée technologique exploitant les propriétés remarquables des nanomatériaux a permis d'élaborer des cellules solaires dont les rendements

de conversion énergétique atteignaient 7,1 % [6] sous illumination $AM_{1,5}G$. Depuis ces travaux pionniers, le domaine des cellules à colorant s'est fortement développé, le nombre de publications parues par an sur ce sujet ayant subi une croissance exponentielle depuis 1991 comme en atteste la Figure I.5. L'objectif technologique de ces travaux était d'augmenter les rendements de photoconversion de cette nouvelle famille de cellules solaires ainsi que d'accroître leurs durées de vie afin qu'elles deviennent des solutions viables de production d'électricité dans de nombreuses conditions (insertion dans de grosses infrastructures, dans des bâtiments isolés, utilisation nomade...).

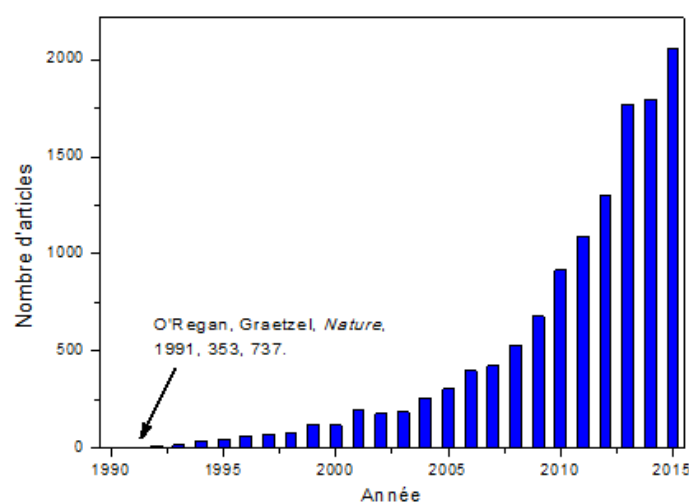


Figure I.5 : Nombre de publications, classées par année, trouvées avec le mot clé "dye-sensitized solar cells" sur la base de données Web Of Science

3.2. Principe de fonctionnement

La structure principale et le principe de fonctionnement d'une cellule solaire sensibilisée à colorant sont illustrés sur la Figure I.6. La cellule contient typiquement cinq composants :

- i- Un substrat de verre ou de plastique recouvert par un oxyde conducteur et transparent jouant le rôle d'électrode transparente (TCO : *transparent conductive oxide*).
- ii- Une couche dense de dioxyde de titane (TiO_2) de quelques dizaines de nanomètres. Cette couche empêche tout contact entre l'électrode de FTO (oxyde d'étain dopé au fluor ($SnO_2:F$)) d'un côté et le colorant ou l'électrolyte de l'autre afin d'empêcher la recombinaison des charges.
- iii- Une couche nanostructurée d'oxyde semi-conducteur. La couche la plus utilisée est la couche poreuse de TiO_2 , avec une taille de particule entre 10 et 30 nm, une porosité de l'ordre de 50 à 60%, une épaisseur de 2 à 15 μm en fonction des types de cellules (liquides, quasi-solides, solides). Le fait que cette couche soit poreuse permet

d'augmenter la surface d'accroche du colorant comparé à une structure compacte, ce qui permet d'augmenter considérablement la quantité de lumière absorbée.

- iv- Un colorant ou sensibilisateur (chromophore) est directement greffé sous forme de monocouche sur le semi-conducteur (TiO_2). Il est capable, suite à l'absorption du rayonnement lumineux, de générer des porteurs de charge.
- v- Un électrolyte liquide également appelé médiateur redox composé d'un solvant contenant le couple I_3^-/I^- (triiodure/iodure) et quelquefois des additifs. Son rôle est de régénérer le colorant et d'assurer le transport de charges entre ce dernier et l'électrode.
- vi- Une contre électrode composée de FTO recouvert de platine. Le rôle du platine est de catalyser la réduction du triiodure.

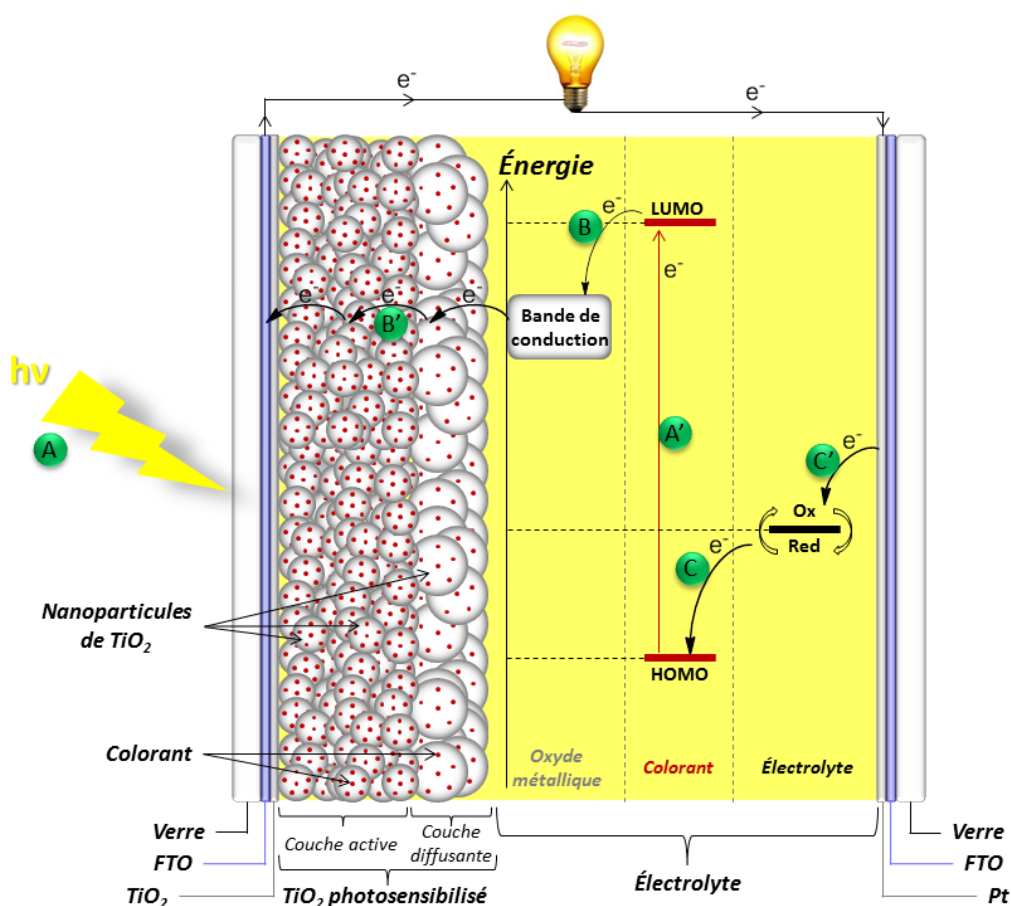


Figure I.6 : Composition et principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant

Le principe général de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant est également illustré sur la Figure I.6. Après absorption d'un photon (A), le colorant (ou chromophore) se retrouve dans un état excité qui résulte du passage d'un électron de son orbitale la plus hautement occupée HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) vers sa plus basse inoccupée LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) (A'). Le chromophore est alors en mesure d'injecter

cet électron dans la bande de conduction de l'oxyde métallique semi-conducteur sur lequel il est greffé (B). Après diffusion dans la couche de TiO_2 (B'), l'électron injecté est collecté par le circuit extérieur via l'électrode transparente conductrice : la photoanode. Le chromophore oxydé est ensuite réduit par le médiateur redox contenu dans l'électrolyte au sein du dispositif, il retrouve alors son état fondamental (C). La forme réduite du couple redox est à son tour régénérée au niveau de la contre-électrode de platine qui apporte un électron du circuit externe (C'). Au final, aucune espèce n'est consommée ou formée lors du fonctionnement de la cellule. Seuls des électrons sont mis en mouvement de la photoanode vers la contre-électrode sous l'action de la lumière, générant ainsi un photocourant dans le circuit extérieur de la cellule.

Le choix des différents constituants d'une telle cellule est donc crucial pour garantir le bon fonctionnement du dispositif. Le colorant devra par exemple répondre à un certain nombre de critères (niveaux d'énergie, gamme d'absorption lumineuse, stabilité chimique, ...) dépendant également du couple redox de l'électrolyte employé et de l'oxyde métallique semi-conducteur sur lequel il doit être greffé. La structure globale de la cellule, optimisée au fil des années et l'étant encore à l'heure actuelle, possède également son importance. Un certain nombre de critères ont ainsi été établis pour permettre la mise en forme de cellules références utilisant le TiO_2 comme semi-conducteur [33]. Il est de ce fait intéressant de décrire plus en détail les caractéristiques des différents constituants de la cellule solaire à colorant.

3.3. Constituants des cellules solaires à colorants.

3.3.1. Substrat

Afin de rendre le substrat (verre, plastique...) conducteur, le dépôt d'une couche d'oxyde conducteur transparent (TCO : Transparent Conductive Oxide) est nécessaire. Une électrode conductrice transparente adaptée pour une utilisation photovoltaïque doit à la fois posséder une conductivité électrique élevée pour réduire les pertes ohmiques et présenter une transparence maximale dans le domaine du visible pour permettre le passage d'un maximum de lumière vers la zone active de la cellule [34]. Cependant, l'augmentation de la transparence conduit fréquemment à une diminution concomitante de la conductivité des oxydes métalliques [35]. En outre ces propriétés électriques et optiques doivent être stables thermiquement jusqu'à 500 °C, température usuelle de recuit des électrodes poreuses utilisées dans les cellules à colorant.

Deux principaux matériaux transparents et conducteurs sont utilisés comme anode dans ces cellules :

- L'oxyde d'indium dopé à l'étain ou ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) dont les propriétés électriques diminuent avec la température. Ce type de TCO est surtout utilisé pour les cellules solaires organiques et les systèmes flexibles.
- L'oxyde d'étain dopé au fluor ou FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$): bien que moins conducteurs que l'ITO, les verres FTO présentent une meilleure résistance thermique, ce qui les rend plus stables, permettant ainsi leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques hybrides. Les cellules solaires à colorant les plus efficaces utilisent des verres conducteurs à base de FTO [36].

3.3.2. Dioxyde de titane dense

Une couche de dioxyde de titane dense doit être incorporée au préalable entre la couche active poreuse et le substrat conducteur transparent FTO. Cette couche intermédiaire permet d'éviter le contact direct entre l'électrolyte et le substrat conducteur transparent qui engendre des recombinaisons importantes à l'interface, éliminant ainsi les courts-circuits. Cette couche dense ultrafine de TiO_2 est généralement obtenue par un traitement chimique avec une solution aqueuse de TiCl_4 [37,38].

3.3.3. Nature de l'électrode semi-conductrice poreuse

Le semi-conducteur employé doit avoir une large bande interdite de manière à ce qu'il n'absorbe pas la lumière solaire. Le semi-conducteur le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2) sous forme anatase. La Figure I.7 présente les niveaux des Bandes de Conduction (BC) et Bandes de valence (BV) de différents semi-conducteurs [39]. Le potentiel du couple redox (I_3^-/I^-) dans les concentrations classiques utilisées dans les DSSC ($0,55 \text{ mol.L}^{-1}$ pour I^- et $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ pour I_3^-) ainsi que les niveaux d'énergie de la HOMO et de la LUMO d'un colorant classique, le complexe de ruthénium N719, ont aussi été ajoutés pour comparaison.

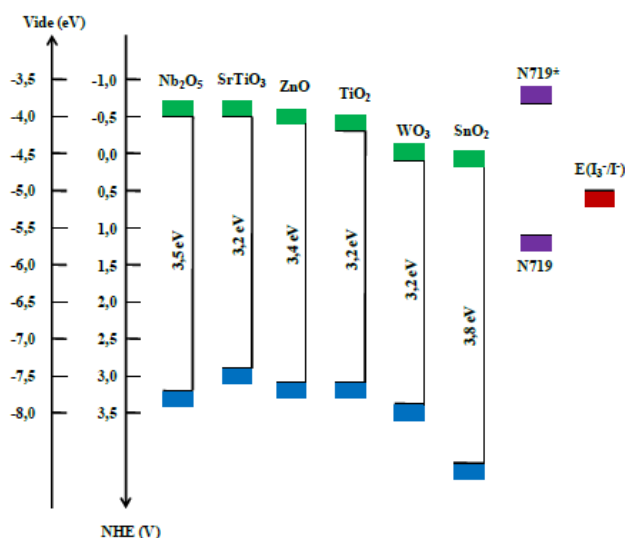


Figure I.7 : Positions des BV (bleu) et de BC (vert) de différents oxydes utilisés dans les DSSC, du potentiel du couple I_3^-/I^- (rouge) et des niveaux énergétiques HOMO et LUMO du colorant N719 (violet).

D'un point de vue structural, le semi-conducteur doit avoir une très grande surface spécifique afin d'adsorber une très grande quantité de colorants. En effet, Grätzel et coll. [6] ont montré que le taux de conversion des photons incidents en électrons en sortie d'une DSSC (IPCE) était multiplié par 700 lorsqu'on passait d'un monocristal d'anatase (faible surface spécifique) à une couche de nanoparticules de TiO_2 anatase de 20 nm de diamètre (haute surface spécifique), les systèmes étant sensibilisés par un complexe de ruthénium [40]. Ces résultats montrent l'importance de la morphologie de la couche de semi-conducteur. Partant de ce constat, un grand nombre d'études ont porté sur le développement de nouvelles architectures de couches d'oxydes à l'échelle nanométrique telles que des nanoparticules [33,41] des nanocolonnes [42], des structures mésoporeuses [43,44], des nanofils [45], ou des nanotubes [46,47]. Des efficacités prometteuses ont été obtenues avec ces systèmes mais sans dépasser celles obtenues avec des nanoparticules de 20 nm de diamètre.

3.3.4. Traitement au tétrachlorure de titane ($TiCl_4$)

Le traitement au tétrachlorure de titane a été utilisé par l'équipe de Grätzel pour améliorer les performances du dioxyde de titane nanoporeux. Ce traitement permet de déposer une fine couche ultra-pure de TiO_2 (1 nm d'épaisseur) sur la couche nanoporeuse [48] (qui pourrait contenir des impuretés ou des résidus de carbone en surface). D'autres équipes [49,50] ont montré que le traitement des cellules photovoltaïques au $TiCl_4$ diminue les niveaux énergétiques (BC) du TiO_2 assurant ainsi une amélioration de la densité de courant et de l'efficacité de la cellule.

3.3.5. Colorant

La fonction du colorant est d'absorber la lumière et de transférer des électrons vers la bande de conduction du semi-conducteur. Pour être un bon candidat dans l'élaboration d'une cellule solaire, le colorant doit satisfaire plusieurs conditions sur ses propriétés physico-chimiques :

- i- La transition électronique responsable de l'activité photovoltaïque du colorant doit se trouver entre 400 et 1000 nm. Cette transition doit être la plus large possible afin de bien recouvrir le spectre solaire et la plus intense possible (coefficient d'absorption molaire supérieur $10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).
- ii- Thermodynamiquement, pour que l'injection soit possible, le potentiel d'oxydation du colorant excité doit être supérieur à l'affinité électronique de l'oxyde. En termes orbitales, l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO) du colorant doit se trouver au-dessus de la BC de l'oxyde. Et d'un point de vue cinétique, la densité électronique du colorant excité doit être proche de la surface pour permettre un bon couplage électronique entre la surface et le colorant, ce qui augmentera la constante cinétique de l'injection (au sens de la théorie des transferts d'électron de Marcus).
- iii- Le colorant oxydé est réduit par le couple redox de l'électrolyte. Là encore, les niveaux d'énergie doivent concorder. La HOMO du colorant doit être plus basse en énergie que le potentiel de Nernst du couple redox.
- iv- Idéalement, le trou électronique du colorant oxydé doit être éloigné spatialement de la surface afin de limiter le couplage électronique entre cette zone et la surface et, du même coup, la constante de vitesse de recapture.
- v- Le colorant doit supporter un nombre important de cycles sans se détériorer ($10^8 \sim 20$ ans d'ensoleillement) [51]. Il lui faut donc une bonne stabilité chimique. Des groupements chimiques (comme des chaînes alkyles) peuvent aussi être placés sur le colorant afin de le rendre hydrophobe, empêchant l'accès de l'eau à la surface de l'oxyde. L'adsorption de l'eau sur la surface de l'oxyde est la principale cause de désorption du colorant dans les DSSC.
- vi- Il doit être capable de s'adsorber correctement sur le semi-conducteur. Il doit posséder des groupements d'ancrage ($-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$, etc.) pour faciliter le greffage sur la surface du TiO_2 . En outre, son état excité doit si possible posséder une « directionnalité », c'est-à-dire que la densité électronique dans l'état excité doit si possible être localisée vers ou sur le groupement d'ancrage, pour favoriser l'injection électronique vers l'oxyde métallique.

Dans la très grande majorité des cas, le groupement acide carboxylique est utilisé comme fonction d'ancrage du colorant sur la couche poreuse d'oxyde semi-conducteur. Les acides carboxyliques peuvent se lier de différentes façons à la surface d'un oxyde métallique [52] mais en règle générale ils se coordinent au TiO_2 en formant des liaisons covalentes de type ester (également nommé unidentate) ou bidentate favorisant ainsi un fort ancrage du colorant ainsi qu'une bonne communication électronique entre les deux matériaux (Figure I.8). A ce jour, la fonction acide carboxylique demeure la fonction d'ancrage sur TiO_2 , la plus performante pour atteindre des efficacités de conversion énergétique élevées. Dans la bibliographie on trouve que l'interaction la plus forte favorable, du colorant avec TiO_2 ; elle est obtenue dans le cas de coordination de type bidentate (chélatant ou pontant) [53]. La liaison de type monodentate est la liaison la moins stable et évolue vers le mode bidentate le plus stable.

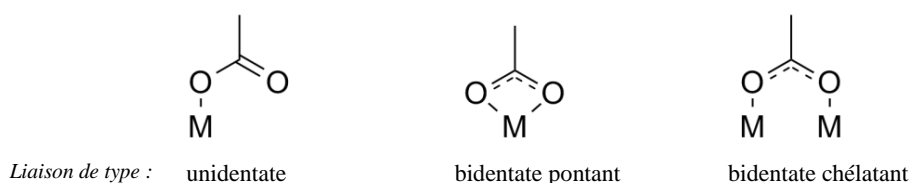


Figure I.8 : Représentation simple des principaux modes de greffage d'un groupe $-\text{COOH}$ sur un oxyde métallique tel que le TiO_2 .

Sur la base de ces exigences, plusieurs types de colorants photosensibilisateurs ont été conçus, synthétisés et étudiés ces deux dernières décennies. On distingue deux grandes familles de colorants employées pour la sensibilisation des semi-conducteurs: les complexes de coordination et plus particulièrement les complexes de ruthénium, et les colorants dits organiques [54]. Toutefois, dans les deux cas, l'optimisation d'un colorant passe par l'amélioration soit de sa couverture spectrale (LHE) soit du rendement d'injection ou de collecte des charges ou, encore mieux, de tous à la fois.

3.3.5.1. Les complexes de ruthénium : état de l'art

Les complexes de coordinations utilisés comme colorants sont principalement de complexes de ruthénium II. Ces complexes ont été très étudiés en raison de leur large gamme d'absorption du spectre solaire. Leurs bonnes propriétés électrochimiques et le long temps de vie de leur état excité en font de bons candidats pour les cellules solaires de type Grätzel. Le métal doit avoir des ligands possédant plusieurs fonctions de greffage. En général, il s'agit de ligands de type bipyridinyle ou terpyridinyle substitué par une fonction acide carboxylique.

Majoritairement, la transition du transfert de charge dans les cellules solaires à colorants est de type MLCT (Metal-to-Ligand Charge-Transfert) [55,56].

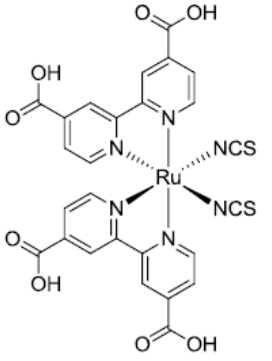
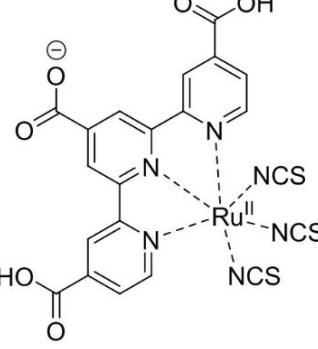
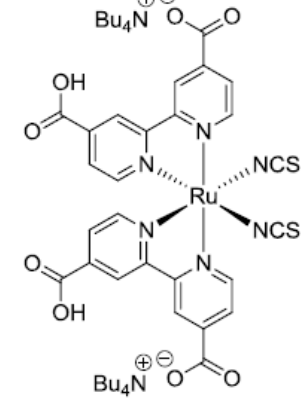
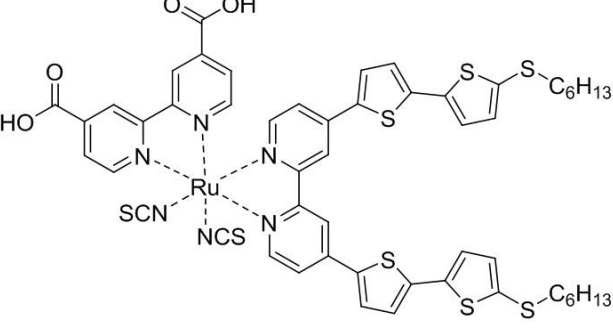
La première molécule utilisée comme colorant dans les cellules de type Grätzel par O'Regan et Grätzel est un complexe comportant trois atomes de ruthénium II greffé grâce à l'une des fonctions acide carboxylique sur du dioxyde de titane mésoporeux [6]. Ce composé a été déjà décrit dans la littérature. Le rendement photovoltaïque de 7,1 % a été obtenu. Ce rendement de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique a été une avancée dans les cellules solaires à colorant en raison des faibles rendements photovoltaïques (de l'ordre du pourcent) obtenues auparavant. A la suite de ces travaux, de très nombreux exemples de colorants à base de complexes de coordination de ruthénium existent dans la littérature dont les plus performants sont représentés dans le Tableau I.4.

3.3.5.2. Les colorants organiques : état de l'art

Depuis une dizaine d'années, de nombreux efforts ont été consacrés à la réalisation de colorants organiques [61]. Leur utilisation est une alternative importante à l'utilisation des complexes de ruthénium. En effet, ces molécules non-dépendantes de métaux rares et onéreux possèdent de nombreuses qualités, ce qui a motivé un certain nombre des travaux de cette thèse. Leurs avantages sont les suivants :

- i- Ils coûtent moins chers que les complexes de ruthénium et leurs prix ne sont pas aussi fluctuants que ceux du ruthénium.
- ii- Ils peuvent absorber la lumière de manière très intense (coefficient d'absorption molaire pouvant dépasser 10^5 L/mol/cm) contrairement au complexe de ruthénium qui excède difficilement des coefficients d'absorption molaire de $1,5 \cdot 10^4$ L/mol/cm.
- iii- Ils ont une grande diversité de structures ce qui rend leur développement plus modulable.

Tableau I.4 : Exemples de complexes de ruthénium

Colorant		Rendement
N3 1993		10.0% [57]
N749 1997		10.3% [58]
N719 1999- 2005		11.2% [59]
CYC-B11 2009		11.5% [60]

Au vu de la très grande variété des structures publiées, cette partie se concentrera sur les colorants les plus efficaces à l'heure actuelle, en dégagant les propriétés à l'origine de ces bonnes performances. Afin de faciliter la présentation, on peut distinguer, conceptuellement parlant, deux types de sensibilisateurs :

- Le premier correspond à des structures de chromophore « classique » telles que les porphyrines [62], les phthalocyanines [63], les pérylènes [64] ou encore les coumarines [65], dont la structure a été optimisée pour sensibiliser efficacement les semi-conducteurs,
- La seconde catégorie regroupe les sensibilisateurs dont la bande d'absorption dans le visible résulte d'une transition de transfert de charges, provoquée par une structure *push-pull* de type « donneur - connecteur π -conjugué - accepteur » (D- π -A). Ce modèle sera décrit plus en détail dans le paragraphe suivant. Cette catégorie regroupe notamment les colorants *push-pull* à base de groupement donneur du type trisarylamine [66], ou encore à base de carbazole [67]. Nous allons détailler ci-après un exemple de chacune de ces catégories.

Structure D- π -A

Il s'agit de l'assemblage covalent d'un groupement donneur d'électrons (ex : diarylamino) et d'un groupement accepteur d'électrons (ex : l'acide cyanoacrylique). Ces deux groupements sont parfois séparés par un espaceur (ex : thiophényl). On parle alors de structure D- π -A ou encore de molécules « push-pull ». Ce type de structure donne naissance à des transitions électroniques entre le donneur et l'accepteur. En termes orbitales, l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO) et la LUMO sont respectivement localisées sur le donneur et sur l'accepteur. Ce type de transition est dite transition à transfert de charge et elles peuvent conduire à un état excité à charges séparées de type [D+ π -A-]*. C'est-à-dire qu'il y a une variation de la densité électronique de la molécule suite à cette transition. Celle-ci diminue au niveau du donneur et augmente au niveau de l'accepteur. Ce type de transition est très intense et peut donner lieu à un état à charges séparées possédant un long temps de vie. Dans leur conception, ces molécules sont inspirées de la photosynthèse car, comme dans cette dernière, l'absorption d'un photon conduit à un état à charges séparées à longue distance. Ces colorants sont utilisables dans une DSSC si un groupement d'ancrage est placé sur l'accepteur (cf Figure I.9). Dans ces conditions, à l'état excité, la densité électronique élevée au niveau de l'accepteur sera proche de la surface. Une fois l'électron injecté, le trou du colorant oxydé est localisé au niveau du donneur, donc loin de la surface ce qui réduit la vitesse de recapture. La

molécule L1 (Figure I.9) est un exemple de colorant « push-pull » développé pour les DSSC [68]. Son rendement de photoconversion est de 2,5% sur TiO_2 [68].

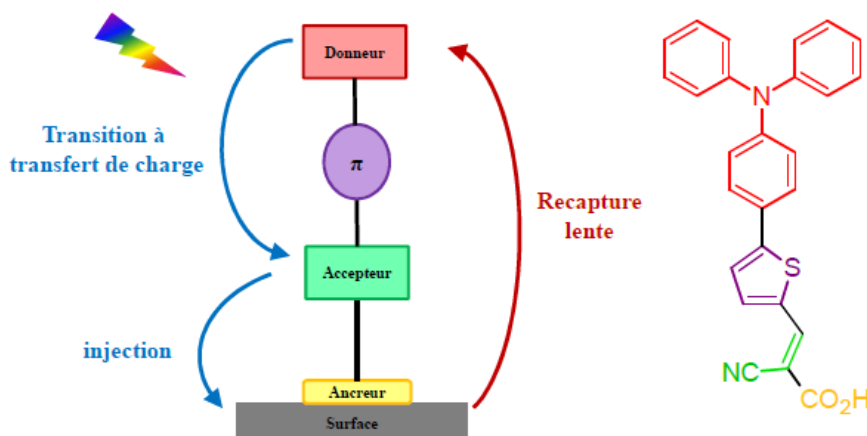


Figure I.9 : Structure et exemple d'un colorant "push-pull" pour les DSSC (molécule L1).

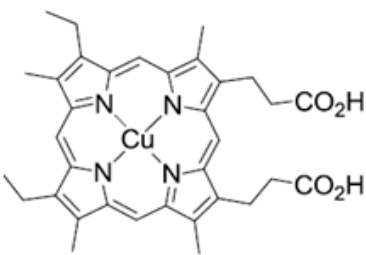
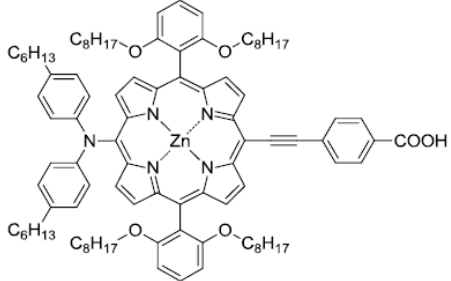
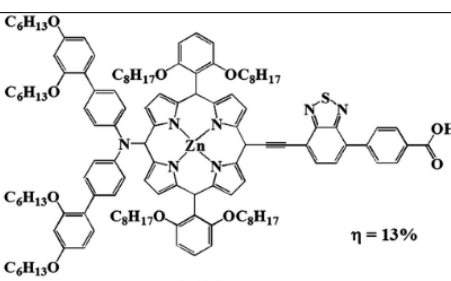
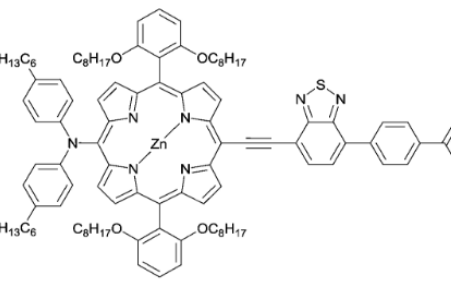
a) Les porphyrines de zinc optimisées

En 1993, Kay et Grätzel proposent la première porphyrine pour sensibiliser le TiO_2 avec **CuP**, donnant un rendement de photo-conversion de 2,6% [69]. Ces dernières années ont vu le développement très important de sensibilisateurs basés sur la structure porphyrine de zinc (PZn) [63]. Ce chromophore possède en effet une absorption large et intense dans le visible et leur synthèse et fonctionnalisation sont relativement bien décrites. Sous l'impulsion de chercheurs, ces molécules ont atteint aujourd'hui des performances très élevées avec un rendement record de 13.15% (Tableau I.5) [72].

En outre, la stratégie d'amélioration la plus efficace consiste à donner un caractère *push-pull* au chromophore pour vectorialiser le transfert de charge dans l'état excité, de l'extrémité de la molécule vers la fonction d'ancrage. En 2012, plus de 95% des colorants publiés possèdent ce type d'agencement. Dans le cas de **YD2-o-C8**, la diphénylamine joue le rôle de donneur et l'acide carboxylique d'accepteur permettant ainsi, lors de la transition électronique, de déplacer la densité électronique de l'amine vers la fonction d'ancrage. Le rendement quantique d'injection s'en trouve alors extrêmement amélioré, d'autant plus que la conjugaison totale du système facilite ce mouvement des charges.

Lorsque cette molécule est employée dans les conditions classiques (électrolyte à base d'iode) le rendement atteint 7,6%. Cependant il a récemment été démontré dans plusieurs publications majeures les avantages de l'emploi des électrolytes à base de complexe de cobalt [$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$][70] En effet, employé avec **YD2-o-C8**, les performances sont grandement améliorées avec presque 12% de conversion de l'énergie solaire.

Tableau I.5 : Exemples de porphyrines

Colorant		Electrolyte	Rendement
CuP 1993		I_3^- / I^-	2.6% [69]
YD2-o-C8 2011 2012		I_3^- / I^- Co^{3+} / Co^{2+}	7.6% [62] 12% [70]
SM315 2014		Co^{3+} / Co^{2+}	13% [71]
GY50 2014		Co^{3+} / Co^{2+}	13.15% [72]

b) Colorants organiques *push-pull*

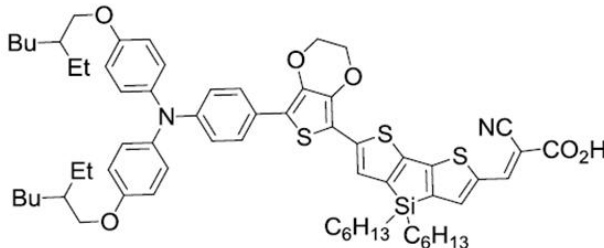
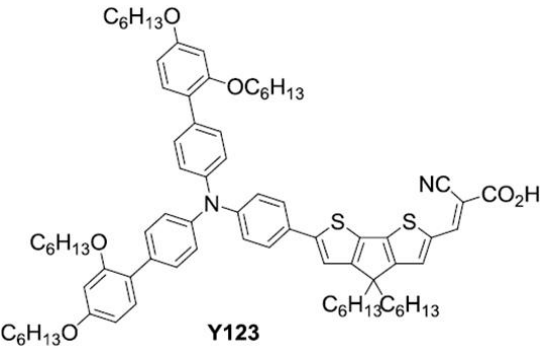
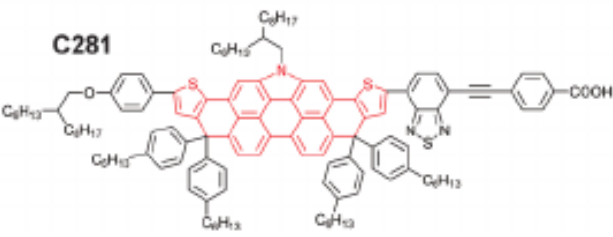
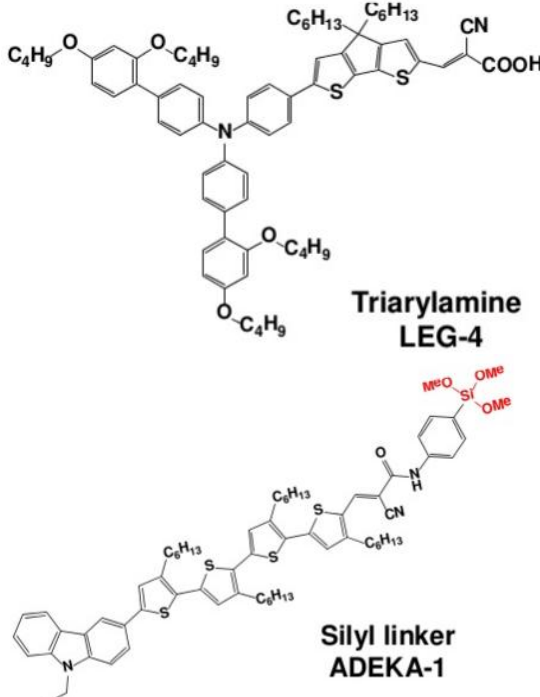
De nouvelles familles de colorants entièrement organiques ont aussi été développées afin de diminuer les coûts de production liés au ruthénium. Le Tableau I-6 présente quelques colorants de différentes familles ainsi que les rendements de photoconversion obtenus avec eux. Cette catégorie de colorant regroupe les structures dont l'absorption provient d'une bande de transfert de charge entre une partie donneuse et une partie attractrice d'électrons. À cette occasion, un très grand nombre de combinaisons de donneur d'électron, de connecteur π -conjugué et d'accepteur ont été testées [73-98]

Dans ce domaine, le colorant **C219** développé par Wang fait figure de référence comme étant le premier à avoir franchi le rendement symbolique de 10% [66]

La structure de **C219** se compose d'une partie donneuse d'électrons, représentée par la trisarylamine, un connecteur π -conjugué, assuré par le monomère 3,4 éthylènedioxythiophène (EDOT) et le groupement dithiènothiophène (DTT). Ces deux entités riches en électron véhiculent aisément les charges d'un bout à l'autre de la molécule. Enfin, la fonction acide cyanoacrylique assure le rôle d'entité électro-attractrice. La HOMO est donc localisée sur la partie trisarylamine et EDOT tandis que la LUMO est centrée sur la fonction cyanoacrylique et le DTT. Lorsque que cette molécule très conjuguée absorbe un photon, il s'ensuit une délocalisation de la densité électronique sur la fonction d'ancrage, favorisant ainsi l'injection efficace d'un électron dans TiO_2 . De plus, la HOMO étant centrée sur la trisarylamine le trou résultant de l'injection s'y trouve majoritairement localisé ce qui conduit à une grande distance entre l'électron et le trou, diminuant la recombinaison des charges géminées. Enfin, ses nombreuses chaînes grasses préservent le colorant de l'agrégation et l'auto-piégeage de la luminescence est ainsi limité.

De la même façon qu'avec la porphyrine YD-o-C8, les électrolytes au cobalt ont permis d'atteindre des rendements très importants. En effet, le colorant **Y123** fondé sur les mêmes principes que C219, a atteint des performances importantes de l'ordre de 10,1% avec notamment une V_{OC} considérable $> 1V$ [70].

Tableau I.6 : Exemples de colorants organiques *push-pull*

Colorant		Electrolyte	Rendement
C219 2010		I_3^-/I^-	10% [66]
Y123 2012		I_3^-/I^- Co^{3+}/Co^{2+}	6.57% [70] 10.1% [70]
C281 2015		I_3^-/I^-	13.1% [99]
LEG-4 & ADEKA-1 2015		I_3^-/I^-	14.3% [100]

3.3.6. Electrolyte

La fonction principale de l'électrolyte est de régénérer le colorant réduit suite à l'injection des électrons vers la bande de conduction du semi-conducteur. La stabilité à long terme des DSSC dépend en partie des propriétés de l'électrolyte. Un bon électrolyte doit :

- i- Avoir une conductivité électrique élevée pour une diffusion rapide des charges,
- ii- Présenter une bonne interface de contact avec le semi-conducteur sensibilisé et la contre électrode,
- iii- Ne pas provoquer la désorption ou la dégradation du colorant,
- iv- Ne pas présenter d'absorptions dans le domaine visible qui risquerait d'écranter l'absorption du colorant.

Les systèmes les plus performants utilisent un électrolyte liquide où le médiateur redox est dissous dans un solvant organique polaire de faible viscosité, permettant une grande mobilité des ions en solution et donc des processus de régénération rapides. Des agents de passivation de surface, comme la 4-*tert*-butylpyridine (t-BP) qui est l'additif le plus fréquemment utilisé, sont généralement ajoutés à l'électrolyte : en s'adsorbant sur le semi-conducteur, la t-BP forme une couche organique bloquant les phénomènes de recombinaison électronique entre le semi-conducteur et le système redox, ceci se traduit par un rehaussement du niveau d'énergie de la bande de conduction de l'oxyde métallique et une augmentation du V_{CO} du système [101].

Les électrolytes liquides les plus utilisés contiennent un système redox de type iode/iodure, le couple I_3^-/I^- possédant en effet un potentiel standard adapté à la régénération d'une majorité des colorants utilisés pour les DSSC. L'utilisation de ce système redox présente néanmoins quelques inconvénients : une fraction significative de la lumière est absorbée en dessous de 500 nm, d'autre part il est corrosif à long terme pour certains constituants de la cellule et il peut réagir avec le colorant.

D'autres électrolytes ont également été développés pour les DSSC, on retrouve ainsi des électrolytes à base de ferrocène (Fc_3^+/Fc) [102], de cobalt (Co^{3+}/Co^{2+}) [103, 104], ou encore de brome (Br_3^-/Br^-) [105, 106]. Le potentiel d'oxydation de ces systèmes redox étant plus élevé que celui du couple I_3^-/I^- , les recherches menées sur ces différents types d'électrolytes visent principalement, à augmenter le V_{CO} des cellules développées et de ce fait le rendement de conversion de ces dernières.

Bien que les cellules solaires à colorant atteignant les plus hauts rendements de conversion à ce jour utilisent un électrolyte liquide, celui-ci présente un inconvénient majeur : son solvant. En effet, la volatilité de ce dernier, associée aux températures de fonctionnement qu'une DSSC peut atteindre ($> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$), rend inévitable son évaporation au fil du temps. Même hermétiquement scellée, une cellule solaire à colorant utilisant un électrolyte liquide verra donc ses performances diminuer assez rapidement dans des conditions d'utilisation réelles. Des alternatives à ces électrolytes liquides ont donc également été développées, comme par exemple : i) le remplacement du solvant volatil par un liquide ionique ; ii) la gélification de l'électrolyte à l'aide de petites molécules ou de polymères ; iii) l'utilisation de matériaux transporteurs de trous.

3.3.7. Contre Electrode

La contre électrode va fermer la DSSC. Son rôle est de récupérer l'électron qui a été injecté par le colorant et de régénérer la forme réduite de la paire redox à partir de la forme oxydée fermant, ainsi, le circuit électrique de la DSSC. En qualité de standard dans le domaine des DSSC, un verre conducteur de type FTO recouvert d'une fine couche de platine, déposée par voie thermique, est généralement employé pour constituer la contre-électrode du système. Ce métal montre en effet une forte conductivité, favorisant les transferts d'électrons, mais aussi une cinétique d'échange électronique élevée avec le médiateur redox, notamment dans le cas où un électrolyte de type iode/iodure est employé.

Le platine est cependant un matériau relativement coûteux, ce qui incite au développement de contre-électrodes de substitution, comme par exemple des CEs à base de carbone (sous forme pyrolytique ou de nanotubes), matériau moins onéreux et présentant de plus une grande stabilité chimique des activités catalytiques pouvant excéder celle du platine [107-112].

Nous allons maintenant caractériser le fonctionnement de la cellule solaire à colorants du point de vue de la cinétique des réactions qui y prennent place. Cela sera l'occasion d'introduire les différents mécanismes responsables de la chute du rendement de la cellule.

3.4. Aspects cinétiques des DSSC.

Le fonctionnement des DSSC tient dans les différentes cinétiques des réactions qui y interviennent, rassemblées sur la Figure I.10. A l'état excité, le colorant injecte l'électron dans

le semiconducteur avec des temps caractéristiques allant 10^{-13} à 10^{-9} s. Ce temps d'injection dépend énormément du couple colorant/oxyde. Pour les injections les plus rapides (10^{-13} s), le colorant s'oxyde avant thermalisation de l'état excité, c-à-d à partir d'un état vibrationnel excité. Le colorant doit aussi injecter avant la perte par fluorescence de l'énergie lumineuse absorbée, qui a lieu en environ 10^{-8} s (temps dépendant du colorant). La régénération du colorant oxydé se fait par I^- en 10^{-6} s, ce qui est plus rapide que la recapture de l'électron par le colorant (10^{-4} s environ). Les électrons dans le semiconducteur ne sont pas mis en mouvement par un champ électrique comme dans les cellules solaires à base de silicium. En effet, les dimensions du semiconducteur sont trop petites (des particules d'environ 15 nm) pour qu'un champ électrique puisse y prendre place [113]. Un champ électrique ne peut pas non plus se propager dans l'électrolyte à cause de la grande concentration en espèces chargées qui écrantent les charges pouvant générer ce champ. Ainsi le transport des électrons dans le semiconducteur se fait par diffusion sous l'effet du gradient de densité électronique. Le temps de diffusion est de l'ordre de la milliseconde.

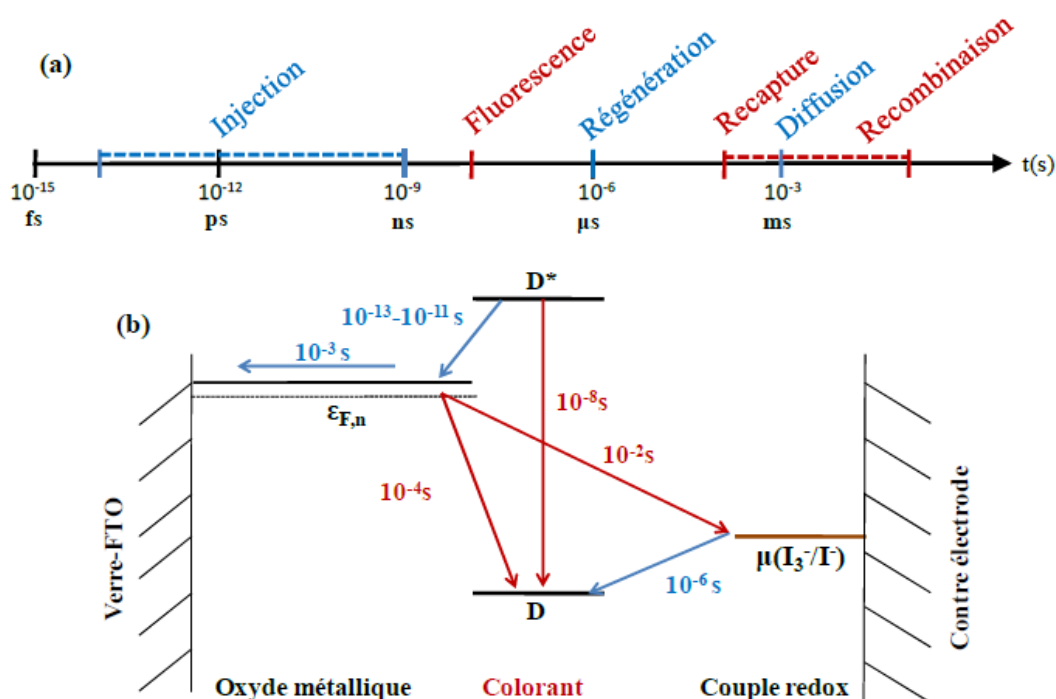


Figure I.10 : (a) Echelle des temps caractéristiques des réactions intervenant dans une DSSC. (b) Représentation de ces temps sur le diagramme énergétique de fonctionnement de la DSSC.

Deux des principaux mécanismes parasites au fonctionnement de la cellule sont la capture des électrons dans le semiconducteur par le colorant oxydé (la recapture) ou par l'oxydant du couple redox (la recombinaison). La régénération du colorant oxydé par le réducteur de l'électrolyte étant, en général, plus rapide que la recapture, la perte de rendement de la cellule

par ce mécanisme est marginale. Par contre, la recombinaison peut être un véritable facteur de chute de rendement. Différents moyens peuvent être employés pour la limiter, à commencer par travailler avec une concentration en I_3^- très faible (10 fois plus faible que celle de I^-). Il est aussi possible de bloquer l'accès de la surface à I_3^- en co-adsorbant des molécules sur la surface avec le colorant. Il peut s'agir soit de molécules, telles que les dérivés de l'acide cholique, adsorbées en même temps que le colorant (Figure I.11a) [114], soit des molécules ajoutées à l'électrolyte qui vont s'insérer dans les sites de surface laissés vacants par le colorant dont la tertbutyl-pyridine n'est qu'un exemple (Figure I.11b) [115,116]. Le colorant peut aussi posséder des groupements stériquement encombrant comme des chaînes alkyles qui vont empêcher I_3^- de s'approcher de la surface [117,118].

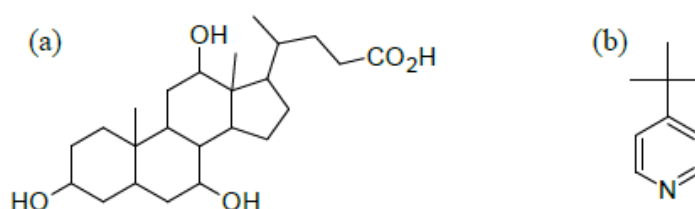


Figure I.11 : (a) Acide cholique, (b) 4-tert-butylpyridine

3.5. Avantages et inconvénients des cellules solaires à colorant

Depuis leur découverte il y a une vingtaine d'années, les cellules solaires à colorant ont connu de nombreuses améliorations, fruits des travaux de nombreux laboratoires dans le monde, notamment dans le domaine de l'amélioration des performances et de la stabilité des composants.

En effet, deux problèmes ont longtemps empêché les applications industrielles de voir le jour. D'une part la stabilité des performances, de laquelle découle la durée de vie de la cellule, a longtemps été faible en raison de la dégradation du colorant, mais la mise au point de nouveaux complexes de ruthénium comme photosensibilisateurs a considérablement amélioré ce point. D'autre part, la nature liquide de l'électrolyte constitue également un point faible, puisqu'elle impose une encapsulation solide et fiable durant toute la durée de vie de la cellule, afin d'éviter toute évaporation et libération de liquide. Ce problème est une cause supplémentaire de la faible durée de vie de l'ensemble. L'introduction d'électrolytes quasi-solides, sous forme de gel, permet de résoudre ce défaut tout en apportant de nouvelles améliorations comme la flexibilité des cellules et la possibilité d'utiliser de nouveaux

procédés de fabrication, encore plus simples et moins coûteux. Par conséquent, des applications commerciales variées sont aujourd'hui plus que jamais envisageables dans un avenir proche, et de nombreux prototypes existent déjà.

A ce stade il est intéressant de récapituler les points forts et les points faibles de ces cellules, et de les comparer avec les technologies photovoltaïques déjà existantes sur le marché. Les principaux points forts sont : i) leur faible coût ; ii) un procédé de fabrication peu énergivore (dette énergétique de deux à quatre mois contre deux à quatre ans pour les cellules au silicium) ; iii) une stabilité des performances à haute température et au cours du temps; iv) un fonctionnement possible en lumière diffuse ou avec un faible éclairage ; v) la possibilité de réaliser des panneaux souples et légers ; vi) le caractère esthétique lié à la transparence et à la couleur modulable des cellules. Certains points faibles existent cependant : i) un rendement maximal limité (12 % en laboratoire, contre 25 % pour une cellule silicium monocristallin classique) ; ii) l'absence de retour d'expérience à l'échelle industrielle.

Ce sont pour toutes ces raisons que certains industriels ont commencé à développer des produits utilisant des DSSC. Des exemples d'applications sont présentés ci-dessous :

a) Cellules à colorant pour le bâtiment et la production d'électricité

- Aquarium avec de faux papillons qui battent des ailes grâce à l'électricité générée par les fausses feuilles en DSSC [119]
- Fenêtres en DSSC semi-transparentes mises au point par la société DyeSol. [120]
- Des lampions dont les façades en DSSC permettent de recharger une batterie le jour et faisant fonctionner une lampe la nuit ont été développés par Sony [121]

b) Cellules à colorant pour l'automobile

Un partenariat entre la société Solarprint et le centre de recherche du constructeur automobile Fiat étudie actuellement un projet pour apposer des cellules photovoltaïques sur différents éléments de la carrosserie d'une automobile. D'autre part le premier véhicule tirant exclusivement son énergie de cellules à colorant a récemment participé à une compétition dédiée aux véhicules solaires, avec des résultats honorables. [122]

c) Cellules à colorant pour les applications mobiles

De par leurs caractéristiques, les cellules à colorant sont de très bonnes candidates pour toutes les applications mobiles (chargeurs portatifs pour les téléphones portables, les ordinateurs ou encore les baladeurs audio). D'une part, leur faible poids et leur flexibilité mécanique permettent un transport aisé, d'autre part leur rendement correct en lumière

diffuse permet une utilisation en intérieur ou en cas de faible ensoleillement. De plus, l'adaptabilité de ce type de cellules permet de les intégrer sur n'importe quel objet, comme un sac à dos ou une tente de camping, ou bien directement sur l'appareil portatif [122]. Par ailleurs, ces cellules ouvrent à une multitude de possibilités en matière d'esthétique originale pour les appareils électroniques portatifs. Ceci est parfaitement illustré par un prototype de lunettes de soleil, dont les verres intègrent des cellules à colorant, qui peuvent aussi avoir fonction de chargeur d'appareil mobile [123].

d) Clavier solaire pour Mac et housse de protection pour iPad avec clavier intégré.

La société G24 Innovations Limited (G24i), en collaboration avec Logitech ont créé un clavier sans fil autoalimenté par des DSSC et la première housse pour tablette numérique (iPad et Pad2) à clavier photovoltaïque intégré. Cela représente la première application à grande échelle [125] de la technologie des DSSC dans le domaine de l'électronique grand public.

Malgré ces efforts, beaucoup de travaux restent à faire. Les principaux axes d'études actuellement développés sont les suivants :

- Améliorer les colorants à base de ruthénium afin d'augmenter leurs gammes de réponse spectrale, afin de les rendre hydrophobes et d'augmenter leurs stabilités chimiques.
- Trouver de nouveaux colorants totalement organiques (c.-à-d. sans ruthénium) afin de réduire, encore et toujours, les coûts de production.
- Améliorer l'électrolyte principalement en remplaçant le couple redox I_3^-/I^- mais aussi en trouvant de nouveaux solvants et de nouveaux additifs.
- Trouver de nouveaux matériaux catalysant la réduction de I_3^- pour remplacer le platine.
- D'un point de vue purement scientifique, de nombreux mécanismes intervenant lors du fonctionnement des DSSC ne sont pas encore totalement élucidés. Ainsi, le « multi trap model » [126], qui explique la diffusion des électrons dans le semiconducteur, ne permet pas encore d'expliquer quantitativement le comportement de la tension aux bornes de la cellule en fonction de l'intensité lumineuse incidente. Ces mécanismes dépendent de la combinaison oxyde/colorant/électrolyte utilisée ce qui rend leurs déterminations très difficiles et pas toujours transférables d'un système à l'autre.

Dans ce contexte, les méthodes théoriques fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui permettent d'étudier les propriétés liées à la structure électronique des systèmes chimiques via une approche quantique, apparaissent de plus en plus aptes à étudier les DSSC.

En effet, les développements réalisés ces dernières années permettent d'étudier l'interaction de molécules avec des surfaces, l'interaction de molécules avec des rayonnements et la prise en compte de l'environnement (généralement le solvant) par des modèles implicites très performants. A cela s'ajoute l'augmentation des puissances de calculs accessibles aujourd'hui et l'optimisation des algorithmes de calculs. Nous voyons que ces divers développements permettent d'étudier des systèmes aussi complexes que les DSSC, complexes par les phénomènes chimiques y prenant place et complexes par le grand nombre d'atomes y intervenant.

Ce travail de doctorat prend place dans ce contexte. L'objectif est d'étudier une nouvelle famille de colorants organiques afin de déterminer leurs capacités à générer un photocourant dans le domaine des DSSC. La méthodologie employée est une approche théorique. Les colorants isolés et adsorbés sur la surface de l'oxyde sont étudiés. L'influence de l'électrolyte sur le système oxyde/colorant est aussi investigué.

Références

- [1] OECD/IEA, World Energy Outlook, 2017.
- [2] statistical review of world energy June 2017:
<http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>
- [3] A. Jager-Waldau, Renewable Sustainable Energy Reviews, 11 (2007) 1414
- [4] V. Ananthachar, Proceedings of ISES Solar World Congress 2007: Solar Energy and Human Settlement, Springer (2007) 2951.
- [5] C. J. Brabec, Solar Energy Materials and Solar Cells, 83 (2004) 273.
- [6] B. O'Regan, et M. Gratzel, Nature, 353 (1991)737
- [7] M. T. Lloyd, J. E. Anthony et G. G. Malliaras, Materials Today, 10 (2007) 34.
- [8] A. C. Mayer, S. R. Scully, B. E. Hardin, M.W. Rowell et M. D. McGehee, Materials Today, 10 (2007) 28.
- [9] C. Honsberg, Bowden, Sydney australia: Univ of south Wales, 1998.
- [10] A. Moliton, Optoelectronics of Molecules and Polymers. Springer (2006).
- [11] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Prog. Photovolt. Res. Appl. 21 (2013) 1.
- [12] K. Yoshikawa , H. Kawasaki, W. Yoshida et al., Nat Energy. 2 (2017) 17032
- [13] J. Benick, A. Richter, R. Müller et al., IEEE J Photovoltaics. 7 (2017) 1171.
- [14] BM. Kayes, H. Nie, R. Twist, SG. Spruytte, F. Reinhardt, IC. Kizilyalli, GS. Higashi, Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2011.
- [15] T. Kato, A. Handa, T. Yagioka, T. Matsuura, K. Yamamoto, S. Higashi, J.L. Wuc, K. F. Tai, H. Hiroi , T. Yoshiyama, T. Sakai, H. Sugimoto, 44th IEEE Photoovoltaic Specialists Conference, Washington DC, June (2017) 25.
- [16] First Solar press release, first solar builds the highest efficiency thin film PV cell on record, 5 August 2014.
- [17] T. Matsui, H. Sai, T. Suezaki, M. Matsumoto, K. Saito, I. Yoshida, M. Kondo, Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2013) 2213.
- [18] K. Sasaki, T. Agui, K. Nakaido, N. Takahashi, R. Onitsuka, T. Takamoto. Proceedings, 9th International Conference on Concentrating Photovoltaics Systems. Japan: Miyazaki; 2013.
- [19] S. Mori, H. Ohoka, H. Nakao, T. Gotanda, Y. Nakano, H. Jung, A. Iida, R. Hayase, N. Shida, M. Saito, K. Todor, T. Asakura, A. Matsui, M. Hosoya, MRS Proceedings, 1737 (2015) (DOI: <https://doi.org/10.1557/opl.2015.540>).
- [20] R. Komiya, A. Fukui, N. Murofushi, N. Koide, R. Yamanaka and H. Katayama, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, November (2011) 2C-5O-08.
- [21] WS. Yang, JH. Noh, NJ. Jeon et al., Science, 348 (2015) 1234.
- [22] A. Mishra, P. Bäuerle, Chem. Int. Ed. 51 (2012) 2020.
- [23] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, Nature Photon 6 (2012) 153.
- [24] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 841.
- [25] <http://optics.org/news/4/1/36>
- [26] a) L. Dou, J. You, J. Yang, C.-C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, Y. Yang, Nature Photon, 6 (2012) 180.
b) J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, Y. Yang, Nat. Commun, 4 (2013) 1446.
- [27] N. Yeh, P. Yeh, Renew. Sust. Energ. Rev.21 (2013) 421.
- [28] H. S. Jung, J-K. Lee, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 1682.
- [29] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J Am Chem Soc, 131 (2009) 6050.

- [30] (a) H. S. Jung, N.-G. Park, *Small*, 11 (2015) 10.
(b) K. Wang, C. Liu, P. Du, J. Zheng, X. Gong, *Energ Environ Sci*, 8 (2015) 1245.
- [31] N. Espinosa, L. Serrano-Luján, A. Urbina, F. C. Krebs, *Sol Energ Mat Sol C*, 137 (2015) 303.
- [32] H. Tributsch, *J. Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 261.
- [33] S. Ito, T. N. Murakami, P. Compte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4613.
- [34] J. Gong, J. Liang, and K. Sumathy, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16 (2012) 5848.
- [35] T. Kawashima, H. Matsui, N. Tanabe, *Thin Solid Films* 445 (2003) 241.
- [36] G. E. Tulloch, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* 1 (2004) 209.
- [37] S. Ito, P. Liska, P. Comte, R. Charvet, P. Péchy, U. Bach, L. S. Mende, S. M. Zakeerudin, A. Kay, M. K. Nazeerudin, M. Graetzel, *Chem. Comm.* (2005) 4351.
- [38] J. K. Kim, K. Shin, K. S. Lee, J. H. Park, *J. Electrochem. Sci.* 1 (2010) 81.
- [39] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- [40] M. Grätzel, *Nature* 414 (2001) 338.
- [41] K.L. Lv, J.G. Yu, J.J. Fan, M. Jaroniec, *CrystEngComm* 14 (2011) 7044.
- [42] R. Zhang, S. Kumar, S. Zou, L. L. Kerr, *Cryst. Growth Des.*, 8 (2008) 381.
- [43] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, et al., *Adv. Funct. Mater.*, 19 (2009) 17.
- [44] T. Pauporté, G. Bataille, L. Joulaud, F. J. Vermersch, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 194.
- [45] X.R. Cao, G.H. Tian, Y.J. Chen, J. Zhou, W. Zhou, C.G. Tian, H.G. Fu, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 4366.
- [46] M. Mollavali, C. Falamaki, S. Rohani, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 12239.
- [47] Z. Liu, C. Liu, J. Ya, E. Lei, *Renew. Energ.* 36 (2011) 1177.
- [48] P. M. Sommeling, B. C. O'Regan, R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. T. Bakker, J. M. Kroon, J. A. M. Van Roosmalen, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 19191.
- [49] B. C. O'Regan, J. R. Durrant, P. M. Sommeling, N. J. T. Bakker, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 14001.
- [50] P. R. F. Barnes, A. Y. Anderson, S. E. Koops, J. R. Durrant, B. C. O'Regan, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2008) 1126.
- [51] H. Choi, I. Raabe, D. Kim, F. Teocoli, C. Kim, K. Song, J.-H. Yum, J. Ko, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chemistry*, 16 (2010) 1193.
- [52] E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1283.
- [53] M. Haukka, P. Hirva, *Surface Sci.* 511 (2002) 373.
- [54] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Klöö, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595.
- [55] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 1788
- [56] S. D. Sousa, Thèse de doctorat : Bordeaux, Université de Bordeaux 1, (2013) 237
- [57] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382.
- [58] M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Gratzel, *Chem. Commun.* (1997) 1705.
- [59] a) M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, Christian-H. Fischer, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6298.
b) M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 16835.
- [60] C. Chen, M. Ang, M. J. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc, J. Decoppet, J.H. Tsai, C. Grätzel, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *ACS Nano* 3 (2009) 3103.
- [61] Y. Ooyama, Y. Harima, *ChemPhysChem* (2012).
- [62] A. Yella, H.W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W. Diau, C.Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, 334 (2011) 629.
- [63] M.G. Walter, A.B. Rudine, C.C.J. Wamser, *Porphyryns Phthalocyanines* 14 (2010) 759.

- [64] C. Li, J.H. Yum, S.J. Moon, A. Herrmann, F. Eickemeyer, N.G. Pschirer, P. Erk, J. Schöneboom, K. Müllen, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, *ChemSusChem* 1 (2008) 615.
- [65] K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Langmuir* 20 (2004) 4205.
- [66] W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, *Chem.Mater.* 22 (2010) 1915.
- [67] N. Koumura, Z.S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14256.
- [68] D.P. Hagberg, T. Marinado, K.M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Org. Chem.* 72 (2007) 9550.
- [69] A. Kay, M. Graetzel, *The Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 6272.
- [70] J.H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J.E. Moser, C. Yi, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat Commun* 3 (2012) 631.
- [71] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* 6 (2014) 242.
- [72] A. Yella, C.L. Mai, S.M. Zakeeruddin, S.N. Chang, C.H. Hsieh, C.Y. Yeh, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 2973.
- [73] J. Wang, K. Liu, L. Ma, X. Zhan, *Chem Rev* 116 (2016) 14675.
- [74] M. Liang, J. Chen, *Chem Soc Rev* 42 (2013) 3453.
- [75] J.S. Ni, T.Y. Chiu, W.S. Kao, H.J. Chou, C.C. Su, J.T. Lin, *ACS Appl Mater Interfaces* 8 (2016) 23066.
- [76] YK. Eom, SH. Kang, IT. Choi, Y. Yoo, J. Kim, HK. Kim, *J Mater Chem A* 5 (2017) 2297.
- [77] X. Li, B. Xu, P. Liu, Y. Hu, L. Kloo, J. Hua et al, *J Mater Chem A* 5 (2017) 3157.
- [78] Y. Ren, J. Liu, A. Zheng, X. Dong, P. Wang, *Adv Sci* (2017) 1700099.
- [79] L. Yang, S. Chen, J. Zhang, J. Wang, M. Zhang, X. Dong et al. *J Mater Chem A* 5 (2017) 3514.
- [80] H. Li, M. Fang, R. Tang, Y. Hou, Q. Liao, A. Mei et al. *J Mater Chem A* 4 (2016) 16403.
- [81] W. Zhang, Y. Wu, X. Li, E. Li, X. Song, H. Jiang et al. *Chem Sci* 8 (2017) 2115.
- [82] Y. Wang, Z. Zheng, T. Li, N. Robertson, H. Xiang, W. Wu et al. *ACS Appl Mater Interfaces* 8 (2016) 31016.
- [83] Z. Shen, J. Chen, X. Li, X. Li, Y. Zhou, Y. Yu et al. *ACS Sustain Chem Eng* 4 (2016) 3518.
- [84] H. Dong, M. Liang, C. Zhang, Y. Wu, Z. Sun, S. Xue, *J Phys Chem C* 120 (2016) 22822.
- [85] Z. Wang, M. Liang, H. Dong, P. Gao, Y. Su, P. Cai et al. *Org Lett* 19 (2017) 3711.
- [86] P. Dai, H. Dong, M. Liang, H. Cheng, Z. Sun, S. Xue, *ACS Sustain Chem Eng* 5 (2017) 97.
- [87] C. Zhang, S. Wang, Y. Li, *Sol Energy* 157 (2017) 94.
- [88] a) S. Wang, R. Yang, J. Guo, G. Li, *Synth Met* 215 (2016) 184
b) W. Gao, M. Liang, Y. Tan, M. Wang, Z. Sun, S. Xue, *J Power Sources* 283 (2015) 260.
- [89] M. Matsui, R. Kimura, Y. Kubota, K. Funabiki, K. Manseki, J. Jin et al. *Dyes Pigment* 147 (2017) 50.
- [90] S.G. Chen, H.L. Jia, X.H. Ju, H.G. Zheng, *Dyes Pigment* 146 (2017) 127.
- [91] G. Wang, Z. Liu, Y. Deng, L. Xie, S. Tan, *Dyes Pigment* 145 (2017) 427.
- [92] R. Yan, X. Qian, Y. Jiang, Y. He, Y. Hang, L. Hou, *Dyes Pigment* 141 (2017) 93.
- [93] D.X. Zhao, L.Y. Bian, Y.X. Luo, M.D. Zhang, H. Cao, M.D. Chen, *Dyes Pigment* 140 (2017) 278.
- [94] M.G. Murali, X. Wang, Q. Wang, S. Valiyaveetil, *Dyes Pigment* 134 (2016) 375.
- [95] S.R. Bobe, A. Gupta, A. Rananaware, A. Bilic, W. Xiang, J. Li et al. *Dyes Pigment* 134 (2016) 83.
- [96] X. Qian, Y.Z. Zhu, J. Song, X.P. Gao, J.Y. Zheng, *Org Lett* 15 (2013) 6034.
- [97] Z. Lu, M. Liang, P. Dai, K. Miao, C. Zhang, Z. Sun et al. *J Phys Chem C* 120 (2016) 25657.
- [98] F. Li, Y. Chen, X. Zong, W. Qiao, H. Fan, M. Liang et al. *J Power Sources* 332 (2016) 345.

- [99] Z. Yao, H. Wu, Y. Li, J. Wang, J. Zhang, M. Zhang, Y. Guo, P. Wang, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 3192.
- [100] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa, M. Hanaya, *Chem. Commun.* 88 (2015) 15894
- [101] S. Zhang, X. Yang, Y. Numata, L. Han, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1443.
- [102] T. Daeneke, T.H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, *Nature Chem.* 3 (2011) 211.
- [103] S. M. Feldt, E. A. Gibson, E. Gabrielsson, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16714.
- [104] J.H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J.E. Moser, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Commun.* 3 (2012) 631.
- [105] C. Teng, X. Yang, C. Yuan, C. Li, R. Chen, H. Tian, S. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Org. Lett.* 11 (2009) 5542.
- [106] C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L.Z. Wu, L. Sun, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 13127.
- [107] C.T. Hsiao, S.Y. Lu, T.Y. Tsai, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 1358
- [108] G.R. Li, F. Wang, Q.W. Wang, X.P. Gao, P.W. Shen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 3653.
- [109] T.N. Murakami, M. Grätzel, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 572.
- [110] J.D. Roy-mayhew, D.J. Bozym, C. Punckt, I.A. Aksay, *ACS Nano* 4 (2010) 6203.
- [111] B.X.Lei, W.J.Fang, Y.F.Hou, J.Y. Liao, D.B.Kuang, C.Y.Su, *J.Photochem. Photobiol. A* 216 (2010) 8.
- [112] Z. Huang, X. Liu, K. Li, D. Li, Y. Luo, H. Li, W. Song, L. Chen, Q. Meng, *Electrochemi. Commun.* 9 (2007) 596.
- [113] A. Hagfeldt, M. Gratzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- [114] X. Jiang, T. Marinado, E. Gabrielsson, D.P. Hagberg, L. Sun, A. Hagfeldt, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2799.
- [115] S. Qu, W. Wu, J. Hua, C. Kong, Y. Long, H. Tian, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 1343.
- [116] K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, *Langmuir* 20 (2004) 4205.
- [117] J.E. Kroeze, N. Hirata, S. Koops, M.K. Nazeeruddin, L. Schmidt-Mende, M. Grätzel, J.R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 16376;
- [118] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, *Chem. Comm.* (2008) 5194.
- [119] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6841.
- [120] *Dye Sensitized Solar Cells* (Ed.: K. Kalyanasundaram), EPFL, Lausanne, 2010.
- [121] Sony, (n.d.) www.sony.net/Fun/design/activity/sustainable/DSCs.
- [122] www.solarprint.ie.
- [123] www.dyesol.com.
- [124] <http://aartlife.com/design/infinite-energy-sig>.
- [125] <http://www.newelectronics.co.uk>.
- [126] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595.

Chapitre II :

Théorie des calculs DFT et TDDFT

1. Généralités

La chimie théorique est une science relativement récente, puisque ce n'est qu'en 1933 que le physicien autrichien Erwin Schrödinger a reçu le prix Nobel de physique, en commun avec Paul Dirac, pour ses travaux représentant, depuis, les fondements de la chimie quantique. En pratique, le nombre considérable de calculs à réaliser dans le cadre de la chimie théorique lie intrinsèquement cette science au développement de l'informatique, tout aussi récent. Il s'agit même de l'une des plus grandes limites encore rencontrée de nos jours.

En effet, l'équation de Schrödinger nous prouve que la connaissance de la fonction d'onde du système donne accès explicitement ou non, à toutes les valeurs caractéristiques du système chimique étudié. Plusieurs stratégies ont été proposées pour résoudre cette équation à savoir les méthodes semi-empiriques, les méthodes *ab initio* et les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Rappelons que la stratégie *ab initio* consiste à introduire les effets de corrélation non pas au niveau de l'hamiltonien du système, mais plutôt au niveau de la fonction d'onde à plusieurs déterminants de Slater. Une alternative à cette stratégie est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui consiste à garder la fonction d'onde sous forme d'un seul déterminant de Slater, mais les effets de corrélation sont plutôt introduits au niveau de l'hamiltonien électronique du système. La DFT connaît un essor spectaculaire depuis une vingtaine d'années (Récompensée par un prix Nobel attribué à Walter Kohn en 1998). En 2012, elle a été l'objet de plus de 10 000 publications [1], dont une part importante concerne des applications en lien avec les expérimentateurs dans des domaines de recherche très variés tel que le photovoltaïque auquel on s'intéresse dans ce travail.

Ce chapitre présente les méthodes de calculs numériques employées pour déterminer les propriétés géométriques, électroniques et optiques des différents systèmes organiques étudiés dans cette thèse. Tout d'abord, une brève description des systèmes à N -corps est réalisée. Ensuite, nous rappellerons dans un premier temps les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par le biais de l'évolution des différents modèles qui ont été proposés. Nous verrons ensuite comment les théorèmes de Hohenberg et Kohn prouvent que la seule connaissance de la densité électronique permet de résoudre l'équation de Schrödinger dans le cadre de la DFT. La fonctionnelle universelle d'Hohenberg et Kohn [2] F_{HK} , qui permettrait une résolution exacte du problème, restant inconnue, nous aborderons l'approche

Kohn-Sham qui contourne ce problème et légitime certaines approximations. Cette théorie reformule les problèmes à N -corps corrélés en un système d'équations indépendantes se résolvant de façon itérative. Ces dernières donnent naissance à différents types de fonctionnelle, elles seront succinctement présentées. Finalement, l'extension dans le domaine temporel de cette théorie, soit la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), est présentée. Celle-ci est nécessaire à la description des transitions optiques, car la DFT ne traite que des états fondamentaux des systèmes alors que la TD-DFT tient compte des états excités de ceux-ci.

2. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

2.1. Description des systèmes à N -corps

La description quantique des propriétés des systèmes condensés, telles que les semi-conducteurs et les hétérojonctions volumiques organiques, nécessite le traitement de nombreux électrons (N) et noyaux (M) d'atomes par l'équation de Schrödinger. Un système à N -électrons de coordonnées $\mathbf{r} = (r_1, \dots, r_N)$ obéit à l'équation de Schrödinger suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

où $\Psi(\mathbf{r}, t)$ est une fonction d'onde totale, c'est-à-dire contenant tous les électrons du système, dépendante du temps. L'hamiltonien $\hat{H}(\mathbf{r}, t)$ est donné par :

$$\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{nn}(t) + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, t) \quad (2)$$

Dans l'équation (2), $\hat{T}_e(\mathbf{r})$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons, $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$ est le terme de répulsion coulombienne entre les électrons, $\hat{V}_{nn}(t)$ est l'opérateur énergie d'interaction entre les noyaux et $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}, t)$ est l'énergie du potentiel externe agissant sur les électrons. Le potentiel externe contient le terme d'attraction coulombienne entre les noyaux et les électrons ainsi que tout autre potentiel dépendant du temps venant perturber les électrons ($\hat{V}_{pert}(\mathbf{r}, t)$). Les expressions mathématiques de ces termes sont données à l'équation (3) en employant les unités atomiques de Hartree, c'est-à-dire en considérant $\hbar = m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3a)$$

$$\widehat{V}_{ee}(r) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (3b)$$

$$\widehat{V}_{nn}(t) = \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu}^M \frac{Z_\nu Z_\mu}{|R_\nu(t) - R_\mu(t)|} \quad (3c)$$

$$\widehat{V}_{ext}(r,t) = - \sum_{\nu=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\nu}{|r_i - R_\nu(t)|} + \widehat{V}_{pert}(r,t). \quad (3d)$$

Dans ces équations, r_i est la position de l'électron i , Z_ν et R_ν sont respectivement la charge et la position du noyau ν et M est le nombre total de noyaux dans le système. La résolution de l'équation de Schrödinger permettrait d'obtenir la fonction d'onde totale du système et par conséquent connaître toutes les propriétés de ce système. Cependant, la résolution de cette équation à N -corps pour des systèmes ne comportant que quelques électrons est en pratique impossible. Il est alors nécessaire de reformuler le problème à plusieurs corps corrélés en un système d'équations pouvant être résolu. De nombreuses approches ont été développées pour accomplir cette tâche, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) qui sont présentées dans les sections suivantes.

2.2. Théories de base de la DFT

Le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur l'utilisation de la densité électronique ρ pour déterminer l'énergie totale E_T du système au lieu de la fonction d'onde. Son origine remonte aux travaux combinés de Thomas, Fermi et Dirac aux années trente [3] qui ont proposé un modèle dans lequel l'énergie totale d'un système physique se compose des termes suivants:

$$E_T(\rho) = T(\rho) + E_{ne}(\rho) + J(\rho) + E_x(\rho) \quad (4)$$

avec

$T(\rho)$:	fonctionnelle d'énergie cinétique
$E_{ne}(\rho)$:	fonctionnelle d'attraction électron-noyau
$J(\rho)$:	fonctionnelle de coulomb
$E_x(\rho)$:	fonctionnelle d'échange

Mais l'application de ce modèle aux atomes et aux molécules avait présenté des limitations très sévères: par exemple la densité de charge peut être infinie au noyau, les molécules peuvent être moins stables que les atomes qui les constituent. Afin d'enlever toutes ces

ambiguïtés, Hohenberg et Kohn [2] ont établi en 1964 deux théorèmes qui ont servi de base pour l'établissement de la véritable théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Premier théorème:

Un système quantique est complètement défini si l'on connaît le nombre d'électrons N et le potentiel d'attraction électron-noyau $V_{Ne}(r)$ appelé potentiel extérieur. L'énergie d'attraction électron-noyau se définit par l'intégrale:

$$E_{ne}(\rho) = \int V_{ne}(r)\rho(r)dr \quad (5)$$

d'où le premier théorème de Hohenberg et Kohn:

"Tout système quantique est défini par une fonctionnelle universelle $F_{HK}(\rho)$ indépendamment de son potentiel extérieur $V(r)$ "

L'énergie totale $E_T(\rho) = T(\rho) + E_{ne}(\rho) + E_{ee}(\rho)$ peut se mettre sous forme de somme de deux parties: l'une dépendante du potentiel extérieur (dépendante des paramètres du système N, Z, r_v et r_v) et l'autre non indépendante de ces paramètres:

$$E_T(\rho) = \int V_{ne}(r)\rho(r)dr + T(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (6)$$

La partie indépendante des paramètres du système définit la fonctionnelle de Hohenberg–Kohn $F_{HK}(\rho)$ dite fonctionnelle universelle indépendante complètement du système:

$$E_T(\rho) = \int V_{ne}(r)\rho(r)dr + F_{HK}(\rho) \quad \text{avec} \quad F_{HK}(\rho) = T(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (7)$$

En connectant ce formalisme à celui de Schrödinger, on voit que $F_{HK}(\rho)$ devrait avoir la forme suivante:

$$F_{HK}(\rho) = \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (8)$$

La forme explicite de l'énergie de répulsion électron-électron $E_{ee}(\rho)$ est une somme du terme classique de coulomb (J) et du terme non classique (E_{xc}) dû aux effets de corrélation et d'échange:

$$E_{ee}(\rho) = J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad \text{avec} \quad J(\rho) = \frac{1}{2} \iiint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (9)$$

On définit la nouvelle fonctionnelle de Hohenberg–Kohn $G_{HK}(\rho)$ qui est simplement une somme de l'énergie cinétique $T(\rho)$ et de l'énergie de corrélation–échange $E_{xc}(\rho)$:

$$G_{HK}(\rho) = T(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (10)$$

L'énergie totale prend alors les formes successives suivantes:

$$\begin{aligned} E_T(\rho) &= \int V_{ne}(r)\rho(r)dr + T(\rho) + E_{ee}(\rho) \\ &= \quad \quad \quad + T(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \end{aligned} \quad (11)$$

ou bien

$$\begin{aligned} E_T(\rho) &= \int V_{ne}(r)\rho(r)dr + F_{HK}(\rho) \\ &= \quad \quad \quad + J(\rho) + G_{HK}(\rho) \end{aligned} \quad (12)$$

La densité $\rho(r)$ est une fonction de la position r d'un électron, elle doit être définie positive et nulle à l'infinie ainsi qu'elle s'intègre pour donner le nombre total d'électrons:

$$\begin{aligned} \rho(r \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int \rho(r)dr &= N \end{aligned}$$

Deuxième théorème:

"La fonctionnelle d'énergie totale $E_T(\rho)$ atteint sa valeur minimale par sa dérivation par rapport à la densité $\rho(r)$ ": $\frac{\delta E_T}{\delta \rho} = 0$

Avec la contrainte de conservation du nombre d'électron total N , on doit introduire le multiplicateur de Lagrange μ pour normaliser la densité tel que:

$$\frac{\delta}{\delta r} \left[E_T(\rho) - \mu \int \rho(r)dr \right] = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \mu = \frac{\delta E_T}{\delta \rho} = \frac{\delta G_{HK}}{\delta \rho} \quad (13)$$

Cette équation, analogue au principe variationnel, montre que la minimisation de l'énergie par rapport à la densité ρ revient seulement à la minimisation de la fonctionnelle universelle $G_{HK}(\rho)$ indépendamment du potentiel extérieur $V_{ne}(r)$. Le multiplicateur μ possède une signification physique moyennant une transformation convenable [4] s'identifie au potentiel chimique du système.

Dans la pratique la résolution des équations de Hohenberg et Kohn telles quelles sont explicitées s'avère difficile. Cette difficulté provient particulièrement du problème de calcul du terme de l'énergie cinétique $T(\rho)$ pour un système d'électrons inhomogènes en interaction.

2.3. Equations de Kohn–Sham

Grâce aux travaux de Kohn et Sham [5] en 1965, les applications pratiques des théorèmes de Hohenberg et Kohn [2] sont devenues faisables. Le principal handicap des équations de Hohenberg et Kohn concerne le terme d'énergie cinétique qui est exprimé en

fonction de la variable ρ alors que le terme de potentiel extérieur reste exprimé en fonction de la variable r :

$$E_T(\rho) = T_s(\rho) + \frac{1}{2} \iiint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + \int V_{ne}(r)\rho(r)dr + E_{xc}(\rho) \quad (14)$$

Pour cela, Kohn et Sham part de l'idée qu'il est impossible de déterminer l'énergie cinétique $T(\rho)$ comme une fonctionnelle de ρ , mais il est possible de l'approcher avec une très bonne approximation par une énergie cinétique d'un système de référence supposé non interagissant, nommé $T_s(\rho)$. L'approche consiste alors à introduire la notion de spinorbitales Φ_i (homologues à ceux introduits dans la méthode de Hartree-Fock pour calculer l'énergie cinétique):

$$T_s(\rho) = \sum_i^N \langle \Phi_i | -\frac{1}{2} \Delta | \Phi_i \rangle \quad (15)$$

Bien entendu, $T_s(\rho)$ d'un système non interagissant n'est pas tout à fait égal à $T(\rho)$ exact, mais Kohn et Sham supposent que le terme résiduel non récupéré par $T_s(\rho)$ est simplement impliqué dans le terme d'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$. Dans ces conditions l'énergie totale s'écrit:

$$E_{DFT}(\rho) = \sum_i^N \langle \Phi_i | -\frac{1}{2} \Delta | \Phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iiint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + \int V_{ne}(r)\rho(r)dr + E_{xc}(\rho) \quad (16)$$

L'application de la méthode de variation, optimisation de $E_T(\rho)$ par rapport aux spinorbitales Φ_i , avec les deux contraintes d'orthogonalité et de conservation du nombre N d'électrons total:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle &= \delta_{ij} \quad \text{avec} \\ \int \rho(r)dr &= \int \sum_i^n \Phi_i(r)\Phi_i^*(r)dr = N \end{aligned}$$

conduit à l'introduction des multiplicateurs de Lagrange μ_{ij} :

$$L(\rho) = E_{DFT}(\rho) - \sum_{ij} \mu_{ij} \left[\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle - \delta_{ij} \right]$$

La dérivation par rapport aux spinorbitales de $L(\rho)$, moyennant une transformation unitaire qui diagonalise la matrice de Lagrange, amène aux célèbres équations de Kohn et Sham:

$$h_{KS}\Phi_i = \varepsilon_i\Phi_i \quad (17)$$

avec:

$$\begin{aligned} h_{KS} &= -\frac{1}{2} \Delta + V_{eff} \\ V_{eff}(r) &= \sum_A^N -\frac{Z_A}{r_A} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \end{aligned} \quad (18)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

On voit que le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ de la théorie de la fonctionnelle de la densité est un potentiel prenant en compte toutes les interactions possibles: attraction électron-noyau (premier terme de l'équation 18), la répulsion moyen d'un électron (r) avec la distribution de charges $\rho(r')$ créée par tous les autres électrons (deuxième terme) ainsi que le terme dû aux effets d'échange et de corrélation (troisième terme); et que l'équation électronique de Kohn-Sham est analogue à celle de Hartree-Fock mais présente l'avantage de tenir compte des effets d'échange et de corrélation plus explicites. Dans la DFT on définit aussi un déterminant de type Slater mais construit sur les spinorbitales Φ_i de Kohn-Sham dit déterminant Kohn-Sham $\Psi_{KS} = |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_N|$. Cependant, les spinorbitales Φ_i de Kohn-Sham n'ont pas la même signification que celle de Hartree-Fock puisqu'elles sont corrélées, mais elles ressemblent à peu près à celles des orbitales naturelles issus de l'interaction de configuration. En pratique la résolution de l'équation Kohn-Sham se fait de manière itérative par la procédure *SCF* vue la dépendance de $V_{eff}(r)$ de la densité ρ via la relation (18). Mais cette résolution nécessite la connaissance du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(r)$ qui est relié à l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$ par:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (19)$$

Il est usuel de décomposer $E_{xc}(\rho)$ en deux contributions l'une relative à l'échange (E_x) et l'autre à la corrélation (E_c) conduisant également à deux contributions (V_x et V_c) au potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\rho)$:

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad \Leftrightarrow \quad V_{xc}(r) = V_x(r) + V_c(r) \quad (20)$$

La recherche d'une bonne fonctionnelle pour approcher l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} continue à être l'objet de nombreuses recherches et un des grands défis de la communauté croissante des théoriciens de la DFT. Dans la littérature, on distingue quatre essentielles familles de méthodes de la DFT suivant l'échelle de Jacob (Figure II.1):

- La première est celle qui utilise l'approximation de la densité locale LDA (*Local Density Approximation*) et son extension aux couches ouvertes LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Ces méthodes sont basées sur le modèle du gaz d'électron uniforme et supposent que les effets d'échange corrélation sont purement locaux et ne dépendent donc que de la densité électronique locale. Elles ne sont a priori ni appropriées pour décrire des systèmes aux fortes variations de densité (avec liaisons faibles), ni précises dans les calculs de quantités thermodynamiques.

- La deuxième famille est celle qui utilise l'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation). Elle améliore les limitations des méthodes LDA (et LSDA) en introduisant les gradients de la densité dans la description des effets d'échange-corrélation. Les corrections les plus utilisées sont celles de Becke (B), de Perdew (P) ou de Lee-Yang-Parr (LYP).
- La troisième famille est celle qui utilise les fonctionnelles meta-GGA, qui contiennent en plus de la densité et de ses gradients la densité d'énergie cinétique.
- La quatrième famille est celle des méthodes hybrides qui combinent les concepts Hartree-Fock (HF) et DFT pour approximer le terme d'échange-corrélation, l'échange électronique étant exact au niveau HF. Dans ces méthodes, où les fonctionnelles introduisent un vrai échange de type Hartree-Fock, l'échange est calculé au moyen des orbitales Kohn-Sham et non de la densité. Ces méthodes utilisent des paramètres semi-empiriques pour optimiser les poids des différentes composantes dans l'expression approximée du terme d'échange-corrélation. Les paramètres sont obtenus par ajustement lors de calculs de quantités thermodynamiques pour des jeux de molécules simples. Sans justification physique à proprement parler, elles améliorent considérablement les longueurs de liaisons dans les géométries optimisées et le calcul des quantités thermodynamiques comparées aux méthodes LDA ou GGA.

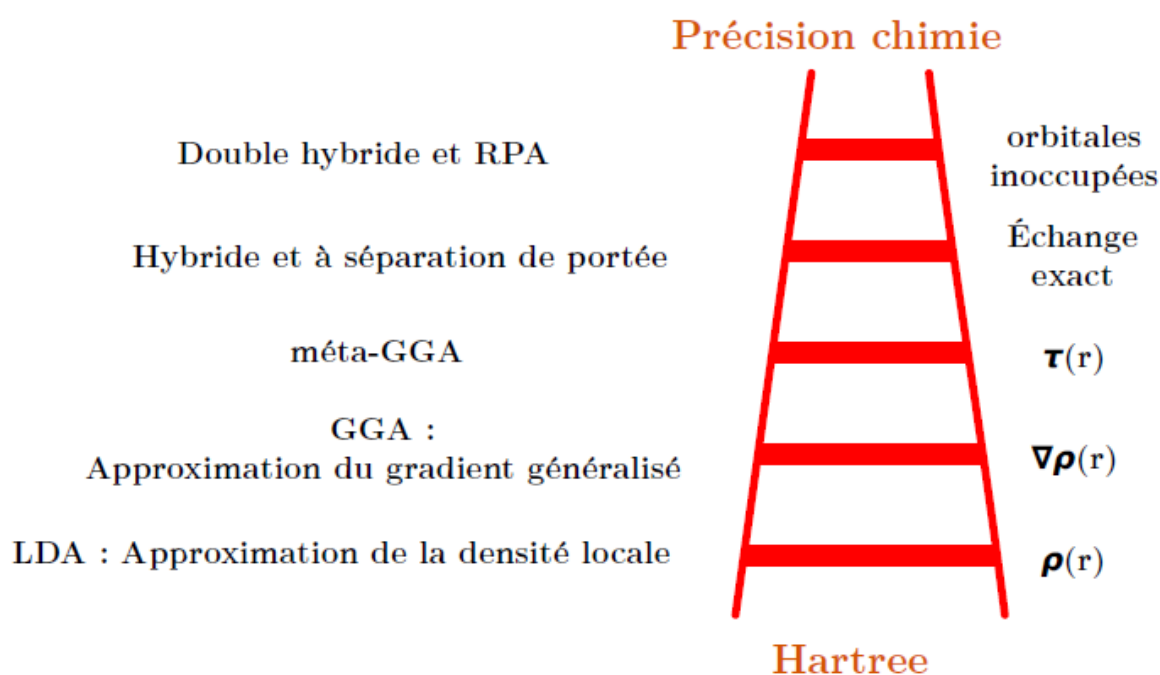


Figure II.1 : Échelle de Jacob de la DFT

2.4. Méthodes de la densité locale (LDA)

Lorsque la variation de la densité $\rho(r)$ est suffisamment lente par rapport à la variable d'espace r , l'approximation LDA peut être appliquée. Celle-ci se base sur le comportement local d'un gaz d'électrons uniforme. Elle suppose que l'énergie E_{xc} pour un système inhomogène (atome, molécule ou solide) peut être obtenue en appliquant les résultats d'un gaz d'électrons uniforme à des portions infinitésimales de la distribution électronique, chacune ayant $\rho(r)dr$ électrons. Une contribution de chaque portion $\rho(r)dr$ à ε_{xc} est $\rho\varepsilon_{xc}(\rho)dr$. En sommant sur tout l'espace on obtient:

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (21)$$

où ε_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par particule. La décomposition donne:

$$E_x(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_x(\rho) dr \quad \text{et} \quad E_c(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_c(\rho) dr$$

L'énergie d'échange $E_x(\rho)$ est donnée par la fonctionnelle de Dirac proposée en 1927 [3] (parfois appelée Slater-Dirac):

$$E_x = \int \rho \varepsilon_x dr = C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (22)$$

L'énergie de corrélation $E_c(\rho)$ est donnée aussi par une fonctionnelle ne dépendant que de la densité locale comme celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [6] qui est la plus utilisée et nommée VWN. Celle-ci est obtenue par une interpolation analytique sur une base de donnée d'énergie de corrélation du gaz d'électrons issue de calculs "Monte-Carlo" quantique.

L'expérience a montré que l'application de l'approximation locale à des systèmes présentant une variation non lente de la densité, conduit à une sous-estimation de 10 à 20% de l'énergie d'échange et à une surestimation de 100% de l'énergie de corrélation [7]. Ainsi pour étudier des systèmes présentant une densité électronique inhomogène, il est nécessaire d'aller au-delà de l'approximation locale (LDA) et d'introduire le gradient de la densité ($\nabla\rho$) qui peut prendre en compte cette variation non lente de la densité (inhomogénéité de la distribution électronique).

Comme nous venons de le voir dans le cadre des approximations de la fonctionnelle de la densité, notées DFA (Density Functional Approximations), la décroissance exponentielle du potentiel d'échange-corrélation, au lieu d'être en $1/r$, engendre une mauvaise représentation des interactions à longue distance. Cette erreur, nommée erreur d'auto-

interaction (SIE, pour “self-interaction error”), est liée au fait que ces approximations, basées sur la densité de spin locale (LSDA), décrivent mal l’état fondamental qui devrait être, dans le cadre de la DFT pure, strictement sans auto-interaction. C’est pourquoi, afin d’introduire un effet non local de l’échange-corrélation dans le modèle KS-DFT, Becke proposa en 1988 d’incorporer dans sa fonctionnelle d’échange B88 [8] une petite part d’échange exact Hartree-Fock.

Dans le cadre général des DFA, l’énergie d’échange-corrélation s’écrit donc :

$$E_{xc} = c_x E_x^{HF} + E_{xc}^{DFA} \quad (23)$$

où c_x prend généralement des valeurs comprises entre 0,2 et 0,25 [9] pour les données thermodynamiques et entre 0,4 et 0,6 [10] pour les études cinétiques.

2.5. Méthodes du gradient généralisé (GGA)

a- Fonctionnelles non hybrides

L’introduction de la dépendance par rapport au gradient de la densité électronique $\nabla\rho(r)$ dans l’expression explicite de l’énergie d’échange-corrélation permet de tenir compte des effets non locaux. L’expression de l’énergie d’échange-corrélation s’écrit alors:

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int A_{xc}(\rho) dr + \int B_{xc}(\rho)(\nabla\rho) dr + \dots \\ E_{xc}[\rho] &= \int \rho \varepsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho] dr \end{aligned} \quad (24)$$

Cette expression montre que l’énergie d’échange-corrélation par particule dépend de la densité au point r et du gradient $\nabla\rho(r)$ au même point. Les corrections ainsi introduites conduiront aux fonctionnelles GGA (“Generalized Gradient Approximation”). La fonctionnelle d’énergie d’échange-corrélation s’écrit généralement sous la forme:

$$E_{xc}(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r) f_{xc}(r, r')}{|r - r'|} dr dr' \quad (25)$$

où $f_{xc}(r, r')$ est la fonction d’échange-corrélation introduite pour la correction du gradient de la densité. Cette relation montre que l’énergie d’échange-corrélation provient de l’interaction électrostatique entre chaque électron au point r et la densité de charge du "trou" d’échange-corrélation $f_{xc}(r, r')$ à la position r' . Ce "trou" n’est autre que la zone de "déplétion" créée autour de l’électron par un autre électron, principe de Pauli (pour les électrons de même spin) et de la répulsion de Coulomb (empêchant deux électrons de se trouver au même endroit et au même moment) [7]. La considération du concept du "trou" est essentielle dans la détermination des expressions analytiques des fonctionnelles d’échange-corrélation. La

fonctionnelle d'échange correspond à un trou de Fermi, f_x , et celle de corrélation à un trou de Coulomb f_c . Diverses fonctionnelles d'échange $E_x(\rho)$ et de corrélation $E_c(\rho)$ ont été proposées dans la littérature en satisfaisant le maximum de critères de "bonnes fonctionnelles" [11]. Parmi celles-ci, on peut citer les plus populaires.

FONCTIONNELLES D'ECHANGE:

- de Perdew et Wang proposé en 1986 et notée PW86 [12],
- de Perdew et Wang proposé en 1991 et notée PW91 [13],
- de Becke proposé en 1988 et notée B88 [8].
-

FONCTIONNELLES DE CORRELATION:

- de Perdew proposé en 1986 et notée P86 [14],
- de Lee-Yang-Parr proposé en 1988 et notée LYP [15],
- de Perdew et Wang proposé en 1991 et notée PW91 [16].

b- Fonctionnelles hybrides

Dans le cadre de cette thèse, ce sont principalement les interactions entre systèmes conjugués, i.e. interactions $\pi - \pi$, qu'il sera nécessaire de traduire. Comme les corrections de gradients ne sont probablement pas suffisantes pour permettre de décrire convenablement les situations de très forte inhomogénéité que l'on rencontre dans les molécules alors un moyen d'améliorer les performances numériques des méthodes DFT a été proposé par Becke [17]. L'idée consiste à introduire une fraction d'échange calculée de façon exacte (telle qu'utilisée dans la méthode Hartree-Fock) dans une fonctionnelle d'échange de type GGA. L'expression de E_{xc} devient alors :

$$E_{xc}^{hybride}[\rho(r)] = (1 - \alpha)E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] + \alpha E_{xc}^{HF}[\rho(r)] \quad (26)$$

où le coefficient de la combinaison α donne le rapport HF/DFT.

Une justification théorique de ce principe est fournie par la formule de la connexion adiabatique [18]. Celle-ci indique qu'une "trace" du système fictif doit subsister dans la fonctionnelle d'échange-corrélation du système réel, et cette trace est précisément de l'échange "exact". Le principe est alors de remplacer une partie de l'échange de Slater-Dirac LDA par l'échange "exact" et ensuite d'ajouter une proportion optimale de corrections de gradients pour

l'échange ainsi que pour la corrélation. Becke a ainsi proposé la forme approchée suivante pour l'échange-corrélation [17]:

$$E_{xc}^{hybride} = E_{xc}^{SVWN5} + a_0 (K^{KS} - E_x^S) + a_x \Delta E_x^B + a_c \Delta E_c^{GGA} \quad (27)$$

où $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$. Les fonctionnelles sous cette forme sont dites hybrides. Les paramètres a_0 , a_c et a_x ont été déterminés pour reproduire au mieux les valeurs de la base des données G2 (qui comprend 56 énergies de dissociation, 42 potentiels d'ionisation et 8 affinités protoniques connues avec une très grande précision).

La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke et contient 50% d'échange HF ; c'est la fonctionnelle " half and half "[17]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF et la fonctionnelle de ce type la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [9] quand va développer par la suite. Dans cette famille de fonctionnelle on trouve aussi les niveaux B3P86 [14] et B3PW91 [13]. Ensuite des travaux ont été entrepris afin de développer de nouvelles fonctionnelles ab initio sans paramètres; citons à titre d'exemple la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [19], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences, et d'énergies d'excitations électroniques. PBE0 [20], celle-ci présente 25% d'échange HF dans une fonctionnelle GGA de type PBE:

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \frac{1}{4} (E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (28)$$

Elle a l'avantage d'être non paramétrée (car le pourcentage d'HF inclus n'est pas empirique mais basé sur des arguments de théorie perturbative), et de fournir des résultats très précis, que ce soit au niveau du calcul des structures moléculaires, des structures électroniques ou encore des propriétés spectroscopiques [20(a)].

Comme mentionnée auparavant, la fonctionnelle hybride la plus utilisée pour traiter des systèmes moléculaires, à savoir la fonctionnelle B3LYP. Comme son nom l'indique, elle inclus trois paramètres et est basée sur les fonctionnelles GGA d'échange et de corrélation de Becke (B) [8, 9] et Lee, Yang et Parr (LYP) [15], suivant l'expression :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (29)$$

avec a, b et c fixés respectivement à 0,20, 0,72 et 0,81.

En générale, les prédictions des énergies de dissociation et des potentiels d'ionisation des méthodes hybrides sont meilleures que celles des méthodes GGA correspondantes. Une étude a porté sur la capacité de ces méthodes à reproduire les enthalpies de formation de 148 molécules de types variés [21]. Les auteurs ont montré que le niveau B3LYP conduits aux

meilleurs résultats, l'erreur moyenne n'étant que de 3 kcal/mol sur les enthalpies de formation. Ce niveau B3LYP donne des résultats comparables à ceux obtenus à partir de la théorie perturbative MØLLER-PLESSET à l'ordre deux [22], noté MP2, souvent utilisée comme référence, dans le cadre de système fortement liés. Depuis, de nombreuses recherches ont porté sur l'amélioration constante de ce potentiel d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$.

c- Construction d'une LC-DFT-D hybride : cas de la CAM-B3LYP

Un des problèmes fondamentaux de la DFT est l'erreur d'auto interaction qui implique qu'un électron interagit avec lui même. Ceci conduit à un mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles habituelles. Ce problème est également présent en TDDFT et conduit à une mauvaise description de certaines transitions électroniques. Les états impliquant des transferts de charge à « longue » distance, comme par exemple les transitions d'un donneur vers un accepteur ou les transitions vers un état de Rydberg, sont des exemples pour lesquels la DFT échoue. La raison pour cela est que l'énergie d'excitation tend vers la différence d'énergie entre l'orbitale virtuelle et l'orbitale occupée de Kohn-Sham, ainsi la correction apportée par le potentiel d'échange corrélation n'est plus pris en compte. Or les valeurs propres des orbitales virtuelles de Kohn-Sham sont sous-estimées. Une solution possible pour améliorer ces transitions est de séparer les interactions de Coulomb en deux parties. La première partie va prendre en compte les interactions à courte portée qui sont principalement liées à la corrélation dynamique et pour lesquelles la DFT donne de bon résultat. La deuxième partie va traiter les interactions à longue distance, qui sont dominées par la corrélation statique et que la DFT a du mal à bien décrire. Les fonctionnelles à longue portée incluent donc une fraction d'échange HartreeFock dépendante de la distance. Dans la pratique, l'opérateur de Coulomb prend la forme suivante:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{f(\mu |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1 - f(\mu |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (30)$$

La fonction de séparation f est souvent prise comme la fonction d'erreur :

$$f(\mu x) = \text{erfc}(\mu x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} dx' e^{-x'^2} \quad (31)$$

ou une exponentielle décroissante de la distance :

$$f(\mu x) = e^{-\mu x} \quad (32)$$

Les exemples les plus connus de ce type de fonctionnelle sont CAM-B3LYP [23] qui utilise une version modifiée de la fonction d'erreur afin d'incorporer les spécificités de B3LYP, le schéma général LC- développé par le groupe de Hirao [24] et ω B97X de HeadGordon [25].

Même si la théorie de la fonctionnelle de la densité connaît un large succès tant elle arrive désormais bien à traduire les phénomènes de liaisons chimiques, les structures géométriques et même la cohésion des solides moléculaires et cristallins, il reste toujours l'obstacle des systèmes chimiques où les forces de Van der Waals sont prédominantes. En effet, les effets de corrélation électronique des forces de dispersion étant purement non-locaux, l'approximation locale ou non-locale qui fait le fondement de la DFT restera problématique. Se pose alors la question de savoir comment modéliser ces types d'interaction de façon idiomatique. Nous allons voir que l'élaboration d'une fonctionnelle hybride à longue portée (LC-DFT-D « Long-range corrected hybrid density functionals theory with dispersion ») telle que (B97-D, B3LYP-D, and BLYP-D [26]) est capable de répondre à cette problématique.

d- Construction d'une LC-DFT-D hybride : cas de la ω B97X-D

Les DFT hybrides avec correction à longue portée basées sur la théorie Kohn-Sham ont naturellement rencontré un grand engouement puisque la précision apportée n'accroît pas le coût calculatoire par rapport aux DFT hybrides.

La fonctionnelle B97

Une avancée significative a de nouveau été faite par Becke en 1997 dans le domaine des KS-DFT. Par une méthode similaire à la combinaison linéaire d'orbitales atomiques, notée LCAO (« Linear Combination of Atomic Orbitals »), il a proposé un modèle mathématique basé sur l'approximation de densité de spin local (LSDA), sa première dérivée et une petite fraction d'échange HF pour décrire le potentiel d'échange-corrélation Exc. Une optimisation systématique des coefficients linéaires à partir d'un jeu classique de données expérimentales a conduit à l'apparition de la méthode B97 [27]. La base de données contient notamment des valeurs relatives à l'interaction entre systèmes conjugués.

Cette méthodologie a été reprise par F. A. Hamprecht et al., P. J. Wilson et al. et T. W. Keal et al. pour respectivement conduire à la B97-1 [28] (1998), la B97-2 [29] (2001) et la B97-3 [30] (2005). Il s'agissait alors de réoptimisations des coefficients linéaires par rapport à d'autres bases de données expérimentales plus complètes. Mais cette reparamétrisation

empirique du terme d'échange-corrélation ne résout pas le problème de sa non-décroissance en $1/r$. La prise en compte totale du terme d'échange HF E_x^{HF} ($c_x=1$ dans l'équation 23) pourrait résoudre ce problème mais cela serait incompatible avec le terme de corrélation DFA (approximations de la fonctionnelle de la densité) noté E_c^{DFA} . En effet, il existerait alors une mauvaise compensation des erreurs respectives.

La fonctionnelle ω B97

L'idée de séparer le traitement des interactions courtes (SR, pour « short range ») et longues portées (LR, pour « long range ») s'est alors présentée comme le choix le plus évident, aussi bien au niveau de la compréhension des phénomènes que mathématiquement parlant. Nous pouvons ainsi traiter séparément à l'aide d'une fonction erreur (erf) les interactions à courtes distances par une fonctionnelle de la densité et celles longue distance par une fonction d'onde. Ce principe conduit naturellement à l'élaboration d'une fonctionnelle hybride à séparation de portée.

L'introduction de la fonction erreur, avec un paramètre libre, permet de contrôler le rayon d'action des interactions de courte-portée.

La première proposition faite par Iikura et al. [31] a été de traiter la partie d'échange LR par la théorie Hartree-Fock alors que la partie SR est approximée par une DFA ; le terme de corrélation est quant à lui le même que celui de Coulomb, quelle que soit la distance :

$$E_{xc}^{LC-DFA} = E_{xc}^{LR-HF} + E_{xc}^{SR-DFA} + E_c^{DFA} \quad (33)$$

Ce schéma de séparation de portée a l'avantage de conduire à des temps de calcul très proches des DFT hybrides, mais il reste à développer une fonctionnelle d'échange SR précise et une fonctionnelle de corrélation qui soit entièrement compatible entre elles.

Le type d'opérateur de coupure le plus utilisé dans le cadre des LC-DFT hybrides est la fonction d'erreur standard (erf) :

$$\frac{1}{r} = \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (34)$$

avec $\frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}$: interaction de courte portée,
 $\frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}}$: interaction complémentaire,
 r_{12} : distance entre les particules 1 et 2,
 ω : paramètre contrôlant la séparation.

Notons que l'introduction du paramètre ω , qui s'exprime comme l'inverse d'une distance, permet de donner un sens physique à cette valeur, en cela qu'il est étroitement lié à une longueur caractéristique de la séparation. Naturellement, il existe différents types de fonctions erreur (*erf*) afin de faciliter son intégration mathématique dans les codes de calculs. Dans le cas de la ω B97 [32] et, par conséquent, des fonctionnelles ω B97X et ω B97X-D, c'est la fonction (*erf/erfc*) qui a été choisie par Jeng-Da Chai et Martin Head-Gordon dans leurs travaux. Le choix des auteurs s'est porté sur un terme d'échange exact HF longue portée E_x^{LR-HF} , calculé à partir des spin-orbitales occupées $\phi_{i\sigma}(r)$, et une forme analytique du terme d'échange E_x^{SR-DFA} obtenue par l'intégration du carré de la matrice densité LSDA :

$$E_x^{LR-HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij}^{occ.} \iint \phi_{i\sigma}^*(r_1) \phi_{j\sigma}^*(r_1) \frac{erf(\omega r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(r_2) \phi_{j\sigma}(r_2) dr_1 dr_2, \quad (35)$$

$$E_x^{SR-LSDA} = \sum_{\sigma} \int -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(r) F(a_{\sigma}) = \sum_{\sigma} \int e_{x\sigma}^{SR-LSDA}(\rho_{\sigma}) dr \quad (36)$$

où

$$k_{F_{\sigma}} = (6\pi^2 \rho_{\sigma}(r))^{\frac{1}{3}},$$

$$F(a_{\sigma}) = 1 - \frac{8}{3} a_{\sigma} \left[\sqrt{\pi} erf\left(\frac{1}{2a_{\sigma}}\right) - 3a_{\sigma} + 4a_{\sigma}^3 + (2a_{\sigma} - 4a_{\sigma}^3) \exp\left(-\frac{1}{4a_{\sigma}^2}\right) \right],$$

$$a_{\sigma} = \frac{\omega}{2k_{F_{\sigma}}}.$$

avec $k_{F_{\sigma}}$: vecteur d'onde local de Fermi,

$F(a_{\sigma})$: fonction d'atténuation,

a_{σ} : paramètre de contrôle (sans unité) de la fonction d'atténuation $F(a_{\sigma})$.

En retenant une fonctionnelle de corrélation basée elle aussi sur la LSDA E_c^{LSDA} , la plus simple des DFT hybrides à correction de longue portée (RSHX-LDA) s'écrit :

$$E_{xc}^{RSHX-LSDA} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-LSDA} + E_c^{LSDA} \quad (37)$$

La fonctionnelle ω B97 [32] s'écrit alors :

$$E_{xc}^{\omega B97} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97} \quad (38)$$

Il est à noter que celle-ci ne possède pas d'échange Hartree-Fock à courte portée (SR), comme la plupart des fonctionnelles hybrides à correction de portée.

Malgré plusieurs études visant à optimiser la valeur du paramètre ω , la précision calculatoire reste insuffisante en terme de thermochimie. En effet, nous l'avons déjà vu, une valeur trop

grande pour ω tendrait vers une incompatibilité entre le terme d'échange non-local E_x^{LR-HF} et le terme local de corrélation E_c^{LSDA} . De plus, nous pouvons aisément comprendre, d'après l'équation II-36 page précédente, que plus ω est petit, plus la contribution du terme d'échange SR $E_x^{SR-LSDA}$ sera importante.

L'utilisation d'une trop faible valeur reviendrait alors à traiter le problème dans un cadre très proche de la LDA classique qui est incapable de traduire correctement le terme d'échange à courte portée.

La fonctionnelle ω B97X

Afin d'y remédier, une partie d'échange SR HF E_x^{SR-HF} , est ajoutée à $E_x^{SR-LSDA}$ dans une proportion d'environ 16%, de la même manière que Becke dans la fonctionnelle B88. Ceci à l'avantage de ne pas perturber la partie LR qui est dorénavant correcte. Ainsi, la nouvelle fonctionnelle comporte désormais un paramètre c_x contrôlant la proportion d'échange exact HF à courte distance, comme nous pouvons le voir dans son expression :

$$E_{xc}^{LC-DFA} = E_x^{LR-HF} + c_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-DFA} + E_c^{DFA} \quad (39)$$

où

$$E_x^{SR-HF} = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij}^{occ} \iint \phi_{i\sigma}^*(r_1) \phi_{j\sigma}^*(r_1) \frac{erfc(\omega r_{12})}{r_{12}} \phi_{i\sigma}(r_2) \phi_{j\sigma}(r_2) dr_1 dr_2, \quad (40)$$

C'est ainsi que la fonctionnelle ω B97X [32] se décompose de la façon suivante :

$$E_{xc}^{\omega B97X} = E_x^{LR-HF} + c_x E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_c^{B97} \quad (41)$$

La valeur de ω , comme les valeurs des coefficients de développements linéaires et de développements à l'ordre m des fonctionnelles ω B97 et ω B97X ont été déterminées par la méthode des moindres carrés appliquée à une base de données composées de 412 valeurs précises, expérimentales et théoriques.

Malgré toutes ces optimisations conduisant à une bien meilleure représentation des systèmes en interaction, ces fonctionnelles connaissent encore des lacunes quant à la traduction des interactions de dispersion entre atomes, i.e. les forces de London. Comme nous allons le voir dans le cas de la fonctionnelle ω B97X-D, ceci peut être corrigé par une prise en compte empirique des effets de dispersion.

La fonctionnelle ω B97X-D

Cette dernière correction pourrait naturellement passer par le calcul idiomatique de l'énergie de dispersion entre chaque atome, mais cela occasionnerait alors un coût calculatoire prohibitif. C'est pourquoi Jeng-Da Chai et Martin Head-Gordon ont fait le choix d'appliquer cette correction de façon empirique par l'ajout d'un terme $E_{disp.}$ à la fonctionnelle KS-DFT, ici la ω B97X. L'expression de l'énergie de la fonctionnelle ω B97X-D [33] ainsi créée devient alors :

$$E_{DFT-D} = E_{\omega B97X} + E_{disp.} \quad (42)$$

L'énergie de dispersion $E_{disp.}$ est définie par rapport à une fonction d'amortissement f_{damp} :

$$E_{disp.} = - \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_{ij}^6}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad (43)$$

où

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + a \left(\frac{R_{ij}}{R_r} \right)^{-12}} \quad (44)$$

Une nouvelle fois, la partie empirique a été paramétrée par rapport à la même base de données que pour les fonctionnelles ω B97 et ω B97X.

En résumé, l'apport de la fonction erreur (*erf*) permet de mieux gérer les contributions d'échange-corrélation selon la distance d'interaction. Les DFT hybrides ω B97 et ω B97X prennent ainsi en compte la totalité de l'échange exact à longue distance et utilisent la méthode des gradients généralisés à faible distance, alors que la corrélation électronique reste basée sur celle initialement développée par Becke dans la fonctionnelle B97. Ceci a pour effet de supprimer le problème d'auto-interaction de la fonctionnelle d'échange à longue distance. Les travaux de Jeng-Da Chai et Martin Head-Gordon ont finalement conduit à la fonctionnelle ω B97X-D, de type LC-DFT-D hybride, où la totalité de l'échange exact HF est pris en compte à longue distance, en même temps qu'une petite partie –environ 22%– de l'échange exact HF est introduite à courte distance pour compléter une fonctionnelle d'échange B97 modifiée; une correction empirique de la dispersion est finalement appliquée. Comme toutes les fonctionnelles LC-DFT, le problème de l'auto-intéraction est corrigé à longue distance mais reste quelque peu présent à courte distance. Les effets de corrélation à longue distance sont quant à eux purement et simplement traités par la correction empirique de dispersion.

Cette fonctionnelle est, d'après les tests des auteurs, définitivement plus adaptée à l'étude de systèmes chimiques où les interactions non-covalentes sont importantes.

Jusqu'à présent, on a parlé uniquement de l'état fondamental du système d'électrons. En effet, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) n'est utile que pour calculer l'énergie et la densité à l'état fondamental des systèmes sans dépendance temporelle. Pourtant, il est fortement intéressant de pouvoir calculer l'énergie des états excités, notamment pour des applications photovoltaïques. Une théorie jumelle à la DFT, la TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps), a donc été élaborée pour traiter ces cas et qui sera exposée dans le paragraphe suivant.

3. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

L'étude des transitions électroniques d'un système nécessite le calcul des énergies d'excitation. Cependant, les valeurs propres de Kohn-Sham ne correspondent pas aux énergies nécessaires pour exciter des électrons dans le système à N-électrons corrélés, car l'approche de Kohn-Sham remplace le problème d'électrons interagissant par un problème d'électrons indépendants. Il doit toutefois exister une façon d'utiliser le potentiel et les fonctions d'ondes de Kohn-Sham pour déterminer les énergies d'excitation. En effet, selon les théorèmes de Hohenberg-Kohn, l'hamiltonien, et par conséquent toutes les propriétés du système, peut être déterminé à partir de la densité électronique. Une de ces méthodes est d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps. Cette théorie est une généralisation de la DFT utilisée pour décrire les systèmes soumis à un potentiel variant dans le temps. Les énergies d'excitation d'un système peuvent alors être obtenues à partir de la fonction de réponse à des perturbations externes de la densité électronique.

3.1. Théorème de Runge-Gross

La TD-DFT se base sur le théorème de Runge-Gross [34] qui est l'analogie dépendante du temps des théorèmes de Hohenberg-Kohn. Le théorème de Runge-Gross, énoncé ci-dessous, démontre la correspondance univoque entre $\rho(\mathbf{r}; t)$, la densité électronique dépendante du temps, et $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}; t)$, le potentiel externe dépendant du temps, pour un certain état initial $\psi(t=0)$. Uniquement un potentiel dépendant du temps peut donc générer une certaine évolution de la densité électronique à partir d'un état initial spécifique.

Théorème : *Soit un système à N -électrons interagissant dans un potentiel externe dépendant du temps. Deux densités électroniques, $\rho(r;t)$ et $\rho'(r;t)$, évoluant respectivement sous l'influence des potentiels $V_{ext}(r; t)$ et $V'_{ext}(r; t)$ à partir du même état initial ($t = 0$) différeront à la longue si les potentiels diffèrent par plus qu'une simple fonction du temps $c(t)$.*

Comparativement aux problèmes statiques qui sont des problèmes aux conditions frontières, les problèmes dépendant du temps sont des problèmes à valeur initiale, ce qui signifie que $\rho(r; t)$ dépend de l'état initial du système. Cependant, cette dépendance à la fonction d'onde initiale du système peut être enlevée pour les systèmes possédant un état fondamental non dégénéré, car, selon les théorèmes de Hohenberg-Kohn, la fonction d'onde de l'état fondamental de ces systèmes est une fonctionnelle de la densité électronique [35]. Contrairement au problème statique, l'état fondamental du système ne peut pas être obtenu en minimisant l'énergie totale, car cette énergie n'est pas une quantité conservée dans les systèmes dépendant du temps. Dans les systèmes dépendant du temps, l'action quantique, définie à l'équation (45), joue un rôle similaire à l'énergie totale des systèmes statiques.

$$A[\Omega] = \int_{t_0}^{t_1} \left\langle \Omega(t) \left| i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right| \Omega(t) \right\rangle dt, \quad (45)$$

où $\Omega(t)$ est une fonction à N -électrons.

A partir de l'équation précédente, l'équation de Schrödinger dépendante du temps est obtenue lorsque la dérivée fonctionnelle de l'action quantique est nulle, comme démontré à l'équation (46).

Ceci signifie que les fonctions $\Omega(t)$ qui rendent la fonctionnelle d'action quantique stationnaire sont les solutions $\Psi(t)$ de l'équation de Schrödinger. Il est aussi possible de remarquer que l'action quantique est nulle pour les solutions de l'équation de Schrödinger, c'est à dire que $A[\Psi(t)] = 0$.

$$\frac{\partial A[\Omega]}{\partial \Omega^*} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Omega(t)\rangle - \hat{H}(t) |\Omega(t)\rangle = 0. \quad (46)$$

3.2. Formulation de Kohn-Sham dépendante du temps

De façon similaire aux théorèmes de Hohenberg-Kohn de la DFT, le théorème de Runge-Gross ne fait que stipuler que la densité électronique dépendante du temps permet elle seule de déterminer le potentiel externe agissant sur le système et, par conséquent, déterminer tous les observables de ce système. Toutefois, ce théorème ne donne pas de relation directe simplifiant le problème original à N -électrons corrélés.

Encore une fois, l'approche Kohn-Shan simplifie le problème à N -corps en définissant un système auxiliaire d'électrons indépendants soumis à un potentiel effectif dépendant du temps, le potentiel de Kohn-Sham $V_{KS}(r; t)$. Ce potentiel est choisi pour que la densité électronique du système auxiliaire soit identique à la densité électronique du système initial. De plus, ce choix du potentiel de Kohn-Sham est unique en vertu du théorème de Runge-Gross. Les fonctions d'ondes monoélectroniques de Kohn-Sham $\Phi_i(r; t)$ sont donc soumises à l'équation de Schrödinger dépendante du temps construite avec l'opérateur d'énergie cinétique habituel, telle que donnée à l'équation suivante :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi_i(r, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(r, t) \right] \Phi_i(r, t). \quad (47)$$

Le terme $V_{KS}(r, t)$, défini à l'équation (48), contient le potentiel externe, le potentiel coulombien classique d'une densité de charge ainsi que le potentiel d'échange-corrélation regroupant tous les termes provenant des interactions à N -électrons. L'expression exacte du potentiel d'échange-corrélation est inconnue et une des difficultés majeures à son évaluation est que ce potentiel, à un point de l'espace r et à un moment t donné, ne dépend pas uniquement de la densité $\rho(r, t)$, mais dépend aussi des densités antérieures à t en tous points de l'espace. L'évaluation de $V_{xc}(r, t)$ nécessite donc l'introduction de l'unique approximation fondamentale à la TD-DFT.

$$V_{KS}(r, t) = V_{ext}(r, t) + V_{Coul}(r, t) + V_{xc}(r, t). \quad (48)$$

3.3. Réponse linéaire

Le calcul des énergies d'excitations électroniques d'un système ne requiert pas nécessairement la résolution complète des équations de Kohn-Sham dépendantes du temps. En effet, lorsque la dépendance temporelle du potentiel de Kohn-Sham est faible, par exemple lors de l'étude du spectre d'absorption d'un système, il est possible d'utiliser la théorie des perturbations pour déterminer les propriétés du système [36]. Dans cette situation, le potentiel externe dépendant du temps est simplement le potentiel externe de l'état fondamental additionné d'une faible perturbation dans le temps.

Soit un système à l'état fondamental de densité électronique ρ_0 qui est soumis à $t=t_0$ à une faible perturbation du potentiel externe, noté δV_{ext} . La densité électronique obtenue suite à cette perturbation est, au premier ordre :

$$\rho(r, t) = \rho_0(r) + \delta\rho(r, t) \quad (49)$$

La variation linéaire de la densité électronique, $\delta\rho(r, t)$, peut s'exprimer à l'aide de χ , soit la susceptibilité du système, selon l'équation (50). L'évaluation de χ est complexe, mais celle-ci peut être simplifiée à l'aide de l'approche de Kohn-Sham qui redéfinit le terme $\delta\rho(r, t)$ selon l'équation (51).

$$\delta\rho(r, t) = \iint dt' d^3r' \chi(\rho_0)(r, r', t-t') \delta V_{ext}(r', t'). \quad (50)$$

$$= \iint dt' d^3r' \chi_{KS}(\rho_0)(r, r', t-t') \delta V_{KS}(r', t'). \quad (51)$$

Dans cette dernière équation, $\delta V_{KS}(r', t')$ est la variation linéaire du potentiel de Kohn-Sham induite par la perturbation du potentiel externe donnée à l'équation (52). En combinant cette équation avec les équations (50) et (51), la susceptibilité du système initial à N -électrons corrélés est calculée itérativement à l'aide de l'équation (53). Cette équation fait intervenir χ_{KS} , la susceptibilité du système d'électrons indépendants, qui est plus simple à évaluer que χ [35].

$$\delta V_{KS}(r, t) = \delta V_{ext}(r, t) + \iint dt' d^3r' \frac{\delta\rho(r', t')}{|r-r'|} + \iint dt' d^3r' f_{xc}(\rho_0)(r, r', t-t') \delta\rho(r', t'). \quad (52)$$

où $\delta V_{Coul}(r, t) = \iint dt' d^3r' \frac{\delta\rho(r', t')}{|r-r'|}$ et $\delta V_{xc}(r, t) = \iint dt' d^3r' f_{xc}(\rho_0)(r, r', t-t') \delta\rho(r', t')$.

$$\chi[\rho_0](r, r', t-t') = \chi_{KS}[\rho_0](r, r', t-t') + \iiint dt' d^3x d^3x' \chi_{KS}[\rho_0](r, x, t-t') \left[\frac{1}{|x-x'|} + f_{xc}[\rho_0](x, x', t-t') \right] \chi[\rho_0](x', r', t-t'). \quad (53)$$

Dans ces deux équations, $f_{xc}[\rho_0]$ est le noyau d'échange-corrélation, défini à l'équation (54), regroupant les effets à N -électrons. Cette fonctionnelle est plus simple à traiter que le potentiel d'échange-corrélation complet, car elle dépend uniquement de la densité électronique de l'état fondamental. Cependant, puisque la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation n'est pas connue, une approximation du noyau d'échange-corrélation est aussi nécessaire.

$$f_{xc}[\rho_0](r, r', t-t') = \left. \frac{\delta V_{xc}(r, t)}{\delta\rho_{xc}(r', t')} \right|_{\rho=\rho_0} \quad (54)$$

L'équation de susceptibilité χ est importante, car cette réponse linéaire possède des pôles exactement aux énergies des transitions électroniques du système [35]. Lorsque le noyau d'échange corrélation est indépendant de la fréquence du potentiel de perturbation appliqué au système, la recherche des pôles de la fonction de susceptibilité devient un problème de

recherche de valeurs propres du système d'équations de Casida qui met en jeu le noyau d'échange-corrélation [37].

Dans ce problème, les énergies des transitions électroniques correspondent aux valeurs propres des équations de Casida, alors que les vecteurs propres correspondent aux forces d'oscillateur des transitions. La position des transitions électroniques ainsi que leur intensité dépendent donc de l'approximation faite du noyau d'échange-corrélation.

3.4. Approximation adiabatique

La résolution complète des équations de Kohn-Sham dépendantes du temps ainsi que la résolution des équations de Casida en régime de réponse linéaire nécessitent l'approximation du potentiel d'échange-corrélation et du noyau d'échange-corrélation. L'approximation adiabatique consiste à ignorer la dépendance aux densités électroniques antérieures de ces deux termes et à utiliser uniquement la densité électronique instantanée. De plus, lorsque le potentiel dépendant du temps change lentement, donc de façon adiabatique, le système demeure dans son état fondamental instantané. Les potentiels d'échange-corrélation développés en DFT pour décrire l'état fondamental des systèmes peuvent alors être transposés aux systèmes dépendant du temps. Le potentiel et le noyau d'échange-corrélation adiabatique prennent alors les formes locales dans le temps données aux équations (55) et (56). Il est possible de remarquer que dans cette approximation, le noyau d'échange-corrélation est indépendant de la fréquence du potentiel de perturbation appliqué au système. L'approximation adiabatique, en utilisant les fonctionnelles développées pour la DFT, conserve les faiblesses de ces fonctionnelles.

$$V_{xc}^{adia}(r, t) = \left[V_{xc}^{DFT}[\rho_0(r)] \right]_{\rho_0(r)=\rho(r,t)} \quad (55)$$

$$f_{xc}^{adia}[\rho_0](r, r', t - t') = \frac{\delta V_{xc}^{DFT}[\rho_0(r)]}{\delta \rho_0(r')} \delta(t - t') \quad (56)$$

Par exemple, la fonctionnelle LDA ainsi que la majorité des fonctionnelles GGA représentent faussement la décroissance du potentiel d'échange-corrélation dans les systèmes finis neutres. En effet, ces fonctionnelles possèdent une décroissance exponentielle alors que la décroissance exacte du potentiel d'échange-corrélation pour ces systèmes est en $1/r$ [38-40]. Cette différence de comportement du potentiel cause une sous-estimation des énergies des transitions pour lesquelles l'électron se retrouve loin de son noyau. Cette situation est présente, par exemple, dans les systèmes de nature donneur-accepteur ayant des états de transfert de charges (CT), [41,42] ou pour des transitions π - π^* dans les systèmes de

polymères π -conjugués à grande longueur de conjugaison lorsque le recouvrement spatial entre les orbitales π et π^* est faible [43-45]. Cependant, au cours des dernières années, cette limitation a été levée par le développement de nombreuses fonctionnelles corrigeant le comportement asymptotique du potentiel d'échange-corrélation [46-48].

3.5. Aspects pratiques à l'application de la DFT et la TDDFT

a- Résolution des équations de Kohn-Sham

La formulation de Kohn-Sham de la DFT établie les équations à résoudre afin d'étudier les propriétés géométriques et électroniques de l'état fondamental de systèmes à N -électrons corrélés. Cependant, plusieurs aspects pratiques doivent être considérés afin de résoudre numériquement le système d'équations de Kohn-Sham.

Cycles autocohérents

Le système d'équations de Kohn-Sham décrit aux équations 52 et 53 doit être résolu itérativement de façon autocohérente, car le potentiel de Kohn-Sham entrant dans ces équations dépend de la densité électronique obtenue par la résolution des mêmes équations. Cette méthode itérative est représentée à la Figure II.2.

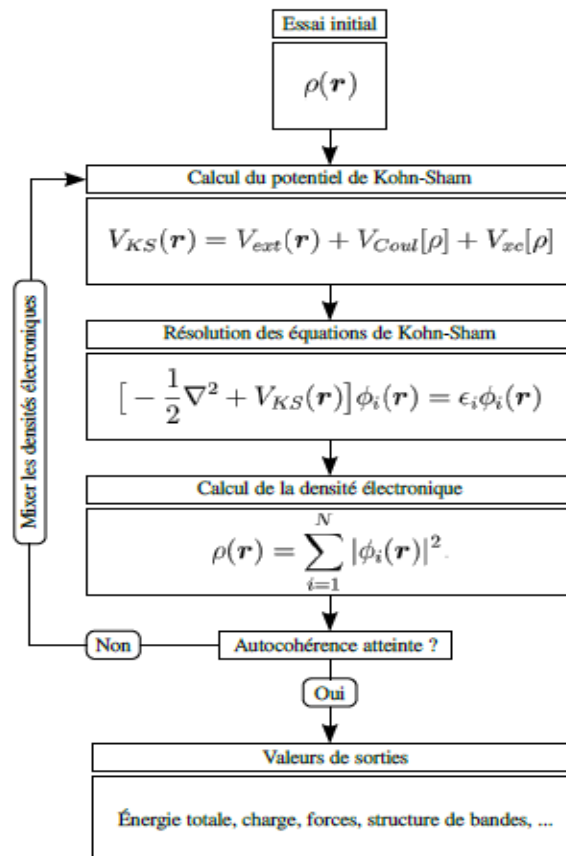


Figure II.2: Schéma de la résolution autocohérente du système d'équations de Kohn-Sham.

Une densité électronique initiale est tout d'abord établie et utilisée pour calculer $V_{KS}(r)$. Par la suite, le système d'équations de Kohn-Sham est résolu, ce qui est l'étape d'un cycle la plus exigeante en temps de calcul. Les fonctions d'ondes monoélectroniques obtenues sont ensuite utilisées pour calculer une nouvelle densité électronique. Cette nouvelle densité électronique est alors comparée à la densité utilisée pour entreprendre le cycle. Lorsque ces deux densités diffèrent par plus qu'un certain critère de convergence, une nouvelle densité électronique est définie à l'aide des densités des itérations précédentes. Cette nouvelle densité électronique est injectée au début du cycle suivant afin de recalculer $V_{KS}(r)$ et de continuer la recherche de la densité électronique de l'état fondamental.

Les techniques efficaces de mise à jour entre chaque itération de la densité électronique se basant sur une analyse fonctionnelle de l'énergie totale du système permettent de minimiser le nombre de cycles requis pour faire converger les calculs. Lorsque la densité électronique sortant d'un cycle répond aux critères de convergence, les itérations sont arrêtées et les propriétés du système, telles que l'énergie totale, les forces et la structure de bandes, sont calculées à partir de cette densité électronique et des fonctions d'ondes sortantes [49].

Fonctions de base

La résolution du système d'équations de Kohn-Sham nécessite aussi une méthode pour déterminer les fonctions d'ondes monoélectroniques $\Phi_i(r)$ du système. Cette tâche est accomplie computationnellement en exprimant ces fonctions d'ondes à l'aide de combinaisons linéaires de fonctions formant une base de l'espace étudié. Les fonctions d'ondes de Kohn-Sham peuvent alors être exprimées selon l'équation,

$$\Phi_i = \sum_j c_{ji} \varphi_j \quad (57)$$

où les $\varphi_j(r)$ sont les fonctions de la base et les c_{ji} sont les coefficients de l'expansion linéaire. Les fonctions d'ondes de Kohn-Sham peuvent être représentées exactement par les fonctions de la base lorsque celle-ci est une base complète de l'espace. Cependant, les bases complètes tendent à contenir une infinité de fonctions. L'utilisation d'un nombre fini de fonctions de base lors de la résolution des équations de Kohn-Sham introduit donc une approximation sur les fonctions d'ondes.

Il existe plusieurs types de fonctions de base pouvant être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham, telles que les ondes planes et les fonctions localisées de type atomique. Les

ondes planes, qui sont des solutions aux équations de type Schrödinger ayant un potentiel constant, constituent une base simple appropriée pour décrire les systèmes pour lesquels le potentiel varie lentement. De leur côté, les fonctions de type atomique se divisent en plusieurs familles de fonctions, telles que les fonctions gaussiennes [50], les fonctions de Slater [51] et les fonctions numériques. Ces bases d'orbitales atomiques permettent une description physique plus intuitive des états électroniques des systèmes. En effet, en employant ces bases, les fonctions d'ondes moléculaires sont formées de combinaisons linéaires d'orbitales localisées sur les atomes formant les systèmes. Les bases atomiques permettent donc de représenter les caractéristiques localisées de la structure électronique des systèmes moléculaires. Les fonctions de base centrées sur les atomes représentent les fonctions d'ondes atomiques et sont obtenues par le produit d'harmoniques sphériques et de fonctions radiales. Les fonctions d'ondes atomiques des états de valence sont généralement représentées par plus d'une fonction de base. Le nombre de fonctions de base utilisées par moment angulaire du niveau électronique de valence d'un atome correspond à la valeur zêta de la base. De plus, des fonctions de polarisation peuvent être ajoutées aux fonctions de la base afin de permettre une meilleure représentation des environnements non symétriques entourant les atomes dans les systèmes moléculaires.

Les calculs employant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) sont habituellement plus rapides que les calculs employant des bases d'ondes planes, car le nombre de fonctions de base nécessaires pour obtenir une certaine précision est plus petit dans les calculs LCAO que dans les calculs utilisant des ondes planes. Cependant, la construction des bases LCAO est plus complexe que celle des bases d'ondes planes, car leur précision dépend des systèmes étudiés.

Dans ce travail, nous avons utilisé les bases populaires de Pople. Pople et coll. ont proposé une famille de bases d'orbitales notées N-MLG [52] particulièrement utilisées pour les molécules organiques. Dans ces familles, chaque orbitale de cœur (peu importantes lors des processus chimiques tels que la formation ou la rupture de liaisons) est représentée par une contraction de N gaussiennes. Les orbitales de valence sont quant à elles représentées par deux contractions, une de M gaussiennes proches du noyau et une de L gaussiennes plus loin du noyau, le G signifiant que les primitives sont des gaussiennes. La base 6-31G est un exemple très connu de cette famille [53]. Le fait que les orbitales de valence soient représentées par deux contractions vaut à cette base le nom de double zeta. Des bases du type N-MLKG ont ensuite été développées (comme la base 6-311G [54]) et portent le nom de bases

triple zeta. Plus la base utilisée est grande, plus on diminue les erreurs numériques dues à la troncature, mais plus long est le calcul.

Prises telles quelles, ces bases ne permettent pas de retrouver des résultats quantitatifs. L'orbitale 1s d'un hydrogène par exemple a une forme sphérique contrainte; on va chercher à la déformer afin de lui donner une forme ovoïde. Ceci est fait en ajoutant des orbitales dites de polarisation à la base considérée [55] : ce sont des orbitales de nombre quantique secondaire supérieur (OA p pour l'hydrogène ou OA d pour les éléments de la deuxième période). Le premier niveau d'amélioration se note 6-31G(d) (ou 6-31G*) et ajoute ces orbitales de polarisation sur tous les atomes autres que l'hydrogène; le second niveau (noté 6-31G(d,p) ou 6-31G**) ajoute ces orbitales sur tous les atomes. La base 6-31G n'est en fait que peu utilisée, 6-31G(d) étant celle de référence car elle reproduit mieux les géométries, en particulier les angles. On peut ajouter plus d'une orbitale de polarisation, on rencontre ainsi des bases du type 6-311G(3df,3pd) dans laquelle par exemple on ajoute aux hydrogènes trois jeux d'orbitales p et un jeu d'orbitales d. Le deuxième type d'augmentation de base est l'introduction d'orbitales diffuses [56]: une base qui décrit bien les molécules neutres décrira bien les cations (car on enlève un électron) mais ne décrira pas forcément bien les anions. Les orbitales diffuses ajoutées sont du même type que les orbitales de valence, mais ont une extension spatiale plus grande permettant alors de mieux décrire les anions. Là aussi, deux niveaux d'amélioration sont possibles: avec le premier (noté par +, 6-31+G(d) par exemple) on ajoute ces orbitales sur les atomes lourds, avec le deuxième (noté 6-31++G(d)) on les ajoute aussi sur l'hydrogène. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons principalement utilisé les deux bases: 6-31 G(d,p) et 6-31++G(d,p).

Pseudopotentiels

Les pseudopotentiels peuvent être utilisés afin de simplifier la résolution des équations de Kohn-Sham. En effet, les pseudopotentiels remplacent le fort potentiel de Coulomb produit par les noyaux et les électrons de cœur par un potentiel ionique effectif agissant sur les électrons de valence. Les calculs employant ces pseudopotentiels permettent donc de retirer les électrons de cœur des systèmes tout en menant à des résultats précis, car les états liés aux électrons de cœur d'un atome sont peu influencés par l'environnement de l'atome et les propriétés électroniques des systèmes dépendent principalement des états de valence. Les pseudopotentiels permettent de simplifier les calculs, car l'influence d'un potentiel local sphérique sur des fonctions d'ondes à l'extérieur de ce potentiel peut être reproduite par

d'autres potentiels. Les pseudopotentiels peuvent donc être construits de façon à produire des fonctions d'ondes relativement lisses dans le cœur des atomes pouvant être décrites par un petit nombre de fonctions de base. Les techniques générant des pseudopotentiels précis et transférables à partir de calculs effectués sur des atomes individuels respectent généralement plusieurs critères par rapport aux états de valence de ces atomes [57]. Tout d'abord, les pseudo-valeurs propres sont identiques aux valeurs propres tout-électrons pour la configuration atomique de référence. De plus, les pseudofonctions d'ondes sont identiques aux fonctions d'ondes tout-électrons au-delà d'un certain rayon de coupure. Finalement, à l'intérieur de ce rayon de coupure, la charge totale de chaque état calculée à l'aide des pseudofonctions d'ondes est la même que celle calculée à l'aide des fonctions d'ondes tout-électrons. Un choix judicieux des rayons de coupure des pseudopotentiels est nécessaire afin de simplifier au maximum la résolution des équations de Kohn-Sham, tout en conservant des pseudopotentiels suffisamment précis et transférables pour les systèmes étudiés. En effet, de faibles valeurs de rayons de coupure génèrent des pseudopotentiels précis et transférables, alors que de grandes valeurs mènent à une simplification des calculs.

b- Optimisation de géométrie

La résolution des équations de Kohn-Sham permet de déterminer l'énergie totale d'un système à N -électrons interagissant dans un potentiel externe fixe créé par les noyaux des atomes. La géométrie de ce système condensé à M -noyaux est décrite par un ensemble de $3M-6$ coordonnées nucléaires indépendantes. L'énergie totale du système est donc décrite par une surface dans un espace de $3M-5$ dimensions, où chaque point de la surface est obtenu en résolvant les équations de Kohn-Sham. L'optimisation de la géométrie d'un système est donc équivalente à la recherche de l'ensemble des coordonnées nucléaires permettant d'atteindre le minimum global de cette surface d'énergie. Cependant, étant donné le grand nombre de degrés de liberté ainsi que la complexité computationnelle de la résolution des équations de Kohn-Sham, il est inconcevable de calculer l'allure complète de la surface d'énergie pour atteindre son minimum global.

L'optimisation de géométrie requiert donc un algorithme mathématique, tel que l'algorithme de Newton, se déplaçant efficacement sur la surface d'énergie afin de trouver en peu d'itérations un minimum local proche de la géométrie initiale du système [58]. Cette méthode utilise le gradient ainsi que la matrice hessienne de la surface d'énergie afin d'approximer la

surface d'énergie à proximité de la position courante par une série de Taylor tronquée après les termes quadratiques.

Dans la formulation de Kohn-Sham de la DFT, le gradient de la surface d'énergie est évalué à l'aide d'une expression analytique simple [59, 60]. Dans le cas de la matrice hessienne, aucune méthode analytique ne permet de l'évaluer et son calcul par des méthodes numériques est très coûteux en temps. Cependant, une approximation suffisamment précise de la matrice hessienne est possible, puisque cette matrice est formée des constantes des forces de tension, torsion et flexion des liaisons atomiques du système et que ces valeurs sont similaires d'un système à un autre pour les mêmes liaisons. Les méthodes quasi-newtoniennes sont donc très efficaces, car elles estiment initialement la matrice hessienne et l'améliorent à chaque itération par différentes techniques utilisant le gradient de la surface d'énergie.

c- Résolution des équations de TDDFT

L'étude des transitions électroniques d'un système peut être accomplie en résolvant le système d'équations développé pour le régime de réponse linéaire de la TDDFT. Ce système d'équations, faisant intervenir explicitement le noyau d'échange-corrélation et implicitement les valeurs propres et fonctions d'ondes statiques de Kohn-Sham, est composé d'une équation pour chacune des paires d'états de Kohn-Sham formée d'un état occupé et d'un état inoccupé. La résolution des équations de Casida passe donc tout d'abord par le calcul DFT générant les valeurs propres et les fonctions d'ondes statiques de Kohn-Sham. La précision des calculs dépend alors de l'approximation faite des fonctionnelles $V_{xc}(r; t)$ et $f_{xc}(r; t)$ ainsi que du nombre d'états statiques de Kohn-Sham employés [61].

La résolution des équations de Casida est plus simple et plus rapide que la résolution complète des équations de Kohn-Sham dépendantes du temps. Cependant, la diagonalisation complète des équations de Casida, permettant d'obtenir les énergies de tous les états excités, demeure très exigeante en temps de calcul, car celui-ci croît en $O(N^6)$ par rapport au nombre d'états statiques de Kohn-Sham employés dans les calculs. Le temps de calcul peut donc être réduit en omettant les états de Kohn-Sham les plus éloignés du niveau de Fermi. De plus, puisque seules les transitions électroniques de plus basse énergie sont généralement recherchées, l'utilisation de méthodes de diagonalisation itératives, telle que la méthode de Davidson, permet une accélération importante des calculs [62].

4. Modèles de solvants

Jusqu'à présent, aucune interaction avec l'environnement n'était envisagée. Le système étudié était supposé seul dans le vide, parfois appelé en phase gaz (parfait). En pratique, le système interagit avec son environnement. Dans les cas qui vont nous intéresser ici, l'environnement sera soit la surface sur laquelle les molécules seront adsorbées, soit le solvant dans lequel elles seront solubilisées. Pour représenter l'influence du solvant sur la structure géométrique et électronique des molécules, deux grandes familles de modèles ont été développées: le modèle explicite et le modèle implicite. Le premier consiste à ajouter des molécules de solvant autour du soluté. Cette méthode permet d'intégrer toutes les interactions possibles entre le solvant et le soluté dans le calcul et donc de décrire de manière exacte l'influence de la solvation. Par contre, le temps de calcul devient considérable (surtout pour des calculs quantiques) si la couche de solvation doit faire intervenir un grand nombre de molécules de solvant. La méthode implicite, quant à elle, remplace le solvant par un milieu diélectrique polarisable (PCM pour Méthode du Continuum Polarisé). Elle fut développée par Tomasi et al. [63-65]. Plusieurs variantes ont été développées mais le principe reste toujours le même.

La stratégie couramment utilisée depuis les travaux de Born [66], Kirkwood [67] et d'Onsager [68] consiste à placer la molécule de soluté, décrite de manière quantique, dans une cavité plus ou moins adaptée à sa structure, et représenter le solvant par un continuum diélectrique cernant cette cavité. C'est le modèle de la cavité d'Onsager, également dénommé « modèle SCRF » (Self-consistent Reaction Field). Ce modèle, perfectionné et utilisé entre autres par Tomasi [63, 64], et par Rivail et Rinaldi [69, 70], est disponible sous différentes variantes [71] dans le logiciel GAUSSIAN. Il s'agit d'un processus visant à représenter l'écrantage électrostatique de la distribution de charge du soluté par une répartition appropriée de contre-charges à la surface de la cavité. Le caractère itératif du processus permet de tenir compte de la réponse du soluté à cette répartition de charges surfaciques et d'aboutir lors de la convergence à une adaptation optimale.

Dans le cadre de ce travail de doctorat, et sauf indication contraire, nous avons systématiquement utilisé pour nos calculs une telle méthode, du nom de PCM (pour Méthode du Continuum Polarisé) dans sa variante IEF (pour "Integral Equation Formalism") notée IEF-PCM [72], implémentée par Barone et al. dans le code Gaussian 09 [73]. Une telle description du solvant permet de bien représenter les effets de volume tel que la polarisation des molécules.

Références

- [1] C. Adamo, E. Rebolini and A. Savin. *Actualité Chimique* 382 (2014) 22.
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [3] P.A. Dirac. *Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376.
- [4] H. Chermette. *J. of Comp. Chem.* 20 (1999) 129.
- [5] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [6] S.H. Volsko, L. Wilk and M. Nusair. *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- [7] H. Chermette. *Actualité Chimique* 7 (1996)10.
- [8] A.D. Becke. *Physical Revue A*, 38 (1988) 3098.
- [9] A.D. Becke. *Journal of Chemical Physics*, 98 (1993) 5648.
- [10] A.D. Boese and J. M. Martin. *Journal of Chemical Physics*, 121 (2004) 3405.
- [11] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B* 38 (1986) 7406.
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8800.
- [13] J. P. Perdew, P. Ziesche and H. Eschrig. *Academic Verlag*, Berlin (1991).
- [14] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [15] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr. *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [16] J.P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [17] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [18] R.G. Parr and W.T. Yang. *Oxford University Press*, New- York (1989).
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865.
- [20] (a) C. Adamo and V. Barone. *Journal of Chemical Physics*, 110 (1999) 6158 ;
(b) C. Adamo and V. Barone. *Chemical Physics Letters*, 274 (1997) 274.
- [21] L.A. Curtis, K. Raghavachari, P.C. Redfern and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 1063.
- [22] C. Møller and M. S. Plesset. *Physical Revue*, 46 (1934) 618.
- [23] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy. *Chemical Physics Letters*, 393 (2004) 51.
- [24] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao. *The Journal of Chemical Physics*, 115 (2001) 3540.
- [25] J.D. Chai and Head-Gordon M. *Physical chemistry chemical physics*, 10 (2008) 6615.
- [26] S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 27 (2006) 1787.
- [27] A.D. Becke. *Journal of Chemical Physics*, 107 (1997) 8554.
- [28] F.A. Hamprecht, A.J. Cohen, D.J. Tozer, and N.C. Handy. *Journal of Chemical Physics*, 109 (1998) 6264.
- [29] P.J. Wilson, T.J. Bradley, and D.J. Tozer. *Journal of Chemical Physics*, 115 (2001) 9233.
- [30] T. W. Keal and D. J. Tozer. *Journal of Chemical Physics*, 123 (2005) 121103.
- [31] H. Iiakura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao. *Journal of Chemical Physics*, 115 (2001) 3540.

- [32] J.D. Chai and M. Head-Gordon. *Journal of Chemical Physics*, 128 (2008) 084106.
- [33] J.D. Chai and M. Head-Gordon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 6615.
- [34] E. Runge and E.K.U. Gross. *Physical Review Letters*, 52 (1984) 997.
- [35] M.A.L. Marques, C.A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, and E.K. Gross. Springer, Berlin (2006).
- [36] E.K.U. Gross and W. Kohn. *Physical Review Letters*, 55 (1985) 2850.
- [37] J.M. Seminario. Elsevier, Amsterdam (1996).
- [38] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida and D.R. Salahub. *Journal of Chemical Physics*, 108 (1998) 4439.
- [39] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques. New York (2003).
- [40] A. Dreuw and M. Head-Gordon. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 4007.
- [41] A. Dreuw and M. Head-Gordon. *Chemical Reviews*, 105 (2005) 4009.
- [42] J. Andzelm, B.C. Rinderspacher, A. Rawlett, J. Dougherty, R. Baer and N.Govind. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5 (2009) 2835.
- [43] S. Grimme and M. Parac. *ChemPhysChem*, 4 (2003) 292.
- [44] A.L. Sobolewski and W. Domcke. *Chemical Physics*, 294 (2003) 73.
- [45] M. Dierksen and S. Grimme. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108 (2004) 10225.
- [46] M.E. Casida and D.R. Salahub. *The Journal of Chemical Physics*, 113 (2000) 8918.
- [47] T. Yanai, D.P. Tew and N.C. Handy. *Chemical Physics Letters*, 393 (2004) 51.
- [48] M. Chiba, T. Tsuneda and K. Hirao. *Journal of Chemical Physics*, 124 (2006) 144106.
- [49] R.M. Martin. Cambridge University Press, Cambridge (2004).
- [50] R. Mcweeny. *Nature*, 166 (1950) 21.
- [51] J. Slater. *Physical Review*, 36 (1930) 57.
- [52] J. Hehre, F. Stewart and A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 51 (1969) 2657.
- [53] J. Hehre, R. Ditchfield and A. Pople. *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257.
- [54] R. Krishnan, J. Binkley, R. Seeger and A. J. *J. Chem. Phys.*, 72 (1980) 650.
- [55] C. Hariharan and A. Pople. *Theor. Chim. Act.* 28 (1973) 213.
- [56] J. Chandrasekhar, G. Andrade and P. Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5609.
- [57] D. Hamann, M. Schluter and C. Chiang. *Physical Review Letters* 43 (1979) 1494.
- [58] I. Levine. *Quantum chemistry*, cinquième édition. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ. (2000).
- [59] R. Fournier, J. Aandzelm and D. Salahub. *Journal of Chemical Physics*, 90 (1989) 6371.
- [60] J.A. Pople, P.M. Gill and B.G. Johnson. *Chemical Physics Letters*, 199 (1992) 557.
- [61] C. Ullrich. Oxford University Press, Oxford (2012).
- [62] M.A.L. Marques, C.A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke and E.K. Gross. Springer, Berlin (2006).

- [63] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* 94 (1994) 2027.
- [64] J. Tomasi, B. Mennucci et R. Cammi. *Chemical Reviews*, 105 (2005) 2999.
- [65] R. Dovesi, B. Civalleri, R. Orlando, C. Roetti, V.R. Saunders, *ChemInform* 36 (2005) .
- [66] M.Z. Born. *Phys.*, 1 (1920) 45.
- [67] J.G. Kirkwood. *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 351.
- [68] L. Onsager. *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 1486.
- [69] D. Rinaldi, *J. Comp. Chem.* 13 (1992) 675.
- [70] J.L. Rivail, D. Rinaldi, V. Dillet. *Mol. Phys.* 89 (1996) 1521.
- [71] N. Sadlej-Sosnowska. *Theor. Chem. Acc.* 118 (2007) 281.
- [72] E. Cancès, B. Mennucci and J. Tomasi. *The Journal of Chemical Physics*, 107 (1997) 3032.
- [73] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, S. G., V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, C. M., X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, N.V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, G.V. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, D.A. D., Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, (2009) Gaussian Inc.

Chapitre III :

**Etude théorique de nouveaux
colorants organiques à base de
thiazolothiazole de structure D- π -A
pour des applications en DSSC**

1. Introduction

Compte tenu de la problématique environnementale et des ressources renouvelables, un intérêt considérable est porté à l'utilisation de l'énergie solaire. Depuis le premier travail d'O'Regan et Grätzel en 1991, les cellules solaires aux colorants (DSSC, de l'anglais « Dye-Sensitized Solar Cells ») ont attiré de plus en plus d'attention dans la recherche scientifique et les applications pratiques en raison de leurs avantages potentiels, tels que le faible coût, le poids léger, la capacité de leur traitement et le potentiel pour faire des dispositifs photovoltaïques flexibles en comparaison avec les cellules solaires traditionnelles à base de silicium [1-3]. Généralement les DSSC se forment d'un semi-conducteur (typiquement TiO_2) avec une large bande interdite sensibilisé par des colorants moléculaires capables de capter la lumière dans la région du visible en présence d'un électrolyte comme le couple redox iodure/triiodure I^-/I_3^- [4-8].

Dans les DSSC, la lumière absorbée provoque des excitations électroniques de colorants sensibilisateurs conduisant à l'injection d'électrons dans la bande de conduction de l'oxyde métallique nanocristallin. Ensuite, les colorants récupèrent les électrons du couple redox (I^-/I_3^-) existants dans la solution électrolytique [3]. En général, un colorant sensibilisateur de haut rendement de conversion a les caractéristiques suivantes : le niveau énergétique de son orbitale moléculaire la plus haute occupée (E_{HOMO}) doit être située au dessous de celui de l'électrolyte pour accepter l'électron fourni par le couple redox (I^-/I_3^-) et le niveau énergétique de son orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (E_{LUMO}) doit être suffisamment située au dessus de celui de la bande de conduction du semi-conducteur (TiO_2) pour injecter l'électron.

Les colorants sensibilisateurs jouent un rôle important dans l'amélioration de l'efficacité de conversion de l'énergie solaire en électricité, qui a récemment fait l'objet de recherches approfondies [9-11]. Dans ce contexte, deux différents types de colorants sensibilisateurs sont utilisés dans les DSSC: les complexes métalliques organiques et les colorants organiques sans métal. Les complexes organométalliques (par exemple les colorants du ruthénium tels que N719 et N3) [12, 13] sont les sensibilisateurs les plus prometteurs pour les DSSC et montrent une efficacité de conversion d'énergie record de 11%

sous irradiation 1,5 en masse d'air (AM) [14]. Cependant, en raison de la disponibilité limitée et des problèmes environnementaux du ruthénium, des colorants organiques sans métal tels que la coumarine [15-16], l'indoline [17], le triphénylamine [18-22], le pérylène et le fluorène [23-24] et la thiénoypyrazine [25] ont été développés comme alternatifs et ont montré une performance satisfaisante.

Les colorants organiques les plus étudiés ont généralement une structure donneur- π -accepteur (D- π -A), qui présente plusieurs avantages : coefficients d'extinction molaire élevés, faible coût de production, et une extraordinaire diversité [26]. Dans cette structure, le transfert de charge intramoléculaire (TCI) de D à A à la photoexcitation injectera le photoélectron dans la bande de conduction du semi-conducteur par le groupement accepteur à travers l'unité d'ancrage. En changeant le donneur d'électron, l'accepteur et/ou le π -espaceur, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO sont affectés [27].

Par ailleurs, le thiazolothiazole est un hétérocycle condensé rigide, coplanaire et accepteur d'électrons grâce à l'azote de l'imine (C=N) qui attire les électrons et donne naissance à un système électronique très étendu [28]. Des recherches récentes ont montré que le système thiazolothiazole est un candidat prometteur comme unité centrale pour les semi-conducteurs à haute performance [29]. *S. Ando et coll.* ont mis au point de nouveaux matériaux à base de thiazolothiazole et de co-oligomères du thiophène pour des applications comme les transistors à effet de champs (OFET) [29]. Plus récemment, certains polymères à base de thiazolothiazole ont été synthétisés pour des applications en cellules solaires à base de polymères, et l'efficacité de conversion d'énergie (PCE) de 5-6% a été rapportée [30-46]. Par rapport aux polymères à base de thiazolothiazole, les matériaux photovoltaïques à petites molécules à base de thiazolothiazole restent rares [47-51]. Dans notre premier travail publié [51], nous avons entrepris une étude théorique des propriétés photovoltaïques d'une série de molécules à base de thiazolothiazole comme π -espaceur et avec différents groupements donneurs (Di- π -Di, $i=1-10$) comme composants photoactifs de cellules solaires organiques à hétérojonction (BHJ). Malgré les nombreux travaux décrits ci-dessus, à notre connaissance, l'utilisation des dérivées de thiazolothiazole comme photosensibilisateur pour les DSSC demeure rare [52]. Toutefois les propriétés électroniques et photovoltaïques, dans le cas des cellules solaires sensibilisées (DSSC) par ces matériaux sont rarement abordées.

Par ailleurs, les calculs de chimie quantique ont été des outils efficaces dans le domaine de la chimie parce qu'ils peuvent être utilisés pour rationaliser les propriétés de composés chimiques connus et aussi prédire celles de composés inconnus pour guider la synthèse expérimentale [53]. Contrairement aux résultats expérimentaux pour les colorants organiques sans métal, les recherches théoriques sont encore limitées. Peu de travaux ont étudié les structures électroniques et les propriétés photophysiques de colorants sensibilisateurs [52-55], ainsi que le processus dynamique intramoléculaire des électrons entre les colorants et le TiO₂ nanocristallin [56-58]. Dans ce contexte, une étude théorique de nouveaux colorants à base de thiazolothiazole Di (i=1 à 10) a été présentée et leur structure chimique est donnée sur la Figure III.1. Le thiazolothiazole central a été apparié par conjugaison à un hétérocycle ou à un phénylène comme groupements donneurs et lié à l'acide cyanoacrylique comme accepteur (groupe d'ancrage) formant une structure D- π -A.

Dans ce chapitre, la structure électronique et les propriétés optiques de dix colorants sensibilisateurs (Figure III.1) ont été déterminées en utilisant les méthodes DFT et TDDFT. Sur la base des résultats obtenus, nous avons analysé le rôle de différents groupements donneurs sur l'ajustement des propriétés géométriques, électroniques et optiques. Nous avons également recherché à évaluer les effets des sensibilisateurs sur la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) de la cellule en discutant des facteurs clés affectant V_{oc} et J_{sc} dans le but de trouver des matériaux potentiels pouvant être utilisés dans les DSSC.

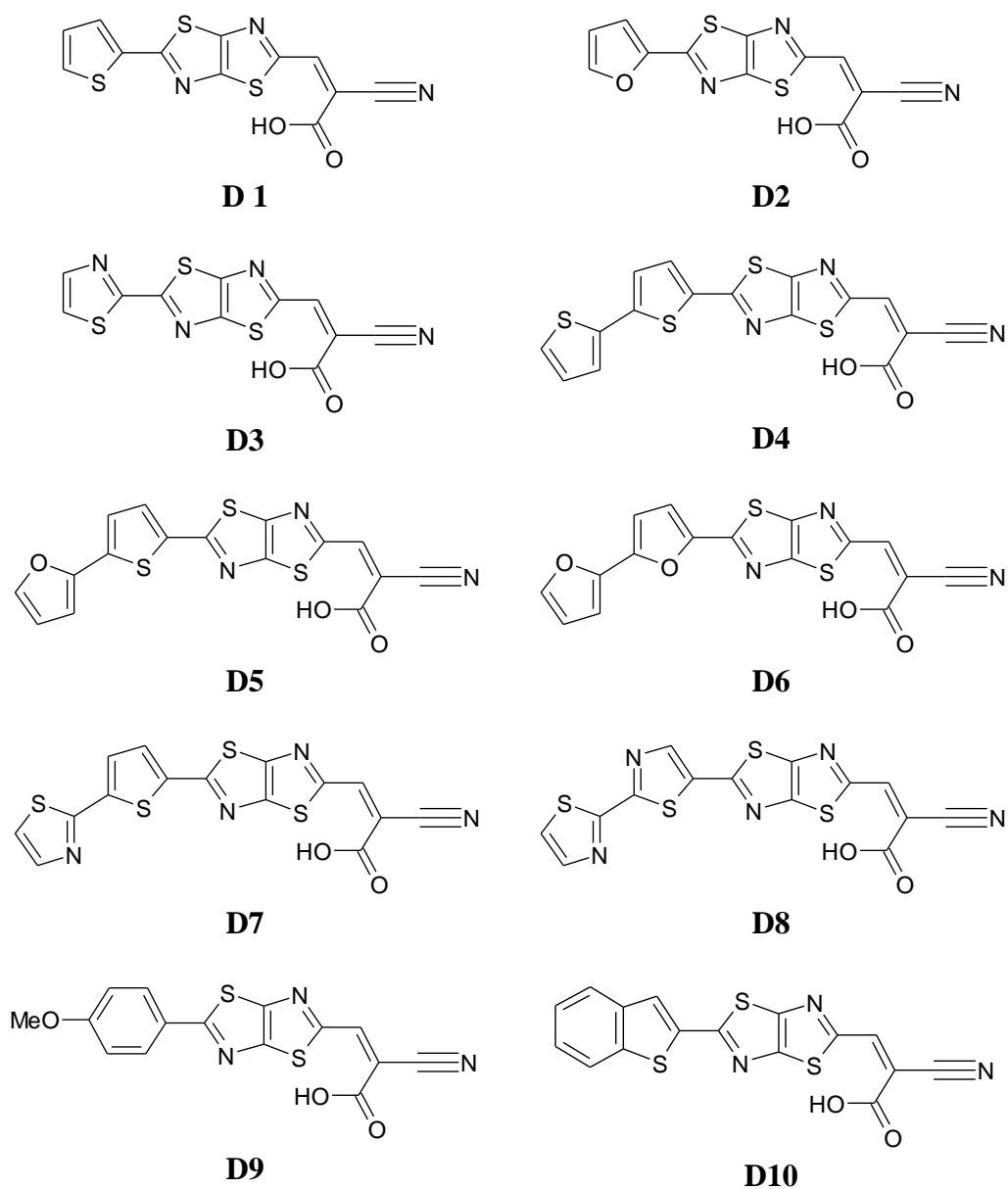


Figure III.1 Structure chimique des colorants étudiés Di (i=1-10)

2. Méthodologie du travail

2.1. Contexte théorique

L'efficacité de conversion d'une cellule photovoltaïque (η) qui mesure la quantité d'énergie produite par rapport à la puissance disponible dans le rayonnement solaire incident ($P_{inc.}$) est principalement déterminée par la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et la tension en circuit ouvert (V_{oc}). η peut être exprimée par l'équation suivante [59] :

$$\eta = FF \frac{V_{oc}J_{sc}}{P_{inc.}} \quad (1)$$

où FF est le facteur de forme ou de remplissage (*Fill Factor*) de la cellule qui n'est autre que le rapport entre les surfaces de puissances maximales réelle (P_{max}) et idéale ($P_{max\ idé}$), il est mesuré à partir du carré de la courbe courant-tension. De cette expression, J_{sc} , V_{oc} , et FF ne sont obtenus que par l'expérience. La relation directe entre ces paramètres et les structures électroniques des colorants reste encore inconnue. Dans ce travail, nous avons étudié les effets des différents chromophores sur la V_{oc} et le J_{sc} de la cellule en discutant des facteurs clés qui les affectent.

Densité du courant de court-circuit J_{sc}

La densité de courant de court-circuit J_{sc} dans les DSSC n'est autre que le courant qui circule à travers cette cellule solaire en l'absence de résistance extérieure. En d'autre terme, elle correspond à la valeur du courant traversant une unité de surface de la cellule lorsqu'aucune différence de potentiel n'est appliquée aux bornes de celle-ci. Ce courant, qui est le courant photogénéré dans la cellule, est proportionnel à l'intensité lumineuse, la surface éclairée et à la mobilité des porteurs de charges. La densité de courant de court-circuit J_{sc} est déterminée par l'équation suivante :

$$J_{sc} = \int_{\lambda} LHE(\lambda) \Phi_{inject} \eta_{collect} d\lambda \quad (2)$$

où $LHE(\lambda)$ est l'efficacité de collecte de la lumière à une longueur d'onde donnée, Φ_{inject} est l'efficacité d'injection d'électron et $\eta_{collect}$ est l'efficacité de collecte de charges. Dans des DSSC identiques mais avec des sensibilisateurs différents, on peut supposer que $\eta_{collect}$ est constante. Par conséquent, pour éclaircir théoriquement la relation entre J_{sc} et η , nous avons

recherché le LHE , Φ_{inject} et l'énergie totale de réorganisation (λ_{total}). A partir de l'équation 2, pour obtenir un J_{sc} élevé, les sensibilisateurs efficaces appliqués dans les DSSC doivent avoir un grand LHE, qui peut être exprimé par [60] :

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad (3)$$

où f est la force d'oscillateur associé à la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} du colorant. Nous avons remarqué que plus la force d'oscillateur obtenue est grande, plus l'efficacité de collecte de la lumière est élevée. Au même temps, une importante Φ_{inject} basée sur l'équation 2 pourrait également garantir un J_{sc} élevé, qui est lié à la force motrice d'injection ΔG^{inject} et évalué par [60] :

$$\Delta G^{inject} = E^{dye*} - E_{CB} \quad (4)$$

où E^{dye*} est l'énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état excité et E_{CB} est l'énergie de la bande de conduction du TiO_2 (énergie potentielle de réduction) dans l'équation 4. Dans ce travail, nous utilisons $E_{CB} = -4.0$ eV pour TiO_2 [61], qui est largement utilisé dans certains travaux [60,62-65], et E^{dye*} peut être estimé [62-66] par :

$$E^{dye*} = E^{dye} - E_{00} \quad (5)$$

où E^{dye} est l'énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état fondamental, tandis que E_{00} est l'énergie de transition électronique verticale correspondante à λ_{max} .

Il est généralement conçu qu'il existe deux schémas pour évaluer le ΔG^{inject} , c'est-à-dire des chemins relaxés et non relaxés. Les travaux précédents ont conclu que le calcul avec la voie non relaxés est fiable [59, 63, 64]. Ainsi dans notre étude, l'injection d'électrons de l'état excité du colorant au TiO_2 (CB) est déterminée par le chemin non relaxé.

La mobilité de charge dans les matériaux organiques peut être décrite comme une séquence de sauts non-corrélés. Dans le cas de la réaction de transfert d'électron d'une unité chargée vers une unité adjacente neutre, le taux de transfert de charge peut être approximativement décrit ainsi :

$$K_{ET} = A e^{\left(\frac{-\lambda}{4 k_B T}\right)}$$

où A est un préfacteur qui dépend du couplage électronique entre les unités adjacentes, λ est l'énergie de réorganisation, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température.

L'énergie de réorganisation est l'énergie requise pour tous les ajustements structuraux nécessaires en vue d'adopter la configuration du composé nécessaire pour le processus du transfert d'électron. Elle peut être divisée en deux termes, l'énergie de réorganisation du solvant (λ_s) et l'énergie de réorganisation interne (λ_i). λ_s peut être déduite des changements de polarisation en milieu du solvant diélectrique alors que λ_i est une mesure des changements structuraux entre les états ionique et neutre. Basé sur des études de spectroscopie résolues dans le temps, les taux de recombinaison s'est avéré être insensible à la nature du solvant qui entoure la composition du sensibilisateur et de l'électrolyte. Par conséquent, l'énergie de réorganisation du solvant n'a pas une influence significative sur la dynamique de transfert d'électrons. Ainsi, l'énergie de réorganisation est essentiellement influencée par λ_i . Nous avons donc calculé l'énergie de réorganisation du trou (λ_h) et d'électron (λ_e) selon la formule suivante [67] :

$$\lambda_i = [E_0^\pm - E_\pm^\pm] + [E_\pm^0 - E_0] = \lambda_h + \lambda_e \quad (6)$$

où E_0^\pm est l'énergie du cation/anion calculée avec la structure optimisée de la molécule neutre, E_\pm^\pm est l'énergie du cation/anion calculée avec la structure optimisée du cation/anion respectivement, E_\pm^0 est l'énergie de la molécule neutre calculée avec l'état cationique/anionique et le E_0 est l'énergie de la molécule neutre dans son état fondamental.

Comme mentionné dans l'équation 2, une faible énergie totale de réorganisation (λ_{total}) qui contient l'énergie de réorganisation du trou et d'électron pourrait améliorer la valeur de la densité du courant à circuit ouvert J_{sc} , en d'autres termes, plus la valeur de λ_{total} obtenue est faible, plus le transport de charge sera rapide [60].

Tension en circuit ouvert V_{oc}

La tension en circuit ouvert V_{oc} correspond à la différence de potentiel mesurée aux bornes de la cellule sous éclairage lorsque celle-ci ne débite pas de courant dans le circuit extérieur. Elle est liée à la nature des matériaux qui constituent la couche active de la cellule, mais aussi aux cinétiques de recombinaison des porteurs de charges au sein du dispositif. Pour analyser la relation entre la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et l'énergie de LUMO (E_{LUMO}) des colorants basée sur l'injection de l'électron de la LUMO dans la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 (E_{CB}), la V_{oc} (exprimé en eV) peut être estimé approximativement par la relation analytique [66] :

$$V_{oc} = E_{LUMO} - E_{CB} \quad (7)$$

2.2. Méthodes de calcul

Tous les calculs ont été effectués avec le programme Gaussien 09 [68]. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle de Becke à trois paramètres et de Lee-Yang-Parr (B3LYP) [69-71] et les bases 6-31G (d,p) ont été utilisées pour déterminer les structures optimisées de l'état fondamental des colorants en phase gazeuse. Les calculs de fréquence ont été effectués au même niveau théorique que l'optimisation de la géométrie pour confirmer que toutes les géométries optimisées sont situées au point de plus basse énergie de la surface d'énergie potentielle. Tretiak et Magyar [72] ont démontré pour une série de systèmes D- π -A qu'une bonne description des états de transfert de charge peut être obtenue lorsqu'une grande fraction des échanges HF est utilisée. Une nouvelle fonctionnelle nommée, méthode d'atténuation de Coulomb à longue portée (CAM-B3LYP), considérée comme une méthode d'atténuation à longue portée, comprenait 19 % de HF et 81 % d'échange B88 à courte portée et 65 % de HF plus 35 % de B88 à longue portée [73]. De plus, la fonctionnelle CAM-B3LYP a été appliquée et elle était raisonnablement capable de prédire les énergies d'excitation et les spectres d'absorption des molécules D- π -A [74-77]. Reginato et *al.* [52] ont montré que pour une série de colorants organiques à base de thiazolothiazole, la CAM-B3LYP a donné des énergies de transition précises qui sont en accord avec les résultats expérimentaux avec une erreur qui ne dépasse pas 0.1 eV. Par conséquent, dans ce travail, les énergies d'excitation verticales et les spectres d'absorption électronique ont été simulés en utilisant la méthode TD-CAM-B3LYP. La prise en compte de l'effet du solvant dans les calculs théoriques est importante lorsqu'on cherche à reproduire ou à prédire les spectres expérimentaux avec une précision raisonnable. Le couple redox Iodure/Triiodure est utilisé comme régénérateur d'électron dans les DSSC, ce qui implique que les cellules solaires fonctionnent en phase solvatée. Le modèle du continuum polarisable (PCM) [78] est apparu au cours des deux dernières décennies comme l'outil le plus efficace pour traiter les effets des solvants volumiques aux états fondamental et excité. Dans ce travail, le modèle du continuum polarisable avec le formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM) [79-80] a été choisi dans les calculs d'énergie d'excitation. Le solvant considéré dans cette étude est le chloroforme (CHCl₃). Les états cationique et anionique des colorants ont été optimisés au niveau B3LYP/6-31G+(d,p) pour calculer les énergies totales de réorganisation (λ_{total}).

3. Résultats et discussion

3.1. Structures géométriques et design moléculaire

Les structures chimiques des colorants à base de thiazolothiazole étudiées dans ce travail sont illustrées sur la Figure III.1. Toutes les géométries moléculaires ont été optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d,p). Il a été constaté dans d'autres travaux que les géométries optimisées par la DFT étaient en excellente concordance avec les données obtenues par analyse rayons-X [81-83]. Les structures optimisées pour tous les colorants organiques (Figure III.2) montrent qu'ils ont une conformation coplanaire similaire. Nous pensons que cette structure moléculaire coplanaire devrait améliorer le transfert d'électrons du donneur à l'accepteur via l'espaceur thiazolothiazole pour ces colorants. Pour chaque colorant, les distances de liaison pertinentes calculées d_1 , d_2 et d'_1 de D_i ($i=1$ to 10) (cf. Figure III.2) à l'état fondamental (S_0) et à l'état excité (S_1) sont données dans le Tableau III.1. Ces paramètres géométriques sont très similaires entre eux à l'état S_0 . Cela indique que la substitution et/ou l'augmentation de la chaîne conjuguée ont peu d'effet sur ces paramètres géométriques puisque les colorants possèdent un π -espaceur similaire. On note une légère diminution des distances de liaison correspondantes en allant de D1, D2 et D3 aux autres colorants, ce qui est probablement dû à l'extension de la conjugaison. De plus, la distance de liaison entre le donneur et le pont π -conjugué (d_1) est comprise entre 1.431 et 1.457 Å, ce qui montre un fort caractère de double liaison C=C favorisant ainsi le transfert de charge intramoléculaire. En effet, dans ce système D- π -A, l'espaceur π -conjugué (thiazolothiazole) est utilisé comme un pont de transfert de charge intramoléculaire (TCI) du groupement donneur à l'accepteur.

Tableau III.1: Longueurs de liaison pertinentes (en Å) des colorants étudiés à l'état fondamental (S_0) et à l'état excité (S_1), calculées aux niveaux DFT et TD-DFT avec B3LYP/6-31G (d,p).

Colorant	d_1		d_2		d'_1	
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
D1	1.439	1.417	1.439	1.421	-	-
D2	1.438	1.424	1.439	1.424	-	-
D3	1.446	1.414	1.441	1.419	-	-
D4	1.434	1.439	1.437	1.427	1.445	1.423
D5	1.433	1.448	1.438	1.427	1.437	1.420
D6	1.431	1.453	1.437	1.429	1.432	1.415
D7	1.437	1.423	1.439	1.425	1.446	1.421
D8	1.438	1.413	1.440	1.423	1.447	1.422
D9	1.457	1.446	1.438	1.425	1.356	1.345
D10	1.440	1.442	1.439	1.422	-	-

Par contre, lors de la photoexcitation à l'état excité (S_1), les longueurs de liaison de ces colorants ont diminué significativement par rapport à celles de l'état fondamental (S_0), en particulier la liaison entre le pont π -conjugué et le groupement accepteur (d_2). Ces résultats montrent un bon transfert de charge intramoléculaire (TCI) entre le thiazolothiazole et le groupement accepteur (acide 2-cyanoacrilique).

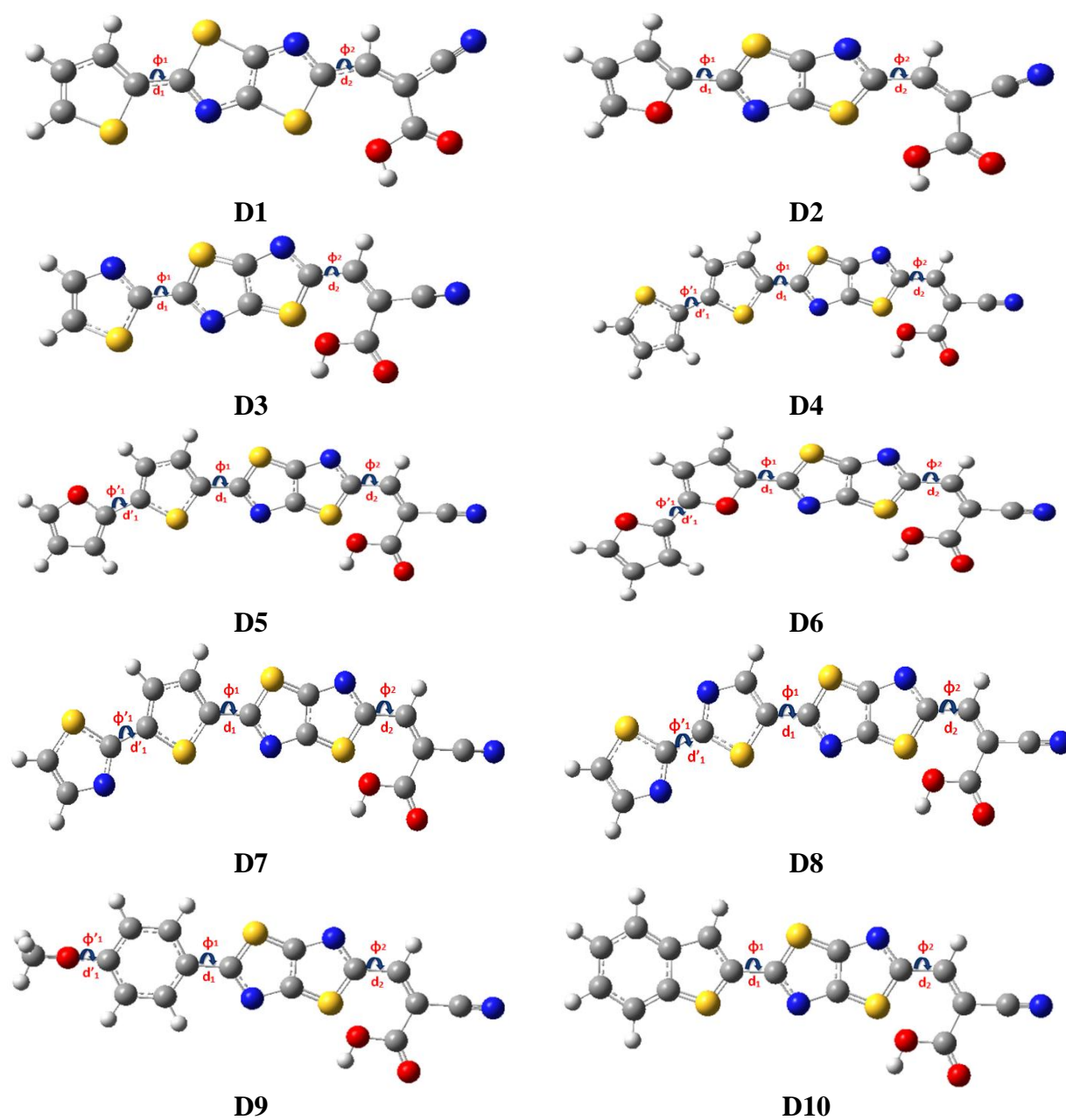


Figure III.2: Structures optimisées au niveau DFT/ B3LYP/6-31G (d, p) des dix colorants étudiés.

3.2. Transfert de charge intramoléculaire (TCI)

Dans les cellules solaires sensibilisées DSSC, l'une des caractéristiques les plus importantes des sensibilisateurs organiques sans métal est le transfert de charge intramoléculaire (TCI) du donneur au groupement accepteur. La nature de ce TCI est déterminée à partir de la densité électronique des orbitales moléculaires frontières (OMF). L'analyse des surfaces d'iso-densités des OMF est importante puisqu'elle fournit une indication qualitative raisonnable sur les propriétés d'excitation et la capacité du transport électron-trou. Ainsi, nous avons représenté sur la Figure III.3 la distribution spatiale des densités électroniques des orbitales HOMO et LUMO de tous les colorants étudiés. D'après cette Figure, les surfaces de la distribution électronique HOMO des molécules étudiées présentent un caractère anti-liant entre deux fragments adjacents et liant à l'intérieur de chaque unité et elles sont principalement localisées sur le groupement donneur d'électrons et l'espaceur π -conjugué. Quant aux LUMOs, elles présentent un caractère liant entre deux fragments adjacents, de sorte que les états singulets de plus basses énergies correspondent à une transition électronique de type π - π^* . En outre, elles sont essentiellement localisées sur le π -espaceur et le groupement accepteur (acide 2- cyanoacrylique). Par conséquent, les transitions électroniques de tous les colorants D- π -A, à partir de HOMO vers LUMO pourraient conduire à un transfert de charge intramoléculaire (TCI) de D vers A à travers le π -espaceur, de sorte que la transition HOMO-LUMO puisse être classée comme un TCI π - π^* . Par ailleurs, le groupe d'ancrage (-COOH) de tous les colorants apporte une contribution considérable aux LUMOs qui pourrait conduire à une forte liaison avec la surface de TiO₂ améliorant ainsi l'efficacité d'injection, et donc augmenter la densité du courant de court-circuit J_{sc} .

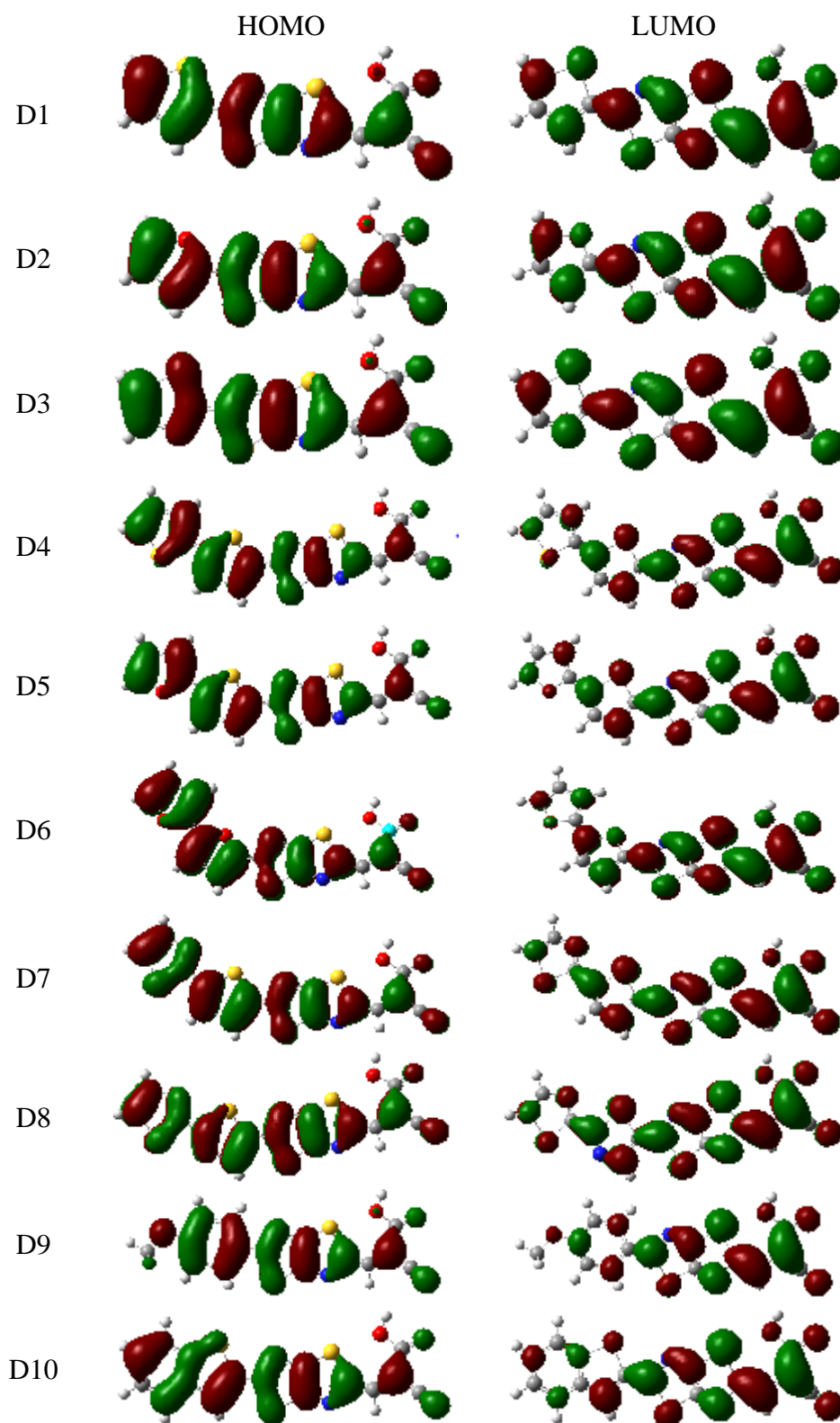


Figure III.3: Distributions électroniques des orbitales moléculaires frontières HOMOs et LUMOs de tous les colorants étudiés.

3.3. Orbitales moléculaires frontières

Pour mieux comprendre la dépendance des propriétés électroniques de la structure moléculaire, les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) et l'écart d'énergie associé (E_g) des colorants étudiés ont été examinés et visualisés en utilisant le programme GaussView 5.0.8 (Figure III.4).

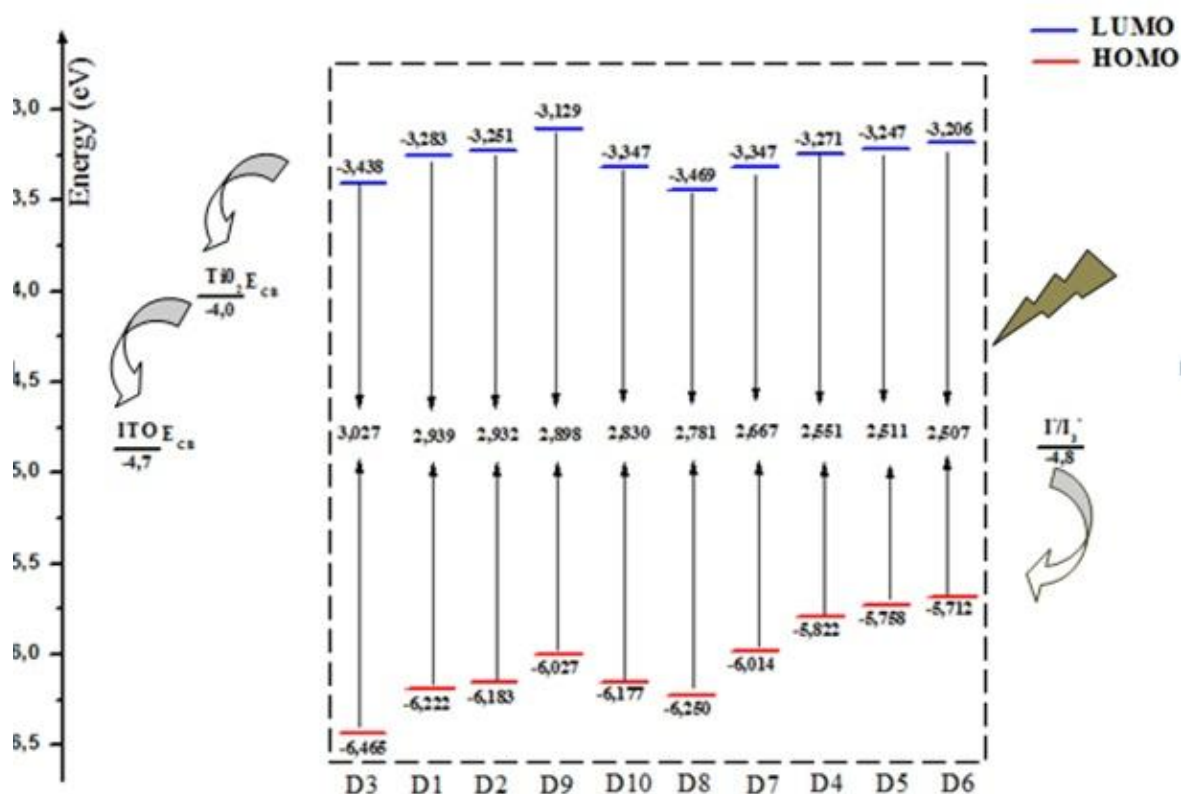


Figure III.4: Diagramme énergétique des HOMO, LUMO et gap énergétique des dix colorants D_i ($i=1$ à 10) étudiés, de la bande de conduction de TiO_2 et de l'électrolyte (I^-/I_3^-).

La capacité de donation d'électrons par le groupement donneur dans les colorants D- π -A a une tendance d'influencer les propriétés électrochimiques. Un colorant D- π -A avec un groupement donneur d'électrons plus fort devrait donner une HOMO élevée par rapport à celle de celui avec un donneur d'électrons plus faible. Cependant, nous avons étudié l'effet de différents groupement donneurs sur les propriétés électroniques des colorants (cf. Figure III.4). L'analyse des résultats obtenus montre que les niveaux énergétiques des HOMO de ces colorants sont dans l'ordre suivant :

$D6 > D5 > D4 > D7 > D8 > D10 > D9 > D2 > D1 > D3$, indiquant ainsi que le D6 avec la HOMO la plus élevée de -5.712 eV contient le groupement donneur d'électrons le plus fort (bifuranyl).

Quant aux colorants D8 et D3 avec les niveaux d'énergie HOMO calculés à -6.250, -6.465 eV, respectivement, ont une faible capacité de donation d'électrons du fait qu'ils contiennent un cycle thiazole au niveau du groupement donneur. Les niveaux LUMO calculés sont relativement peu affectés par les changements de structure moléculaire, du fait que tous les sensibilisateurs étudiés possèdent le même groupement accepteur d'électrons (acide 2-cyanoacrylique).

Le diagramme énergétique (*cf.* Figure III.4) montre bien que le niveau d'énergie LUMO de tous les colorants est beaucoup plus élevé que celui de la bande de conduction de TiO₂ (environ -4.0 eV) [61]. Ainsi, les molécules à l'état excité ont une forte capacité à injecter des électrons dans les électrodes en TiO₂. Quant au niveau HOMO de tous les colorants, il est trouvé inférieur à celui de I^-/I_3^- (-4.8 eV)[84], donc, ces molécules qui perdent des électrons pourraient être régénérées par l'électrolyte. Par conséquent, l'injection d'électrons des molécules excitées et, par la suite, la régénération de l'espèce oxydée sont énergétiquement permises. Ce qui ouvre l'application de ces colorants en DSSC.

L'écart d'énergie E_g pour les colorants Di (i=1 à 10) a été obtenu par la différence d'énergies HOMO et LUMO en utilisant B3LYP/6-31G (d,p) (*cf.* Figure III.4). L'ordre des E_g est trouvé comme suit : D6 < D5 < D4 < D7 < D8 < D10 < D9 < D2 < D1 < D3. Le gap énergétique E_g varie de 2.51 à 3.03 eV ; ce qui permet de prévoir que ces colorants ont le potentiel d'être utilisés dans des applications en DSSC.

Nous avons aussi constaté que l'extension de la longueur de la chaîne par l'ajout de thiophène dans D4, D5 et D7 diminuait progressivement l' E_g de 0.39, 0.42 et 0.36 eV comparativement à D1, D2 et D3 respectivement. Pour les colorants à longueur de conjugaison étendue (D4-D10), il a été clairement démontré que l'insertion de l'unité phénylène dans les colorants D9 et D10 augmente l' E_g par rapport à D4-D8 qui contiennent un cycle hétéroatome dans le groupement électro-donneur. Cette constatation a été appuyée par Yakhantip et al. [85] où ils ont indiqué que l'unité phénylène ne convenait pas pour l'extension des systèmes conjugués.

3.4. Propriétés optiques

A partir des structures optimisées à l'état fondamental obtenues au niveau B3LYP/6-31G(d,p) des différents composés étudiés, nous avons simulé les spectres UV-Vis en nous basant sur la TDDFT et en tenant compte de l'effet du solvant en utilisant le modèle PCM. C'est un modèle implicite qui considère que la structure étudiée est confinée dans une cavité de forme adaptée

entourée d'un continuum diélectrique caractérisé par sa constante diélectrique. Pour le calcul des énergies d'excitation, nous avons choisi le modèle de continuum polarisable dans son formalisme d'équation intégral IEF-PCM.

Comme il est bien connu, le choix judicieux des fonctionnelles est essentiel pour décrire avec précision l'absorption et le transfert de charge des colorants organiques ayant la structure D- π -A [72]. Ainsi, la fonctionnelle d'atténuation du Coulomb CAM-B3LYP a été choisie avec la base d'orbitale 6-31 G(d,p) pour simuler les spectres d'absorption à l'état gazeux et en présence du chloroforme comme solvant [86-87].

Les énergies d'excitation de la première transition singulet, les longueurs d'onde d'absorption maximale correspondantes, les forces d'oscillateur de tous les colorants sensibilisés en phase gazeuse et en présence du solvant (chloroforme) sont regroupés dans le Tableau III.2. Les spectres d'absorption simulés des composés étudiés obtenus au niveau IEF-PCM/TD-CAM-B3LYP/6-31G(d, p) sont présentés sur la Figure III.5.

Tableau III.2: Les longueurs d'onde d'absorption (λ_{\max}), les énergies d'excitation (ΔE) et les forces d'oscillateur (f) pour tous les colorants à l'état gazeux et en chloroforme.

Colorant	Composition principale (HOMO=H, LUMO=L)		Phase gazeuse			Chloroforme		
			ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	f	ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	f
D1	H \rightarrow L	0.69	3.16	392.9	1.186	2.98	416.6	1.364
D2	H \rightarrow L	0.69	3.18	389.8	1.189	2.99	415.1	1.364
D3	H \rightarrow L	0.69	3.24	383.3	1.147	3.07	403.6	1.321
D4	H \rightarrow L	0.66	2.83	437.8	1.550	2.66	466.5	1.725
D5	H \rightarrow L	0.67	2.85	435.4	1.410	2.65	467.3	1.565
D6	H \rightarrow L	0.66	2.82	439.2	1.526	2.64	469.4	1.699
D7	H \rightarrow L	0.67	2.91	425.7	1.560	2.75	450.9	1.738
D8	H \rightarrow L	0.67	3.01	411.9	1.564	2.86	432.9	1.746
D9	H \rightarrow L	0.68	3.15	394.0	1.322	2.96	418.5	1.499
D10	H \rightarrow L	0.67	3.08	402.8	1.437	2.92	425.2	1.626

Il est bien connu que la position (liée à l'écart entre les niveaux HOMO et LUMO) et la largeur de la bande principale du spectre d'absorption sont les principaux paramètres qui peuvent agir sur le processus de collecte de lumière et par conséquent sur l'efficacité des DSSC. De la Figure III.5, il apparaît clairement que les spectres d'absorption simulés présentent un profil similaire pour tous les colorants étudiés ; ils montrent aussi une bande

principale intense à des hautes longueurs d'onde de 403 à 470 nm. Comme le montre le Tableau III.2, la contribution la plus intense à la bande principale est une première excitation singulet HOMO–LUMO en phase gazeuse ou en présence du solvant. Suite à l'effet du solvant, les énergies d'excitation de tous les composés étudiés se sont stabilisés de 0.2 eV en moyenne, tandis qu'un faible déplacement vers le rouge (~ 26 nm) a été observé sur les longueurs d'onde maximales (λ_{max}). Des effets similaires ont été détectés sur la force de l'oscillateur ($\sim 0,17$). Ces résultats ont été trouvés en bon accord avec ceux rapportés pour des espèces similaires de thiazolothiazole [52].

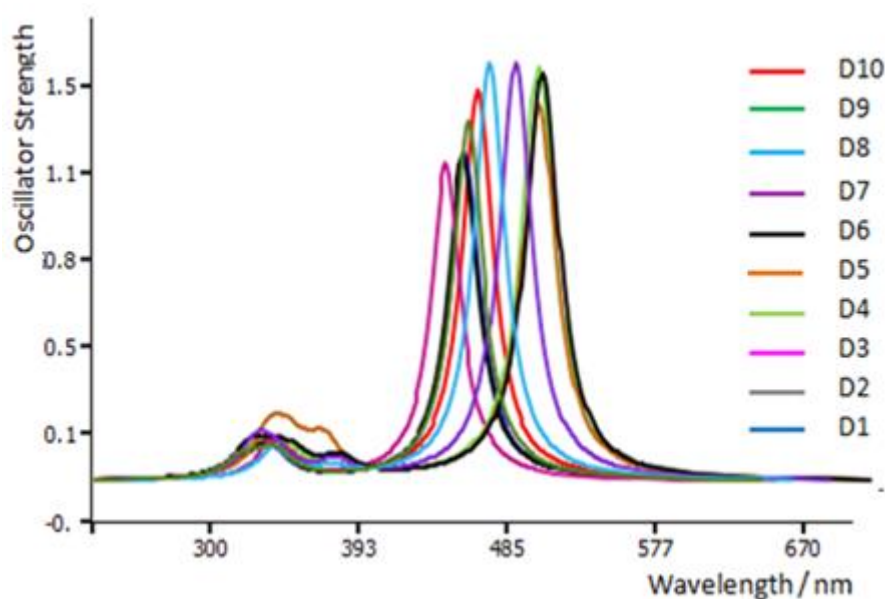


Figure III.5: Spectre d'absorption simulé pour les colorants étudiés dans le chloroforme.

En revanche, les premières énergies d'excitation verticale (ΔE) des colorants sont classées par ordre décroissant : $D3 > D2 > D1 > D9 > D10 > D8 > D8 > D7 > D4 > D5 > D6$ montrant qu'il y a un décalage bathochromique en passant de D3 à D6. Par rapport à D1, les spectres d'absorption de D2 et D3 montrent un léger décalage vers le bleu avec une force d'oscillateur moins importante, probablement dû à l'électronégativité de l'hétéroatome dans les groupes donneurs d'électron. Les spectres d'absorption des dérivés du bithiophène, du bifurane et du bithiazole D4, D6 et D8 présentent un pic principal à 466.5, 469.4 et 432.9 nm, respectivement (Tableau III.2), qui sont clairement décalés vers des longueurs d'onde plus longues que celles des dérivés correspondants D1-D3 en raison de l'extension de la conjugaison π . De plus, le pic principal de D4, D5 et D7 apparaît décalé vers le rouge dans le spectre par rapport aux D1,

D2 et D3 correspondants en augmentant l'unité de thiophène. Dans le cas des colorants contenant le phénylène, les maxima d'absorption de D9 et D10 se trouvent à des longueurs d'onde plus courtes que ceux de D4-D8 du fait que le niveau HOMO du cycle phénylène est plus bas en énergie. En résumé, tous les résultats des spectres d'absorption obtenus sont en accord avec les niveaux d'énergie et la bande interdite discutés auparavant.

Afin d'étudier les propriétés de photoluminescence d'émission des composés étudiés Di (i=1 à 10), les spectres d'émission adiabatiques ont été obtenus en utilisant la géométrie optimisée du premier état excité singulet au niveau TDDFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p) en présence du chloroforme. Les valeurs des longueurs d'onde de fluorescence simulées et des forces d'oscillateur correspondantes sont présentées dans le Tableau III.3. A partir des données d'absorption et d'émission, les valeurs du déplacement de Stokes (SS) pour tous les colorants ont été déduites. Les spectres d'émission résultants de l'état S1 ont un caractère $\pi^* \rightarrow \pi$ attribués à la transition LUMO \rightarrow HOMO pour toutes les molécules.

Par comparaison au spectre d'absorption UV-Visible, nous avons constaté que la fluorescence n'est autre que le processus inverse de l'absorption. De plus, un décalage vers le rouge a été observé des spectres de photoluminescence (PL), toujours en respectant le même ordre de l'absorption (D2 < D3 < D1 < D9 < D10 < D8 < D7 < D4 < D5 < D6) en passant de D2 à D6. Concernant le déplacement de Stokes de ces colorants, il est trouvé situer entre 59.8 et 106.5 nm, ce qui est en faveur d'une injection efficace.

Tableau III.3: Données du spectre d'émission des colorants étudiés, calculées au niveau PCM-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) en présence du chloroforme.

Colorant	Composition principale (HOMO=H, LUMO=L)		ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	f	SS (nm)
D1	L \rightarrow H	0.69	2.59	481.7	1.611	65.1
D2	L \rightarrow H	0.69	2.63	474.9	1.551	59.8
D3	L \rightarrow H	0.69	2.60	480.9	1.597	77.3
D4	L \rightarrow H	0.68	2.19	564.4	1.849	97.9
D5	L \rightarrow H	0.68	2.16	573.2	1.978	105.9
D6	L \rightarrow H	0.68	2.15	575.9	1.995	106.5
D7	L \rightarrow H	0.69	2.23	554.9	1.970	104.0
D8	L \rightarrow H	0.69	2.32	534.0	1.974	101.1
D9	L \rightarrow H	0.69	2.47	501.1	1.773	82.6
D10	L \rightarrow H	0.69	2.41	516.5	1.726	91.3

Le spectre de photoluminescence du composé D6 montre qu'il émet à des longueurs d'onde plus élevées (575.9 nm) avec une plus forte intensité ($f = 1.995$) et il est également caractérisé par un déplacement de Stokes plus important (106.5 nm, Tableau III.3). Ces propriétés optiques encourageantes suggèrent que le D6, avec le bifuranyle comme donneur d'électron, sera le meilleur candidat pour les dispositifs DSSC.

3.5. Propriétés photovoltaïques

Dans le présent travail, nous avons examiné l'efficacité des colorants étudiés en procédant au calcul des paramètres principaux contrôlant la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et la densité du courant à circuit ouvert (J_{sc}) aux niveaux B3LYP/6-31G(d,p) et TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) respectivement. Les expressions de ces paramètres sont données dans le contexte théorique (cf. §2). Dans le Tableau III.4, nous avons regroupé les résultats obtenus concernant l'énergie libre d'injection (ΔG^{inject}), l'énergie de réorganisation interne (λ_{total}) et la tension en circuit ouvert estimée (V_{oc}). Quant à l'efficacité de collecte de la lumière (LHE), elle a été déduite de la force d'oscillateur correspondante à la longueur d'onde d'absorption maximale.

Cependant, les niveaux énergétiques LUMO et HOMO de composés donneur et accepteur d'électrons sont des facteurs très importants, ils peuvent nous renseigner sur le transfert de charge effectif qui se produit entre le donneur (Di) et l'accepteur (TiO_2). Pour évaluer la possibilité de transfert des électrons des colorants étudiés vers la bande de conduction de l'accepteur TiO_2 , les énergies des orbitales HOMO et LUMO sont calculées et visualisées sur la Figure III.4. Faisant remarquer que le niveau LUMO de tous les colorants se situe plus élevé que celui de la bande de conduction du TiO_2 (-4,0 eV, [61]), ce qui suggère que le transfert d'électrons aura lieu du colorant (Di) vers le semi conducteur (TiO_2) traduisant ainsi le processus d'injection. Les valeurs calculées de l'énergie libre d'injection électronique ΔG^{inject} , de l'énergie potentielle d'oxydation de l'état fondamental E^{dye} et de l'état excité E^{dye*} pour tous les colorants Di ($i=1, \dots, 10$) sont reportées dans le Tableau III.4. Selon le théorème de Koopmans, l'énergie potentielle d'oxydation de l'état fondamental (E^{dye}) est liée à l'énergie du potentiel d'ionisation et peut être estimée comme la valeur négative de l'énergie de l'HOMO ($-E_{HOMO}$) [88] ; quant à l'énergie E^{dye*} , elle est calculée à partir de l'équation 5 (cf. §2). A partir des résultats trouvés, nous pouvons dire que E^{dye*} croît dans l'ordre suivant : D6 < D5 < D9 < D4 < D2 < D1 = D10 < D7 < D8 < D3 montrant ainsi que D6 est l'espèce oxydante la plus donneuse d'électrons.

Toutes les valeurs de ΔG^{inject} estimées à partir de l'équation 4 (*cf.* §2) sont trouvées négatives pour tous les sensibilisateurs, donc le processus d'injection d'électrons des colorants au TiO_2 est spontané. Comme le montrent le Tableau III.4 et la Figure III.6a, les valeurs de ΔG^{inject} calculées sont classées dans l'ordre suivant :

$D6 > D5 = D9 > D4 > D2 > D1 = D10 > D7 > D8 > D3$, montrant ainsi que D6 avec la plus grande valeur de ΔG^{inject} est le colorant le plus apte à injecter des électrons dans la bande de conduction de TiO_2 .

Un autre facteur lié à l'efficacité de conversion de DSSC est le pouvoir des colorants à capter la lumière incidente. Ainsi, la valeur de l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) doit être aussi élevée que possible pour maximiser la réponse photocourant. D'après le Tableau III.4, les valeurs de LHE trouvées pour tous les colorants se situent dans un intervalle étroit ([0.95-0.98]), mais elles augmentent légèrement avec l'extension de la conjugaison (Figure III.6b). Cela signifie que tous les sensibilisateurs étudiés dans ce travail donnent une réponse photocourant similaire.

Tableau III.4: Paramètres électrochimiques estimés pour tous les colorants.

Colorant	E^{dye} (eV)	$E^{\text{dye}*}$ (eV)	ΔG^{inject} (eV)	LHE	λ_{h} (eV)	λ_{e} (eV)	λ_{total} (eV)	V_{oc} (eV)
D1	6.11	3.13	-0.87	0.96	0.27	0.31	0.59	0.72
D2	6.07	3.08	-0.92	0.96	0.26	0.32	0.58	0.75
D3	6.36	3.29	-0.71	0.95	0.28	0.35	0.63	0.56
D4	5.70	3.04	-0.96	0.98	0.24	0.27	0.51	0.73
D5	5.63	2.98	-1.01	0.97	0.22	0.27	0.49	0.75
D6	5.59	2.95	-1.06	0.98	0.21	0.28	0.49	0.79
D7	5.90	3.15	-0.85	0.98	0.24	0.30	0.54	0.65
D8	6.13	3.27	-0.73	0.98	0.27	0.30	0.56	0.53
D9	5.95	2.99	-1.01	0.97	0.29	0.33	0.62	0.87
D10	6.05	3.13	-0.87	0.98	0.23	0.31	0.54	0.65

Outre l'énergie libre d'injection (ΔG^{inject}) et l'efficacité de collecte de la lumière (LHE), l'énergie totale de réorganisation (λ_{total}) pourrait également affecter la cinétique de l'injection d'électrons. Ainsi, le λ_{total} calculé est également important pour analyser la relation entre la structure électronique et la densité de courant J_{sc} . Comme mentionné à la section 2.1, une faible valeur de λ_{total} , contenant les énergies de réorganisation du trou (λ_{h}) et d'électron (λ_{e}), pourrait améliorer J_{sc} .

D'après le Tableau III.4 et la Figure III.6c, les valeurs trouvées de λ_{total} pour les colorants étudiés croissent dans l'ordre suivant :

D6 = D5 < D4 < D7 = D10 < D8 < D2 < D1 < D9 < D3 et montrent que le colorant D6 possédant la plus petite énergie de réorganisation, pourra probablement conduire à un J_{sc} favorable du fait d'avoir de plus un LHE relativement similaire et un plus grand ΔG^{inject} . Globalement, ΔG^{inject} et λ_{total} sont les paramètres déterminants de J_{sc} .

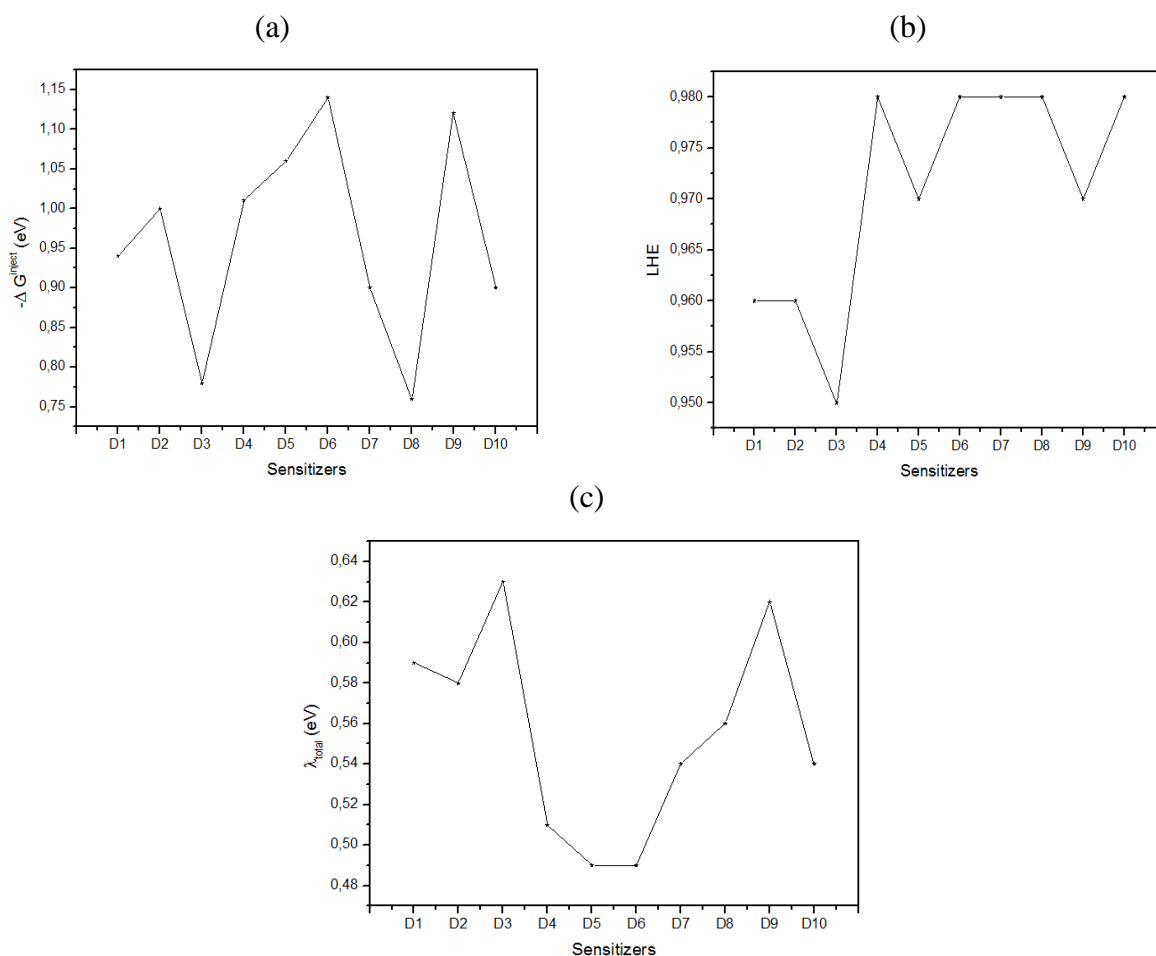


Figure III.6: Paramètres critiques des sensibilisateurs étudiés influençant J_{sc} : (a) l'énergie de collecte de la lumière (LHE) (b) l'énergie libre d'injection d'électron (ΔG^{inject}) (c) l'énergie de réorganisation totale (λ_{total}).

Rappelons que le rendement global de conversion d'une cellule solaire η pourrait également être influencé par la tension en circuit ouvert (V_{oc}). Il existe plusieurs facteurs influençant le V_{oc} des cellules solaires à colorant. Ils sont encore un sujet de débat et la relation directe entre ces facteurs et les structures électroniques des colorants n'est pas encore formulée. Cependant, nous pouvons estimer approximativement la valeur du V_{oc} en nous basant sur certains points. Il est connu que la différence d'énergies entre la LUMO du colorant et la

bande de conduction du semi-conducteur ($E_{LUMO}-E_{CB}$) est essentielle pour la diffusion des excitons vers la région de l'interface colorant semi-conducteur. En effet, plus cette différence est élevée, plus le transfert de charge est favorable.

D'après les valeurs estimées de V_{oc} consignées dans le Tableau III.4, nous pouvons remarquer qu'elles sont comprises entre 0.53 et 0.87 eV et décroissent dans l'ordre suivant : $D9 > D6 > D5 = D2 > D4 > D1 > D10 = D7 > D3 > D8$. Ainsi, D6 et D9 sont les colorants qui se présentent avec les V_{oc} les plus élevés. Par conséquent, en se basant sur les bons résultats trouvés de J_{sc} et de V_{oc} pour le colorant D6, nous pouvons suggérer qu'il est le bon candidat pour les applications en DSSC.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, la structure électronique et les propriétés optiques de dix nouveaux colorants à base de thiazolothiazole ont été déterminées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et de sa variante dépendante du temps TDDFT. Nous avons pu relever à travers cette étude une relation directe entre le pouvoir du groupement donneur et l'efficacité des molécules étudiées dans une cellule DSSC en prenant le TiO_2 comme semi-conducteur métallique. Sur la base des résultats obtenus, nous avons analysé le rôle des différents groupements donneurs d'électrons sélectionnés sur l'ensemble des propriétés recherchées. Egalement, nous avons étudié leurs effets sur la tension en circuit ouvert V_{oc} et la densité de courant à court circuit J_{sc} de la cellule en discutant des facteurs clés affectant ces paramètres dans le but de trouver des sensibilisateurs potentiels d'être utilisés en DSSC. On peut conclure que ces colorants à base de thiazolothiazole possèdent tous de bonnes propriétés photophysiques montrant ainsi une bonne compatibilité avec le TiO_2 . Nous pouvons donc suggérer la potentialité de l'ensemble des composés étudiés dans ce domaine. En particulier, le colorant D6 contenant le bifuranyl comme groupement donneur s'est avéré être le meilleur photosensibilisateur pour les DSSC, suite à ses propriétés particulières trouvées et ses valeurs intéressantes des paramètres influençant le J_{sc} et le V_{oc} .

Cette approche théorique pourrait être d'une part, un bon outil d'orientation de la synthèse de nouveaux composés plus utiles comme matériaux actifs dans ce genre de dispositifs photovoltaïques (DSSC) et d'autre part, de prédire la relation structure-propriétés d'autres nouveaux composés à utiliser dans ce domaine .

Références

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel. *Nature* 353 (1991) 737.
- [2] A. Hagfeldt, M. Grätzel. *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 269.
- [3] M. Grätzel. *Nature* 414 (2001) 338.
- [4] T.A. Heimer, E.J. Heilweil, C.A. Bignozzi, G. Meyer. *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4256.
- [5] M.K. Nazeeruddin, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1161.
- [6] P.V. Kamat, M. Haria, S. Hotchandani. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5166.
- [7] J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Rühle, A. Zaban. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8106.
- [8] A. Furube, R. Katoh, T. Yoshihara, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12583.
- [9] Z. Tian, M. Huang, B. Zhao, H. Huang, X. Feng, Y. Nie *et al.*, *Dyes Pigm.* 87 (2010)81.
- [10] M. Matsui, A. Ito, M. Kotani, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin *et al.*, *Dyes Pigm.* 80 (2009) 233.
- [11] X. Ma, W. Wu, Q. Zhang, F. Guo, F. Meng, J. Hua, *Dyes Pigm.* 82 (2009) 353.
- [12] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382.
- [13] M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos *et al.*, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6298.
- [14] A.F. Nogueira, C. Longo, M.A. De Paoli, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1455.
- [15] S.Z. Wang, Y. Cui, K. Hara, Y. Dan-Oh, C. Kasada, A. Shinpo, *Adv. Mater* 19 (2007) 1138.
- [16] B.M. Wong, J.G. Codaro, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 214703.
- [17] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchid., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12218.
- [18] J. Chunyang, W. Zhongquan, Z. Jiaqiang, L. Zi, Y. Xiaojun, S. Yu, *Spectrochim Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 86 (2012) 387.
- [19] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11023.
- [20] W.D. Zeng, Y.M. Cao, Y. Bai, Y.H. Wang, Y.S. Shi, P. Wang, *Chem. Mater* 22 (2010) 1915.
- [21] G. Li, Y. Zhou, X. Cao, P. Bao, K. Jiang, Y. Lin, *Chem. Commun.* 16 (2009) 2201.
- [22] D.P. Hagberg, J.H. Yum, H.J. Lee, F.D. Angelis, T. Marinado, K.M. Karlsson. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6259.

- [23] S. Ferrere A. Zaban, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 4490.
- [24] S. Ferrere, B. Gregg, New J. Chem. 26 (2002) 1155.
- [25] M. Bourass, A. Touimi Benjelloun, M. Hamidi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira, F. Serein-Spirau, J.P. Lère-Porte, J.M. Sotiropoulos, J. Saud. Chem. Soc. 20 (2016) S415.
- [26] D. Casanova, Chem. Phys. Chem. 12 (2011) 2979.
- [27] J. Xu, L. Wang, G. Liang, Z. Bai, L. Wang, W. Xu, et al., Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 78 (2011) 287.
- [28] Y. Lin, H. Fan, Y. Li, X. Zhan, Adv. Mater 24 (2012) 3087.
- [29] a) S. Ando, J. Nishida, Y. Inohue, S. Tokito, Y. Yamashita, J. Mater Chem. 14 (2004) 1787; b) *Idem.* Synth. Met. 156 (2006) 327.
- [30] Q. Shi, H. Fan, Y. Liu, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 16843.
- [31] M. Zhang, X. Guo, Y. Li, Adv. Energy Mater 1 (2011) 557.
- [32] Z.G. Zhang, J. Min, S. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, Y. Li, Chem. Commun. 47 (2011) 9474.
- [33] Q. Shi, H. Fan, Y. Liu, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, Macromolecules 44 (2011) 9173.
- [34] L. Huo, X. Guo, S. Zhang, Y. Li, J. Hou, Macromolecules 44 (2011) 4035.
- [35] M. Zhang, Y. Sun, X. Guo, C. Cui, Y. He, Y. Li, Macromolecules 44 (2011) 7625.
- [36] M. Zhang, X. Guo, X. Wang, H. Wang, Y. Li, Chem. Mater 23 (2011) 4264.
- [37] Q. Shi, H. Fan, Y. Liu, J. Chen, Z. Shuai, W. Hu et al., J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 49 (2011) 4875.
- [38] I. Osaka, M. Saito, H. Mori, T. Koganezawa, K. Takimiya, Adv. Mater 24 (2012) 425.
- [39] A. Bhuwalka, J.F. Mike, M. He, J.J. Intemann, T. Nelson, M.D. Ewan et al., Macromolecules 44 (2011) 9611.
- [40] I.H. Jung, J. Yu, E. Jeong, J. Kim, S. Kwon, H. Kong et al., Chem. Eur. J. 16 (2010) 3743.
- [41] S.K. Lee, J.M. Cho, Y. Goo, W.S. Shin, J.C. Lee, W.H. Lee et al., Chem. Commun. 47 (2011) 1791.
- [42] T.W. Lee, N.S. Kang, J. Yu, M.H. Hoang, K.H Kim, J.I. Jin et al., J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 48 (2010) 5921.
- [43] S. Subramanian, H. Xin, F.S. Kim, S.A. Jenekhe, Macromolecules 44 (2011) 6245.
- [44] S. Subramanian, H. Xin, F.S. Kim, S. Shoaee, J.R. Durrant, S.A. Jenekhe, Adv. Energy Mater 1 (2011) 854.
- [45] S. Van Mierloo, A. Hadipour, M.J. Spijkman, N. Van den Brande, B. Ruttens, J. Kesters et al., Chem. Mater 24 (2012) 587.

- [46] C. Hu, Z. Wu, K. Cao, B. Sun, Q. Zhang, *Polymer* 54 (2013) 1098.
- [47] Q. Shi, P. Cheng, Y. Li, X. Zhan, *Adv. Energy Mater* 2 (2012) 63.
- [48] P. Dutta, W. Yang, S.H. Eom, S.H. Lee, *Org. Electron.* 13 (2012) 273.
- [49] P. Dutta, H. Park, W.H. Lee, I.N. Kang, S.H. Lee, *Org. Electron.* 13 (2012) 3183.
- [50] P. Cheng, Q. Shi, Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Org. Electron.* 14 (2013) 599.
- [51] A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Hamidi et al., *Res. Chem. Inter.* 39 (2013) 2679.
- [52] A. Dessì, G.B. Consiglio, M. Calamante, G. Reginato, A. Mordini, M. Peruzzini et al., *Eur. J. Org. Chem.* (2013) 1916.
- [53] (a) S. Bouzakraoui, SM. Bouzzine, M. Bouachrine, M. Hamidi, *J. Mol. Struct. Theochem* 725 (2005) 39;
- (b) SM. Bouzzine, A. Makayssi, M. Hamidi, M. Bouachrine, *J. Mol. Struct. Theochem* 851 (2008) 254;
- (c) SM. Bouzzine, M. Hamidi, M. Bouachrine, F. Serien-Spirau, J-P. Lère Porte, J-M. Sotiropoulos et al., *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 9730;
- (d) Z. El Malki, M. Hamidi, J-P. Lère-Porte, F. Serein-Spirau, L. Bejjit, M. Haddad et al., *Adv. Mat. Lett.* 3(2012) 266;
- (e) N. Belghiti, M. Bennani, M. Hamidi, SM. Bouzzine, M. Bouachrine, *Afri. J. Pur. Appl. Chem.* 6 (2012) 164.
- [54] M.P. Balanay, C.V.P. Dipaling, S.H. Lee, D.H. Kim, K.H. Lee, *Sol. Energy Mater Sol. Cells* 91 (2007) 1775.
- [55] C.R. Zhang, Z.J. Liu, Y.H. Chen, Y.Z. Wu, L.H. Yuan, *J. Mol. Struct. Theochem* 899 (2009) 86.
- [56] W.R. Duncan, O.V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9756.
- [57] L.G.C. Rego, V.S. Batista, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7989.
- [58] Z. Guo, W.Z. Liang, Y. Zhao, G.H. Chen, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16655.
- [59] M.R. Narayan, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 208.
- [60] Z.L. Zhang, L.Y. Zou, A.M. Ren, Y.F. Liu, J.K. Feng, C.C. Sun, *Dyes Pigm.* 96 (2013) 349.
- [61] J.B. Asbury, Y.Q. Wang, E. Hao, H. Ghosh, T. Lian, *Res. Chem. Intermed.* 27 (2001) 393.
- [62] J. Preat, D. Jacquemin, C. Michaux, E.A. Perpète, *Chem. Phys.* 376 (2010) 56.
- [63] J. Zhang, H.B. Li, S.L. Sun, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su, *J. Mater Chem.* 22 (2012) 568.
- [64] J. Zhang, Y.H. Kan, H.B. Li, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su, *Dyes Pigm.* 95 (2012) 313.

- [65] W.L. Ding, D.M. Wang, Z.Y. Geng, X.L. Zhao, W.B. Xu, *Dyes Pigm.* 98 (2013) 125.
- [66] W. Sang-aroon, S. Saekow, V. Amornkitbamrung, *J. Photochem. Photobiol. A* 236 (2012) 35.
- [67] M.P. Balanay, D.H Kim, *J. Mol. Struct. Theochem* 910 (2009) 20.
- [68] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman et al., *Gaussian 09*, revision A.02. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc; (2009).
- [69] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [70] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [71] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Rev. B* 37 (1988) 785.
- [72] R.J. Magyar, S. Tretiak, *J. Chem. Theory Comput.* 3 (2007) 976.
- [73] (a) T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51-57;
(b) Y. Xue, A. Li, Y. Zheng, L. Zhang, X. Gong, Y. Qian et al., *Comput. Theoret. Chem.* 981 (2012) 90;
(c) A.W. Lange, M.A. Rohrdanz, J.M. Herbert, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 6304;
(d) M.A. Rohrdanz, J.M. Herbert, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 34107;
(e) J. Toulouse, F. Colonna, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 14110.
- [74] J. Preat, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 16716.
- [75] B. Camino, M. De-La-Pierre, A.M. Ferrari, *J. Mol. Struct.* 1046 (2013) 116.
- [76] A. Irfan, R. Jin, A.G. Al-Sehemi, A.M. Asiri, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomo. Spectrosc.* 110 (2013) 60.
- [77] S. Jungsuttiwong, R. Tarsang, T. Sudvoadsuk, V. Promarak, P. Khongpracha, S. Namuangruk, *Org. Electron.* 14 (2013) 711.
- [78] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2999.
- [79] M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 4708.
- [80] C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000) 152.
- [81] X.H. Zhang, L.Y. Wang, G.H. Zhai, Z.Y. Wen, Z.X. Zhang, *J. Mol. Struct.* 881 (2008) 117.
- [82] M. Bouachrine, A. Echchary, SM. Bouzzine, M. Amine, M. Hamidi, A. Amine et al., *Phys. Chem. News* 58 (2011) 61.
- [83] R. Menzel, D. Ogermann, S. Kupfer, D. Wei, H. Görls, K. Kleinermanns, L. González et al., *Dyes Pigm.* 94 (2012) 512.
- [84] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- [85] T. Yakhantip, S. Jungsuttiwong, S. Namuangruk, N. Kungwan, V. Promarak, T. Sudyoadsuk et al., *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1568.

[86] D. Jacquemin, E.A. Perpete, I. Ciofini, C. Adamo, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 326.

[87] C. Adamo, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 845.

[88] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734.

Chapitre IV :

Etudes DFT et TD-DFT des colorants organiques dérivés de thiazolothiazole avec différents groupements donneurs utilisés dans les DSSCs

1-Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons pu mettre au clair comment on peut moduler les propriétés optoélectroniques d'une structure donneur- π -accepteur (D- π -A) en modifiant le groupement donneur. Pour cette raison, nous avons étudié l'influence de la nature de ce groupement, en particulier son effet électronique, sur les propriétés d'une série de dix molécules (notées Di) construites selon une structure D- π -A très simple. Nous avons conçu ces dix colorants à base du thiazolothiazole comme π -espaceur, apparié par conjugaison à un hétérocycle ou à un phénylène comme groupements donneurs et lié à l'acide cyanoacrylique comme accepteur (groupe d'ancrage), en vue de les utiliser comme composantes photoactives dans les DSSC [1]. Rappelons que les colorants à base de thiazolothiazole ont suscité de l'intérêt comme matériaux semi-conducteurs à grande mobilité en électronique organique et en photovoltaïque, en tant que capteurs fluorescents ou des composants de cellules solaires à polymères à haute performance avec un PCE qui peut atteindre jusqu'à 5 à 6 % [2–5]. Malgré l'ampleur des travaux décrits, à notre connaissance, l'utilisation du thiazolothiazole comme photosensibilisateur pour les DSSC demeure rare [6–9].

Vu les résultats encourageants obtenus pour les composés étudiés dans le chapitre précédent, nous nous sommes proposés dans ce travail de concevoir quatre nouveaux colorants à base de thiazolothiazole (D1, D2, D3 et D4) de type D- π -A en ne modifiant que la nature du groupement donneur (Figure IV.1). Les structures moléculaires de ces colorants ont été développées en se référant à des chromophores synthétiques qui ont prouvé leurs performances dans les dispositifs de DSSC [10-30]. Les chromophores sélectionnés sont la coumarine, l'indoline, le carbazole et la triphénylamine ayant une conjugaison π plus étendue comparés à ceux étudiés précédemment, et ce dans le but de modéliser des structures moléculaires possédant des propriétés plus intéressantes en DSSC. L'attention se focalisera particulièrement sur leurs propriétés optiques et photovoltaïques. En effet, nous n'avons trouvé que peu d'études théoriques sur les dérivés de thiazolothiazole [6-9]. D'un point de vue méthodologique, il a été prouvé que la DFT et la TD-DFT reproduisaient très bien les propriétés des molécules organiques π -conjuguées dans leurs états fondamentaux et excités lorsqu'on leur associait une fonctionnelle d'échange corrélation hybride et une base contenant au moins des fonctions diffuses sur les atomes lourds du système (atomes autres que les

atomes d'hydrogène) [31-34]. Lorsque la base et la fonctionnelle sont choisies judicieusement, l'erreur sur l'énergie de transition électronique pour des transitions de valence est de quelques dixièmes d'eV [31] tandis qu'une erreur sensiblement supérieure est obtenue pour des transitions de type Rydberg [34].

Dans le présent travail, ces méthodes de calcul théorique sont utilisées pour analyser le rôle des différents groupements donneurs d'électrons sur les géométries, les structures électroniques et les propriétés des spectres d'absorption simulés de cette nouvelle famille de thiazolothiazole. En outre, cette étude nous a permis d'évaluer théoriquement l'efficacité de la cellule par la détermination des paramètres dont dépend la densité du courant de court-circuit (J_{sc}), à savoir : l'énergie libre d'injection (ΔG^{inject}), l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) et l'énergie de réorganisation totale (λ_{total}), dans le but de trouver des sensibilisateurs potentiels à être utilisés dans les DSSC.

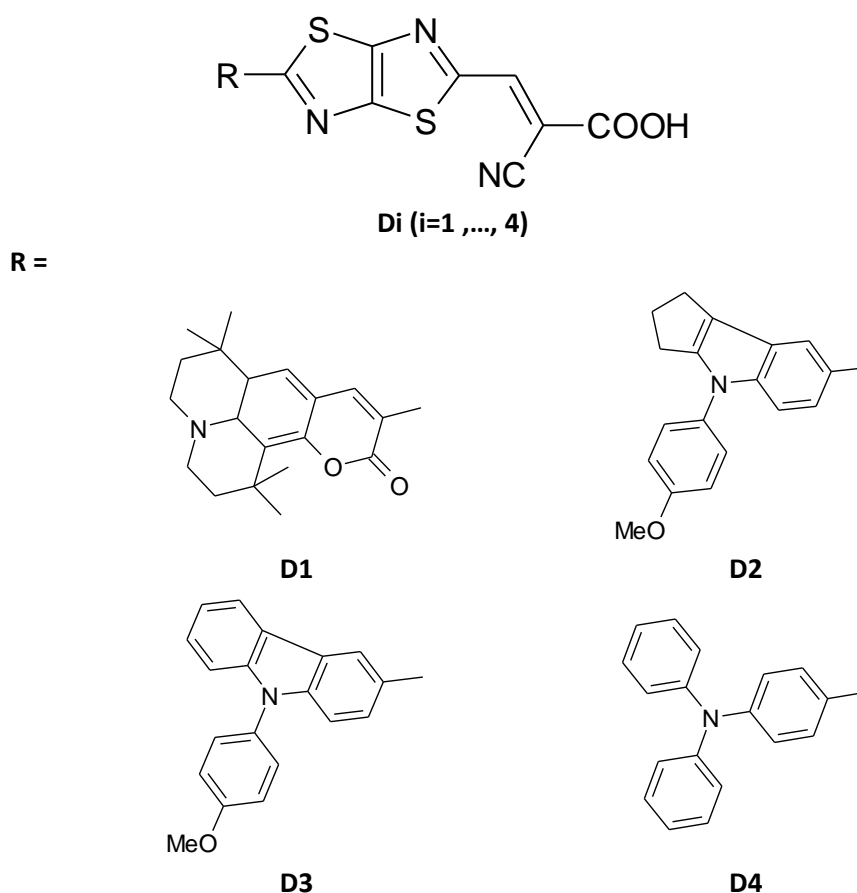


Figure IV.1: Structure moléculaire des colorants étudiés.

2. Méthodologie

2.1 Contexte théorique

Comme mentionné en détail dans le contexte théorique du chapitre précédent, nous rappelons dans cette section les expressions des paramètres suivants :

- L'efficacité de conversion énergétique (η) des DSSC est déterminée par [35]:

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{inc.}} \quad \begin{array}{l} FF : \text{facteur de forme} \\ P_{inc.} : \text{puissance lumineuse incidente} \\ J_{sc} : \text{densité du courant de court circuit} \\ V_{oc} : \text{tension en circuit ouvert} \end{array} \quad (1)$$

- La tension en circuit ouvert V_{oc} est un paramètre cinétique dont la valeur peut être déterminée par :

$$V_{oc} = \frac{E_{CB}}{q} + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{n_c}{N_{CB}}\right) - \frac{E_{redox}}{q} \quad (2a)$$

où E_{CB} est l'énergie de la bande de conduction du semi-conducteur (SC), q est la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, n_c le nombre d'électrons dans la BC du SC, N_{CB} la densité effective d'état de la bande de conduction et E_{redox} est le potentiel d'oxydation de l'électrolyte. Théoriquement, V_{oc} (exprimé en eV) peut être estimé approximativement par la relation analytique [36] :

$$V_{oc} = E_{LUMO} - E_{CB} \quad (2b)$$

- La densité de courant de court-circuit J_{sc} :

$$J_{sc} = \int_{\lambda} LHE(\lambda) \Phi_{inject} \eta_{collect} d\lambda \quad \begin{array}{l} LHE(\lambda) : \text{efficacité de collecte de la lumière} \\ \Phi_{inject} : \text{efficacité d'injection d'électron} \\ \eta_{collect} : \text{efficacité de collecte de charges.} \end{array} \quad (3)$$

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad f : \text{force d'oscillateur} \quad (4)$$

Φ_{inject} est lié à l'énergie libre d'injection ΔG^{inject} qui est évaluée par [37] :

$$\Delta G^{inject} = E^{dye*} - E_{CB} \quad \begin{array}{l} E^{dye*} : \text{énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état excité} \\ E_{CB} : \text{énergie de la bande de conduction du semi-conducteur} \end{array} \quad (5)$$

Dans ce travail, nous utilisons $E_{CB} = -4.0$ eV pour TiO_2 [38], qui est largement utilisé [37-42], et E^{dye*} peut être estimé [39-42] par :

$$E^{dye*} = E^{dye} - E_{00} \quad \begin{array}{l} E^{dye} : \text{énergie potentielle d'oxydation à l'état fondamental} \\ E_{00} : \text{énergie de transition électronique verticale} \end{array} \quad (6)$$

L'énergie de réorganisation totale (λ_{total}) est déterminée à partir de l'expression de celle de réorganisation interne [43] :

$$\lambda_i = [E_0^\pm - E_\pm^\pm] + [E_\pm^0 - E_0] = \lambda_h + \lambda_e \quad (7)$$

où E_0^\pm est l'énergie du cation/anion calculée avec la structure optimisée de la molécule neutre, E_\pm^\pm est l'énergie du cation/anion calculée avec la structure optimisée du cation/anion respectivement, E_\pm^0 est l'énergie de la molécule neutre calculée avec l'état cationique/anionique, E_0 est l'énergie de la molécule neutre dans son état fondamental, λ_h est l'énergie de réorganisation du trou et λ_e est celle de l'électron.

2.2 Méthodes de calcul

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée avec la fonctionnelle hybride B3LYP [45-47] et l'ensemble des bases 6-31 G(d, p) pour déterminer la géométrie optimisée de l'état fondamental des colorants en phase gazeuse. Aucun des calculs de fréquence n'a généré de valeurs imaginaires, indiquant que les géométries optimisées sont de véritables minimums d'énergie. Les populations électroniques des orbitales frontières HOMO et LUMO ont été déduites afin de visualiser leur distribution le long de ces orbitales moléculaires. Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussien 09 [44] alors que les populations des orbitales naturelles (NBO) [48] ont été calculées en utilisant le programme NBO 3.1 intégré dans le code Gaussien 09.

Les spectres d'absorption ont été simulés en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) et en tenant compte de l'effet du solvant en utilisant le modèle du continuum polarisable avec le formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM) [50-51]. Ces calculs ont été effectués à partir des géométries optimisées à l'état fondamental. Reginato et al. [9] ont montré que, pour la famille des colorants organiques à base de thiazolothiazole, la fonctionnelle d'atténuation du Coulomb CAM-B3LYP est la plus adéquate [49] pour déterminer les énergies d'excitation d'une façon précise, avec une erreur seulement de 0.1 eV par comparaison aux données expérimentales. Par conséquent, dans ce travail l'énergie d'excitation verticale et les spectres d'absorption électronique ont été recherchés à l'aide de la méthode TD-CAM-B3LYP en utilisant le chloroforme (CHCl_3)

comme solvant. Les états cationique et anionique des colorants ont été optimisés au niveau B3LYP/6-31G+(d,p) pour calculer les énergies totales de réorganisation (λ_{total}).

3. Résultats et discussion

3.1 Géométries des structures optimisées et design moléculaire

Les structures optimisées des colorants D1-D4 dans leur état fondamental, à l'état gazeux, obtenues au niveau B3LYP/6-31G (d, p) sont illustrées sur la Figure IV.2. Afin d'établir la relation entre la structure moléculaire et le transfert de charges, les distances de liaison et les angles dièdres pertinents des structures optimisées des colorants étudiés à l'état fondamental (S_0) et à l'état excité (S_1) sont regroupés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1: Paramètres géométriques pertinents des colorants D1-D4, calculés dans les deux états S_0 et S_1

colorant	S_0				S_1			
	L_{B1}	L_{B2}	Φ_1	Φ_2	L_{B1}	L_{B2}	Φ_1	Φ_2
D1	1.432	1.454	0.5	23.9	1.422	1.439	0.4	0.9
D2	1.431	1.457	0.1	0.7	1.421	1.445	0.0	0.3
D3	1.431	1.456	0.1	0.1	1.421	1.445	0.1	0.1
D4	1.429	1.452	0.1	2.4	1.419	1.439	0.0	0.6

D'un point de vue structural, il est bien connu que dans l'architecture D- π -A, le π -espaceur est utilisé comme un pont de transfert de charge intramoléculaire (TCI) entre le donneur D et l'accepteur A. Par conséquent, les liaisons entre A et π -espaceur (L_{B1}) et entre D et π -espaceur (L_{B2}) traduisent bien l'interaction entre eux. En effet, une plus courte distance de liaison L_{B1} / L_{B2} favorise un bon transfert de charges intramoléculaire. Dans ce travail, les distances de liaison L_{B1} et L_{B2} calculées à l'état fondamental des colorants étudiés se situent entre 1.429-1.457 Å, montrant ainsi le caractère double liaison C=C qui favorise un bon TCI. A l'état fondamental S_0 , les groupements π -espaceur et accepteur sont parfaitement conjugués comme le révèle la co-planarité entre le thiazolothiazole et l'acide cyanoacrylique, quantifiée par l'angle dièdre Φ_1 . Nous pensons que cette structure moléculaire coplanaire devrait améliorer le transfert d'électrons du donneur à l'accepteur via l'espaceur thiazolothiazole pour ces colorants lors de la photoexcitation. Par ailleurs, l'angle dièdre Φ_2 (entre le groupement donneur et le π -espaceur) pour D1 est de 23.9°, ce qui indique un effet de conjugaison plus faible par rapport aux autres colorants où la coplanarité peut être observée, mais cette géométrie de D1 pourrait éviter le phénomène d'agrégation π - π de façon efficace.

En outre, l'angle de torsion Φ_3 (Figure IV.2) est trouvé de l'ordre de 56.3° , 62.4° et 29.1° respectivement pour D2, D3 et D4 à cause des répulsions stériques, ce qui permettrait d'éviter d'une façon efficace le processus d'agrégation intermoléculaire π - π . De cette analyse, nous pouvons avancer que le transfert de charges sera plus rapide du donneur vers l'accepteur dans D2, D3 et D4 plutôt que dans D1.

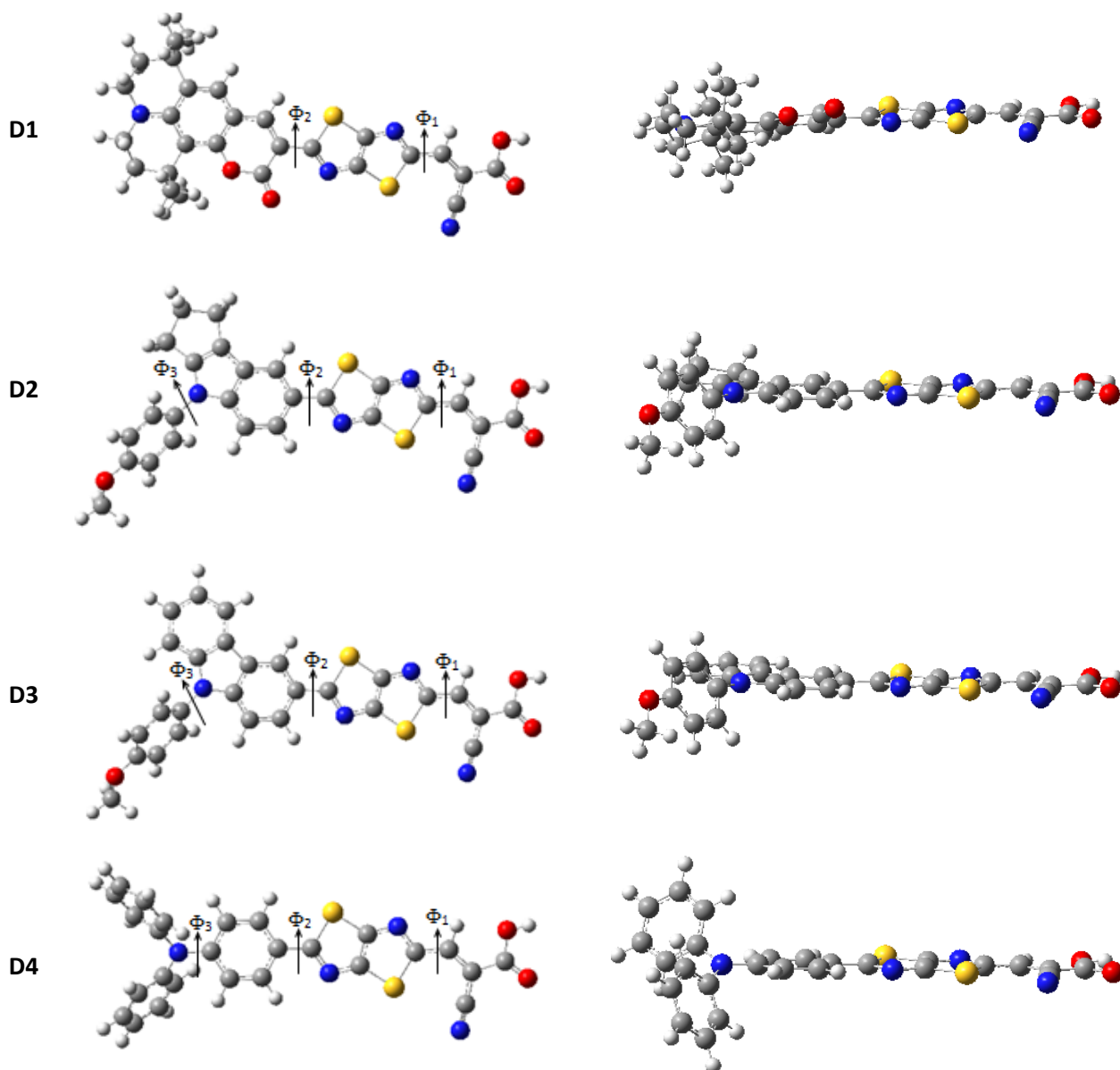


Figure IV.2 : Structures optimisées des molécules étudiées (D1, D2, D3 et D4) dans leur état fondamental, calculées au niveau B3LYP/6-31G (d, p).

Les paramètres géométriques des structures optimisées des colorants à l'état excité S_1 sont rassemblés dans le Tableau IV.1. Ces paramètres diffèrent peu des paramètres géométriques de l'état fondamental. La seule variation significative vient de l'angle Φ_2 entre les groupements π -espaceur et accepteur. Celui-ci diminue lorsque la molécule se trouve à l'état excité particulièrement pour D1, révélant une meilleure conjugaison entre le thiazolothiazole et le cyanoacrylique. Cette variation doit probablement améliorer davantage le transfert de charge dans ces colorants.

Au-delà de ces changements d'angle dièdre, les distances de liaisons sont peu affectées par le peuplement d'une orbitale π^* . Nous notons une faible diminution de 0.01 Å entre S_0 et S_1 en accord avec le caractère liant/antiliant de la LUMO pour ces liaisons.

3.2. Structure électronique

Dans les DSSC, l'une des caractéristiques les plus importantes des sensibilisateurs organiques sans métal de structure D- π -A est le transfert de charges intramoléculaire (TCI) du donneur au groupement accepteur/ancrage. L'analyse des surfaces d'iso-densités des orbitales moléculaires frontières des colorants organiques fournit une indication qualitative raisonnable sur le comportement du TCI.

Les HOMO et LUMO des quatre colorants étudiés ont respectivement un caractère π et π^* faisant de la transition HOMO-LUMO une transition $\pi - \pi^*$. Il apparaît clairement que la première transition électronique de ces molécules a un fort caractère à transfert de charge, qualitativement visualisé à partir des orbitales frontières (Figure IV.3). L'analyse des orbitales frontières permet de retrouver le comportement donneur de la coumarine, l'indoline, le carbazole et la triphénylamine (HOMO localisées sur ce groupement et sur le thiazolothiazole) et accepteur de l'acide cyanoacrylique (LUMO localisées sur ce substituant et sur le thiazolothiazole), ce qui indique qu'il y a une bonne séparation de charge entre HOMO et LUMO. Par conséquent, nous pourrions nous attendre à ce qu'il y ait un transfert de charges intramoléculaire lorsque la transition se produit, ce qui est en faveur d'une bonne injection d'électrons. Les orbitales atomiques du groupement d'ancrage (-COOH) de tous les colorants a une contribution considérable aux orbitales moléculaires LUMO, nous sommes donc en droit de penser que le couplage électronique entre les molécules étudiées et la surface de l'oxyde TiO_2 sera très bon induisant une bonne cinétique d'injection électronique et un photocourant important.

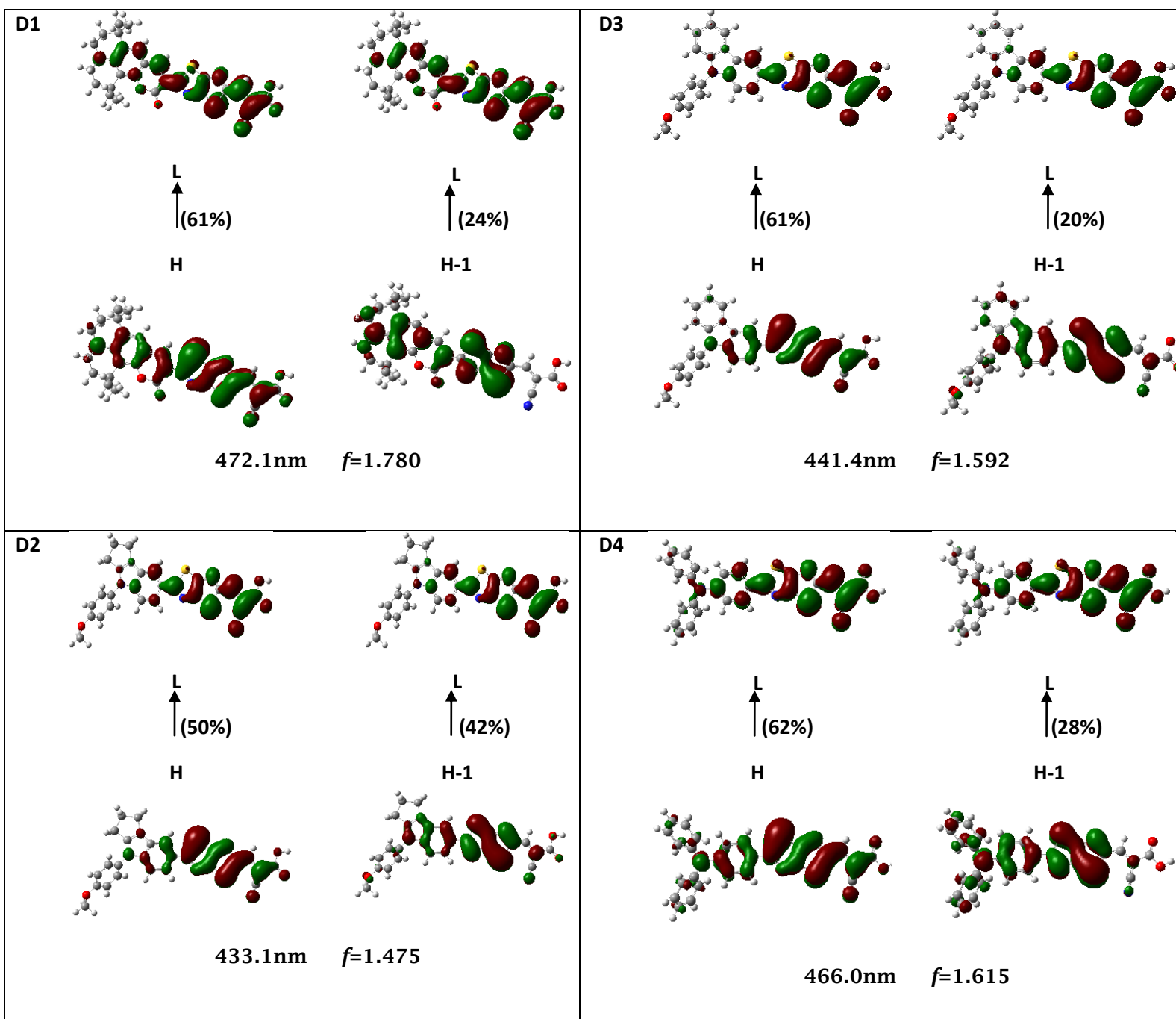


Figure IV.3: Densités électroniques des orbitales moléculaires frontières des colorants étudiés (H=HOMO, L= LUMO, H-1=HOMO-1).

Dans les DSSC, la recherche de nouveaux matériaux organiques qui sont aptes à collecter les photons à des longueurs d'onde plus déplacées vers le rouge est devenue une priorité. Pour cela, la réduction de la bande interdite (E_g) est une approche intéressante pour améliorer l'absorption de la lumière, ce qui conduit à des courants élevés et par conséquent une efficacité de conversion de puissance élevée. Dans cette optique, nous avons choisis la coumarine, l'indoline, le carbazole et la triphénylamine qui ont été utilisés dans plusieurs études comme des chromophores à faible bande interdite importants. Rappelons que la bande interdite des composés conjugués est généralement estimée comme étant la différence entre les niveaux énergétiques de la HOMO et de la LUMO des molécules dans leur état fondamental. En vue d'étudier l'effet de substitution du groupement donneur sur les propriétés électroniques, les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) et l'écart d'énergie (E_g) de ces colorants sont recherchées (Figure IV.4).

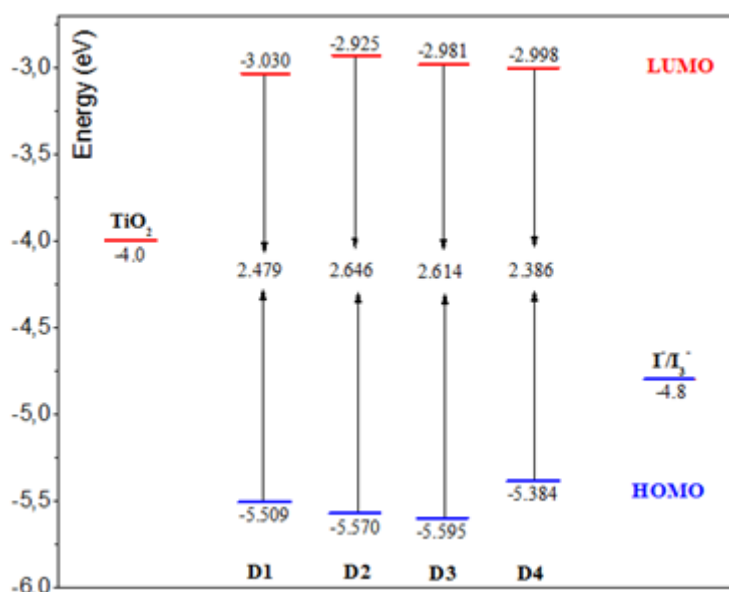


Figure IV.4: Diagramme énergétique des orbitales frontières, HOMO et LUMO des colorants étudiés, de la BC de TiO₂ et de l'HOMO de l'électrolyte (I/I₃⁺).

D'un point de vue énergétique, le niveau de la LUMO est pratiquement identique pour les quatre composés du fait que nous avons employé le même groupement accepteur (l'acide 2-cyanoacrylique). Par contre, le niveau de la HOMO varie significativement d'un colorant à l'autre. Il croit dans l'ordre suivant D3<D2<D1<D4 selon la capacité de donation du groupement donneur. La valeur plus élevée de l'énergie de la HOMO du D4 par rapport aux

trois autres molécules montre que le groupement triphénylamine est le meilleur donneur d'électrons que les groupements coumarine, indoline, et carbazole. La conséquence directe de la variation des niveaux des orbitales frontières est l'évolution du gap. Celui-ci décroît en fonction de l'augmentation de la capacité donatrice d'électrons du groupement donneur (D2>D1>D3>D4). Les valeurs des écarts énergétiques E_g sont comprises entre 2.39 et 2.65 eV, nous pouvons suggérer que tous ces colorants sont des candidats potentiels pour applications en DSSC.

En outre, les niveaux des HOMO et LUMO peuvent être directement comparés aux niveaux HOMO de l'électrolyte I^-/I_3^- (-4.8 eV) [52] et de la bande de conduction (BC) calculé pour une surface de TiO_2 (-4.0 eV) [38], respectivement. Cette comparaison est réalisée sur la Figure IV.4. Les HOMO se situent toutes au-dessus de celle du couple redox et les LUMO sont toutes au-dessus de la BC du semi-conducteur. Par conséquent, ces colorants sont supposés injecter très facilement depuis l'état excité S_1 vers la bande de conduction de TiO_2 et régénérer à partir de l'électrolyte.

3.3. Analyse NBO

D'un point de vue théorique, les transitions à transfert de charge ont fait l'objet de nombreux travaux [31,53-56]. L'une des problèmes récurrents est la quantification théorique de ce transfert de charge et de sa portée. En effet, les calculs DFT et TD-DFT permettent de visualiser qualitativement le transfert de charge à partir du tracé des orbitales moléculaires impliquées dans cette transition ou, plus rigoureusement, de la variation de la densité électronique entre l'état excité et l'état fondamental. Dans le but d'approcher cette quantification du transfert de charge dans les colorants (de type D- π -A) étudiés entre le donneur et l'accepteur, nous avons procédé à la détermination de la distribution de charges par l'analyse de population des orbitales naturelles NBO (*Natural Bond Orbital*) effectuée à partir de la structure optimisée de l'état fondamental (S_0) obtenue au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d, p). Les populations de charges calculées par NBO sur les groupements donneur, π -espaceur et accepteur de chaque colorant sont rassemblées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2: Analyse NBO des charges atomiques

Colorant	Donneur	π-espaceur	Accepteur
D1	0.176	-0.078	-0.098
D2	0.225	-0.117	-0.108
D3	0.219	-0.115	-0.104
D4	0.223	-0.117	-0.106

Par comparaison des résultats obtenus pour les colorants D1, D2, D3 et D4, les charges atomiques NBO sur le groupement donneur d'électrons correspondant (coumarine, indoline, carbazole, triphénylamine) sont 0,176, 0,225, 0,219 et 0,223 respectivement. On remarque que l'indoline du colorant D2 montre une forte capacité de donation d'électrons reflétant ainsi un bon transfert de charges par rapport aux autres groupements donneurs. En outre, les valeurs positives des charges atomiques des groupements donneurs laissent supposer qu'ils sont tous capables de donner des électrons. Tandis que les charges négatives trouvées sur les groupements π -espaceur (thiazolothiazole) et sur l'accepteur montrent leur forte capacité à attirer les électrons. Cependant, lors de la photoexcitation, les électrons du groupement donneur sont transférés au groupement accepteur à travers le thiazolothiazole permettant ainsi une bonne séparation de charge dans les colorants. Par conséquent, une fois le colorant est adsorbé sur la surface du semi-conducteur métallique TiO₂, les électrons transférés entre les groupements donneur et accepteur/ancrage, pourraient être injectés avec succès dans la bande de conduction de TiO₂.

3.4. Propriétés optiques

A partir des structures optimisées à l'état fondamental obtenues au niveau B3LYP/6-31G(d,p) des différents composés étudiés, nous avons simulé les spectres UV-Vis en nous basant sur des calculs TDDFT utilisant la fonctionnelle d'atténuation du Coulomb CAM-B3LYP et la base d'orbitale 6-31 G(d, p). L'effet du solvant est pris en compte par le modèle du continuum polarisable dans son formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM). Les énergies d'excitation des six premières transitions électroniques verticales singulet-singulet, les longueurs d'onde d'absorption maximale correspondantes, les forces d'oscillateur de tous les colorants, en présence du solvant (chloroforme), sont regroupés dans le Tableau IV.3. Les spectres d'absorption simulés obtenus au niveau IEF-PCM/TD-CAM-B3LYP/6-31G(d, p) pour les composés étudiés sont présentés sur la Figure IV.5.

Tableau IV.3: Longueur d'onde calculée (λ_{\max}), énergies d'excitation (E) et forces d'oscillateur (f) pour tous les colorants en solution dans le chloroforme.

Colorant	E (eV)	λ_{\max} (nm)	F	Composition	
D1	2.63	472.1	1.780	H-0 \rightarrow L+0(+61%)	H-1 \rightarrow L+0(24%)
	3.56	348.7	0.055	H-0 \rightarrow L+1(+51%)	H-1 \rightarrow L+0(+42%)
	3.89	318.6	0.114	H-1 \rightarrow L+0(+45%)	H+1 \rightarrow L+0(36%)
	4.02	308.4	0.032	H-2 \rightarrow L+0(+51%)	H-2 \rightarrow L+0(+40%)
	4.30	288.1	0.016	H-3 \rightarrow L+0(+33%)	H-4 \rightarrow L+0(+32%)
				H-6 \rightarrow L+0(+34%)	
	4.35	285.1	0.149	H-3 \rightarrow L+0(+59%)	H-4 \rightarrow L+0(24%)
D2	2.86	433.1	1.475	H-0 \rightarrow L+0(+50%)	H-1 \rightarrow L+0(+42%)
	3.32	373.6	0.044	H-0 \rightarrow L+0(+42%)	H-1 \rightarrow L+0(50%)
	4.13	300.2	0.023	H-3 \rightarrow L+0(+40%)	H-2 \rightarrow L+0(+37%)
	4.39	282.2	0.156	H-5 \rightarrow L+0(+63%)	H-2 \rightarrow L+0(19%)
	4.43	279.7	0.002	H-7 \rightarrow L+0(+62%)	H-9 \rightarrow L+0(22%)
	4.45	278.4	0.035	H-0 \rightarrow L+1(+48%)	H-2 \rightarrow L+0(27%)
			H-1 \rightarrow L+1(+20%)		
D3	2.81	441.4	1.592	H-0 \rightarrow L+0(+61%)	H-1 \rightarrow L+0(+20%)
	3.80	326.6	0.011	H-1 \rightarrow L+0(+59%)	H-0 \rightarrow L+0(22%)
	3.98	311.2	0.001	H-2 \rightarrow L+0(+43%)	H-3 \rightarrow L+0(+31%)
				H-0 \rightarrow L+1(+23%)	
	4.34	285.6	0.127	H-6 \rightarrow L+0(+52%)	H-0 \rightarrow L+2(+40%)
	4.39	282.2	0.127	H-0 \rightarrow L+1(+55%)	H-2 \rightarrow L+0(23%)
4.43	279.7	0.002	H-8 \rightarrow L+0(+62%)	H-11 \rightarrow L+0(22%)	
D4	2.66	466.0	1.615	H-0 \rightarrow L+0(+62%)	H-1 \rightarrow L+0(+28%)
	3.70	334.9	0.020	H-1 \rightarrow L+0(+58%)	H-0 \rightarrow L+1(25%)
	4.12	301.0	0.229	H-0 \rightarrow L+1(+59%)	H-1 \rightarrow L+0(25%)
	4.34	285.8	0.096	H-7 \rightarrow L+0(+46%)	H-5 \rightarrow L+0(42%)
	4.42	280.3	0.007	H-8 \rightarrow L+0(+61%)	H-11 \rightarrow L+0(21%)
	4.43	279.9	0.037	H-0 \rightarrow L+2(+51%)	H-8 \rightarrow L+0(+26%)

De la Figure IV.5, il apparaît clairement que tous les spectres ont une allure similaire pour tous les colorants étudiés et sont caractérisés par une première transition très intense à basse énergie (433 à 472 nm). C'est cette transition qui interviendra dans le phénomène de photoconversion de la lumière dans les DSSC. Il s'agit d'une transition de type $\pi - \pi^*$ possédant un caractère HOMO–LUMO prépondérant avec une faible contribution HOMO-1–LUMO (Figure IV.3). La variation de la position de cette transition entre les différentes molécules suit celle du gap orbitalaire confirmant ainsi le caractère pratiquement mono-électronique de cette transition. En revanche, les premières énergies d'excitation verticales (ΔE) des colorants sont classées par ordre décroissant : D2>D3>D4>D1 montrant qu'il y a un décalage du spectre d'absorption vers le rouge (bathochromique) en passant de D2 à D1. Cependant, le colorant D1 doit donc générer un photocourant plus intense que les autres colorants.

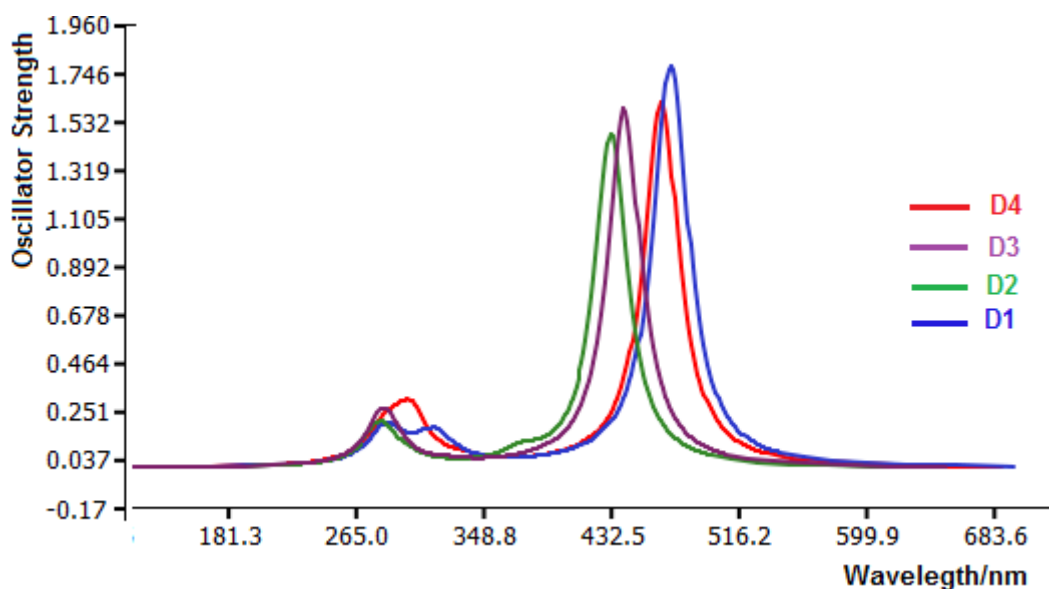


Figure IV.5: Spectres d'absorption simulés des colorants dans le chloroforme.

3.5. Propriétés photovoltaïques

Dans le présent travail, nous avons examiné l'efficacité des colorants étudiés en procédant au calcul des paramètres principaux contrôlant la densité du courant à circuit ouvert (J_{sc}) aux niveaux B3LYP/6-31G(d, p) et TD-CAM-B3LYP/6-31G(d, p). Les expressions de ces paramètres sont données dans le contexte théorique (cf. §2). Dans le Tableau IV.4, nous avons regroupé les résultats obtenus concernant l'énergie libre d'injection (ΔG^{inject}), et l'énergie de réorganisation interne (λ_{total}). Quant à l'efficacité de collecte de la lumière (LHE), elle a été déduite de la force d'oscillateur correspondante à la longueur d'onde d'absorption maximale.

Tableau IV.4: Paramètres électrochimiques (en eV) estimés pour tous les colorants.

Colorant	E^{dye}	E^{dye*}	ΔG^{inject}	LHE	λ_h	λ_e	λ_{total}
D1	5.51	2.88	-1.12	0.98	0.23	0.39	0.62
D2	5.57	2.71	-1.29	0.97	0.20	0.35	0.55
D3	5.60	2.79	-1.22	0.97	0.19	0.34	0.53
D4	5.38	2.72	-1.28	0.98	0.12	0.45	0.57

Le premier facteur lié à l'efficacité de conversion de DSSC est le pouvoir des colorants à capter la lumière incidente. Ainsi, la valeur de l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) doit être aussi élevée que possible pour maximiser la réponse photocourant. Dans ce contexte, nous avons simulé les spectres d'absorption UV/Vis des quatre colorants étudiés (Figure IV.5), desquels nous avons déduit une légère variation des valeurs des forces d'oscillateur suite à la substitution du groupement donneur. D'après le Tableau IV.4, Les valeurs de LHE trouvées pour tous les colorants se situent dans un intervalle très étroit ([0.97-0.98]). Cela signifie que tous les sensibilisateurs étudiés dans ce travail donnent une réponse photocourant similaire. Un autre paramètre qui permet d'améliorer J_{sc} est l'énergie libre d'injection ΔG^{inject} qui est déterminée de l'équation 5 (cf. §2). Selon le théorème de Koopmans, l'énergie potentielle d'oxydation de l'état fondamental (E^{dye}) est liée à l'énergie du potentiel d'ionisation et peut être estimée comme la valeur négative de l'énergie de l'HOMO ($-E_{HOMO}$) [57] ; quant à l'énergie

E^{dye^*} , elle est calculée à partir de l'équation 6 (*cf.* §2). Les valeurs calculées de ΔG^{inject} , de l'énergie potentielle d'oxydation de l'état fondamental E^{dye} et de l'état excité E^{dye^*} pour tous les colorants étudiés sont reportées dans le Tableau IV.4. A partir des résultats trouvés, nous pouvons remarquer que E^{dye^*} croît dans l'ordre suivant : D1<D3<D4<D2, montrant ainsi que D2 est l'espèce oxydante la plus donneuse d'électrons.

En outre, toutes les valeurs de ΔG^{inject} estimées sont trouvées négatives pour tous les sensibilisateurs, donc le processus d'injection d'électrons des colorants à la surface du semi-conducteur TiO_2 est spontané. D'après le Tableau IV.4, les valeurs de ΔG^{inject} calculées décroissent dans l'ordre suivant : D2>D4>D3>D1 indiquant ainsi que D2 avec la plus grande valeur de ΔG^{inject} est le colorant le plus apte à injecter efficacement des électrons dans la bande de conduction de TiO_2 .

Outre LHE et ΔG^{inject} , l'énergie totale de réorganisation pourrait également affecter la cinétique d'injection d'électrons. Ainsi, λ_{total} calculé est également un paramètre important pour décrire la relation entre la structure électronique et la densité du courant J_{sc} . Comme mentionné à la section 2.1, une faible valeur de λ_{total} , somme des énergies de réorganisation du trou (λ_{h}) et d'électron (λ_{e}), pourrait améliorer J_{sc} . Dans le cadre d'un modèle mono-électronique, cette tendance générale suggère que l'énergie de la relaxation intramoléculaire doit être plus petite pour les systèmes possédant une large délocalisation de l'orbitale HOMO.

Afin de réaliser les calculs pour déterminer les différentes valeurs de λ_{total} , plusieurs paramètres sont pris en compte tels que la géométrie optimisée de la molécule neutre et celle du cation (ou de l'anion). Les paramètres géométriques pertinents des espèces neutres, cationiques et anioniques sont consignés dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5: Paramètres géométriques pertinents des colorants D1-D4 neutres et chargés calculés dans leurs structures optimisées

colorant	Cation				Neutre				Anion			
	L_{B1}	L_{B2}	Φ_1	Φ_2	L_{B1}	L_{B2}	Φ_1	Φ_2	L_{B1}	L_{B2}	Φ_1	Φ_2
D1	1.437	1.432	0.0	1.1	1.432	1.454	0.5	23.9	1.400	1.433	0.1	0.5
D2	1.438	1.450	0.0	0.1	1.431	1.457	0.1	0.7	1.394	1.452	0.1	0.1
D3	1.437	1.440	0.1	0.6	1.431	1.456	0.1	0.1	1.394	1.450	0.1	0.3
D4	1.436	1.442	0.0	1.3	1.429	1.452	0.1	2.4	1.393	1.444	0.0	0.5

Il est important de signaler que, comparé aux molécules neutres, les paramètres géométriques pour les systèmes cationiques et anioniques sont légèrement réduits à l'exception toutefois de l'angle dièdre Φ_2 (entre D et thiazolothiazole) où cette diminution est plus marquée pour D1 (23°) ; ce qui induit une augmentation de son énergie totale de réorganisation.

A partir du Tableau IV.4, λ_{total} calculé des colorants croit dans l'ordre : D3<D2<D4<D4<D1 confirmant les résultats tirés de l'analyse des paramètres géométriques des molécules chargées, particulièrement D1 possède la plus grande valeur de λ_{total} en comparaison avec les autres colorants.

Finalement, en combinant la discussion des différents paramètres affectant J_{sc} à savoir l'énergie libre d'injection, l'efficacité de collecte de la lumière et l'énergie de réorganisation totale des colorants organiques étudiés, nous pourrions prédire que le colorant D2 présente un J_{sc} favorable que les autres colorants.

4. Conclusions

Dans ce travail, nous avons présenté une étude DFT et TD-DFT de quatre nouveaux colorants de la famille de thiazolothiazole avec des chromophores connus pour donner de bons rendements de photoconversion dans les DSSC. L'objectif étant de vérifier s'il est possible de déterminer des propriétés intrinsèques au colorant, par des calculs dans son état isolé, qui permettent de justifier sa capacité à générer un photocourant ou non dans une DSSC. Les propriétés estimées du colorant isolé que nous avons déterminées comme étant pertinentes dans le processus de photoconversion de la lumière sont les suivantes :

- Localisation de la HOMO et de la LUMO respectivement sur le groupement donneur et accepteur du colorant.
- Positionnement du groupement d'ancrage sur la partie acceptrice.
- Positionnement énergétique de la HOMO au-dessous de celle du couple redox et de la LUMO au-dessus de la BC du semiconducteur.
- Bon recouvrement entre le spectre d'absorption simulé et le spectre solaire.
- Fort transfert de charge de la transition impliquée dans le processus de photoconversion. Ce transfert de charge a été évalué qualitativement en se basant sur l'analyse de la densité électronique des états fondamental et excité, et quantitativement par l'analyse NBO.
- Principaux facteurs influençant la densité du courant de court-circuit (J_{sc}) sont l'énergie libre d'injection (ΔG^{inject}) l'énergie de réorganisation totalee (λ_{total}) et l'efficacité de collecte de la lumière (LHE).

La détermination de ces propriétés de cette nouvelle famille de molécules dérivées de thiazolothiazole à l'état isolé nous a permis de sélectionner les meilleurs candidats pour une utilisation en photovoltaïque hybride (DSSC). Cependant, certains de ces paramètres sont susceptibles d'être affectés par la surface de l'oxyde, une fois la molécule adsorbée. Néanmoins, cette approche moléculaire semble être une bonne base pour présélectionner des colorants potentiellement intéressants dans un ensemble de molécules plus large.

Nous avons aussi relevé les limites inhérentes à l'étude uniquement de la molécule isolée. Tous les phénomènes faisant intervenir l'interface colorant/oxyde (tels que l'injection ou la recapture) et l'interaction colorant/électrolyte (tel que la régénération) ne peuvent être estimé que grossièrement. Afin de mieux étudier ces colorants, il est nécessaire de prendre explicitement en compte la surface et l'électrolyte dans les calculs, objet du prochain chapitre.

Références

- [1] A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 124 (2014) 646.
- [2] a) S. Ando, J. Nishida, Y. Inohue, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Mater Chem.* 14 (2004) 1787; b) Idem. *Synth. Met.* 156 (2006) 327.
- [3] S. Subramaniyan, H. Xin, F.S. Kim, S. Shoaee, J.R. Durrant, S.A. Jenekhe, *Adv. Energy Mater* 1 (2011) 854.
- [4] S. Van Mierloo, A. Hadipour, M.J. Spijkman, N. Van den Brande, B. Ruttens, J. Kesters et al., *Chem. Mater* 24 (2012) 587.
- [5] C. Hu, Z. Wu, K. Cao, B. Sun, Q. Zhang, *Polymer* 54 (2013) 1098.
- [6] P. Dutta, H. Park, W.H. Lee, I.N. Kang, S.H. Lee, *Org. Electron.* 13 (2012) 3183.
- [7] P. Cheng, Q. Shi, Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Org. Electron.* 14 (2013) 599.
- [8] A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Hamidi et al., *Res. Chem. Interm.* 39 (2013) 2679.
- [9] A. Dessì, G.B. Consiglio, M. Calamante, G. Reginato, A. Mordini, M. Peruzzini et al., *Eur. J. Org. Chem.* (2013) 1916.
- [10] L. Etgar, J. Park, C. Barolo, V. Lesnyak, S.K. Panda, P. Quagliotto, S.G. Hickey, M.K. Nazeeruddin, A. Eychmuller, G. Viscardi, M. Gratzel, *RSC Adv.* 2 (2012) 2748.
- [11] K. Funabiki, H. Mase, Y. Saito, A. Otsuka, A. Hibino, N. Tanaka, H. Miura, Y. Himori, T. Yoshida, Y. Kubota, M. Matsui, *Org. Lett.* 14 (2012) 1246.
- [12] S.Z. Wang, Y. Cui, K. Hara, Y. Dan-Oh, C. Kasada, A. Shinpo, *Adv. Mater* 19 (2007) 1138.
- [13] B.M. Wong, J.G. Codaro, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 214703.
- [14] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12218.
- [15] W. Wu, J. Yang, J. Hua, J. Tang, L. Zhang, Y. Long, H. Tian, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 1772.
- [16] M. Marszalek, S. Nagane, A. Ichake, R. Humphry-Baker, V. Paul, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 889.
- [17] M.-H. Tsao, T.-Y. Wu, H.-P. Wang, I.W. Sun, S.-G. Su, Y.-C. Lin, C.-W. Chang, *Mater. Lett.* 65 (2011) 583.
- [18] Z. Wan, C. Jia, J. Zhang, Y. Duan, Y. Lin, Y. Shi, *J. Power Sources* 199 (2012) 426.

- [19] J. Chunyang, W. Zhongquan, Z. Jiaqiang, L. Zi, Y. Xiaojun, S. Yu, *Spectrochim Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 86 (2012) 387.
- [20] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11023.
- [21] W.D. Zeng, Y.M. Cao, Y. Bai, Y.H. Wang, Y.S. Shi, P. Wang, *Chem. Mater* 22 (2010) 1915.
- [22] G. Li, Y. Zhou, X. Cao, P. Bao, K. Jiang, Y. Lin, *Chem. Commun.* 16 (2009) 2201.
- [23] D.P. Hagberg, J.H. Yum, H.J. Lee, F.D. Angelis, T. Marinado, K.M. Karlsson. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6259.
- [24] S. Ferrere A. Zaban, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4490.
- [25] S. Ferrere, B. Gregg, *New J. Chem.* 26 (2002) 1155.
- [26] M. Bourass, A. Touimi Benjelloun, M. Hamidi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira et al., *J. Saud. Chem. Soc.* 20 (2016) S415.
- [27] K. Hara, Z.-S. Wang, Y. Cui, A. Furube, N. Koumura, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1109.
- [28] C. Chen, J.-Y. Liao, Z. Chi, B. Xu, X. Zhang, D.-B. Kuang, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8994.
- [29] H. Lai, J. Hong, P. Liu, C. Yuan, Y. Li, Q. Fang, *RSC Adv.* 2 (2012) 2427.
- [30] Y. Hao, X. Yang, J. Cong, A. Hagfeldt, L. Sun, *Tetrahedron* 68 (2012) 552.
- [31] D. Jacquemin, E.A. Perpète, I. Ciofini, C. Adamo, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 326.
- [32] D. Jacquemin, E.A. Perpète, G. Scalmani, M.J. Frisch, I. Ciofini, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* 448 (2007) 3.
- [33] D. Jacquemin, E. a Perpète, G.E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Theor. Comput.* 4 (2008) 123.
- [34] I. Ciofini, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 5549.
- [35] M.R. Narayan, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 208.
- [36] W. Sang-aaron, S. Saekow, V. Amornkitbamrung, *J. Photochem. Photobiol. A* 236 (2012) 35.
- [37] Z.L. Zhang, L.Y. Zou, A.M. Ren, Y.F. Liu, J.K. Feng, C.C. Sun, *Dyes Pigm.* 96 (2013) 349.
- [38] J.B. Asbury, Y.Q. Wang, E. Hao, H. Ghosh, T. Lian, *Res. Chem. Intermed.* 27 (2001) 393.
- [39] J. Preat, D. Jacquemin, C. Michaux, E.A. Perpète, *Chem. Phys.* 376 (2010) 56.

- [40] J. Zhang, H.B. Li, S.L. Sun, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su, *J. Mater Chem.* 22 (2012) 568.
- [41] J. Zhang, Y.H. Kan, H.B. Li, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su, *Dyes Pigm.* 95 (2012) 313.
- [42] W.L. Ding, D.M. Wang, Z.Y. Geng, X.L. Zhao, W.B. Xu, *Dyes Pigm.* 98 (2013) 125.
- [43] M.P. Balanay, D.H. Kim, *J. Mol. Struct. Theochem* 910 (2009) 20.
- [44] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman et al., *Gaussian 09*, revision A.02. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc; (2009).
- [45] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [46] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [47] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Rev. B* 37 (1988) 785.
- [48] J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980)7211.
- [49] (a) T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51;
(b) Y. Xue, A. Li, Y. Zheng, L. Zhang, X. Gong, Y. Qian et al., *Comput. Theoret. Chem.* 981 (2012) 90;
(c) A.W. Lange, M.A. Rohrdanz, J.M. Herbert, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 6304;
(d) M.A. Rohrdanz, J.M. Herbert, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 34107;
(e) J. Toulouse, F. Colonna, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 14110.
- [50] M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 4708.
- [51] C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000)152.
- [52] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49.
- [53] D. Jacquemin, E.A. Perpète, I. Ciofini, C. Adamo, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 326.
- [54] D. Jacquemin, E.A. Perpète, G. Scalmani, M.J. Frisch, I. Ciofini, C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* 448 (2007) 3.
- [55] D. Jacquemin, E. a Perpète, G.E. Scuseria, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Theor. Comput.* 4 (2008) 123.
- [56] I. Ciofini, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 5549.
- [57] M.P. Balanay, D.H. Kim, *J. Mol. Struct. Theochem*, 910 (2009) 20.

Chapitre V :

**Étude théorique des principaux
facteurs influençant l'efficacité des
sensibilisateurs à base de
thiazolothiazole**

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, les colorants (D1, D2, D3, D4) à l'état isolé sont trouvés de bons candidats pour sensibiliser le TiO_2 en vue d'une application dans une DSSC. En effet, ces colorants possèdent des propriétés très intéressantes justifiant leur capacité à générer un photocourant dans une DSSC. Pour cette raison, nous nous intéressons maintenant à l'adsorption de ces colorants sur la surface d'oxyde TiO_2 . De plus, nous avons étudié leur interaction avec l'électrolyte I^-/I_3^- en vue d'approcher d'avantage les processus mis en jeu dans les dispositifs DSSC.

1. Introduction

L'efficacité de conversion d'une cellule photovoltaïque (η) est principalement déterminée par la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et la tension en circuit ouvert (V_{oc}). Jusqu'à présent, les valeurs atteintes pour ces deux grandeurs (J_{sc} , V_{oc}) pour les DSSC à base de colorants organiques sans métal restent encore inférieures à celles des complexes à base de Ru(II). La raison principale pourrait être attribuée au V_{oc} relativement plus faible des DSSC organiques, résultant d'un taux de recombinaison de charge plus rapide et d'une efficacité d'injection d'électrons plus faible [1]. Pour améliorer encore le V_{oc} des DSSC à base de sensibilisateurs organiques, de grands efforts ont été faits, tels que des modifications de la structure des sensibilisateurs, l'utilisation d'additifs, de co-adsorbants, de nouveaux couples redox et des DSSC en tandem. Les lignes directrices et les stratégies de base pour améliorer V_{oc} ont également été systématiquement discutées dans la revue de Tian [2]. Étant donné le rôle clé du sensibilisateur joué dans la cellule, comme la détermination de l'efficacité de la collecte de la lumière (LHE), les propriétés interfaciales et le processus de transfert de charge, il ne fait aucun doute que la modification opérée sur le sensibilisateur est un moyen efficace d'améliorer V_{oc} de la cellule [2,3]. Cependant, la relation entre la structure des sensibilisateurs et V_{oc} n'est pas encore claire et demeure complexe, bien que de nombreuses études expérimentales et théoriques aient été menées pour résoudre ce problème par la technique des essais et erreurs. Néanmoins, deux facteurs importants liés au sensibilisateur ont été considérés comme exerçant des influences sur le V_{oc} de la cellule: le premier est la dynamique de recombinaison de charge par l'interaction de électrolyte-colorant. Par exemple, la relation entre l'interaction colorant-iode et la tension des cellules ont été étudiées théoriquement par Asaduzzaman et *al.* [4] et expérimentalement par O'Regan et *al.* [5]. Miyashita et *al.* [1] ont également montré expérimentalement que la structure moléculaire du

sensibilisateur et l'électrolyte pouvaient affecter la cinétique d'électro-transfert interfacial dans les DSSC. Le second facteur est le déplacement d'énergie de la bande de conduction du TiO_2 (ΔE_{CB}) lors de l'adsorption du sensibilisateur. Dans le présent travail, nous avons tenu compte de ces deux facteurs, lors du design et de la conception des colorants efficaces, en modélisant l'interaction interfaciale colorant/ TiO_2 /électrolyte par des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Certes, les méthodes de chimie quantique ont prouvé leurs capacités d'aboutir rapidement et raisonnablement à des colorants organiques efficaces pour les DSSC, économisant ainsi les coûts et les efforts de synthèse [6, 7]. Cela nous permettra de mettre en place une méthodologie pour simuler le rendement d'injection du colorant vers l'oxyde, de simuler la réponse spectrale du système et donc le courant de court-circuit de la cellule.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des colorants D1, D2, D3, D4 à base de thiazolothiazole ayant la structure D- π -A où les groupements donneurs sont respectivement la coumarine, l'indoline, le carbazole et la triphénylamine, et le groupement accepteur est l'acide cyanoacrylique dont leur structure moléculaire est présentée sur la Figure V.1a. Egalement, la Figure V.1b montre un modèle simple pour simuler l'interaction interfaciale entre le sensibilisateur et le semi-conducteur (colorant- TiO_2) [8-11]. Il a été démontré que ce modèle simple est approprié pour étudier la géométrie, les structures électroniques et les excitations des sensibilisateurs organiques après leur fixation à la surface du TiO_2 [8, 11].

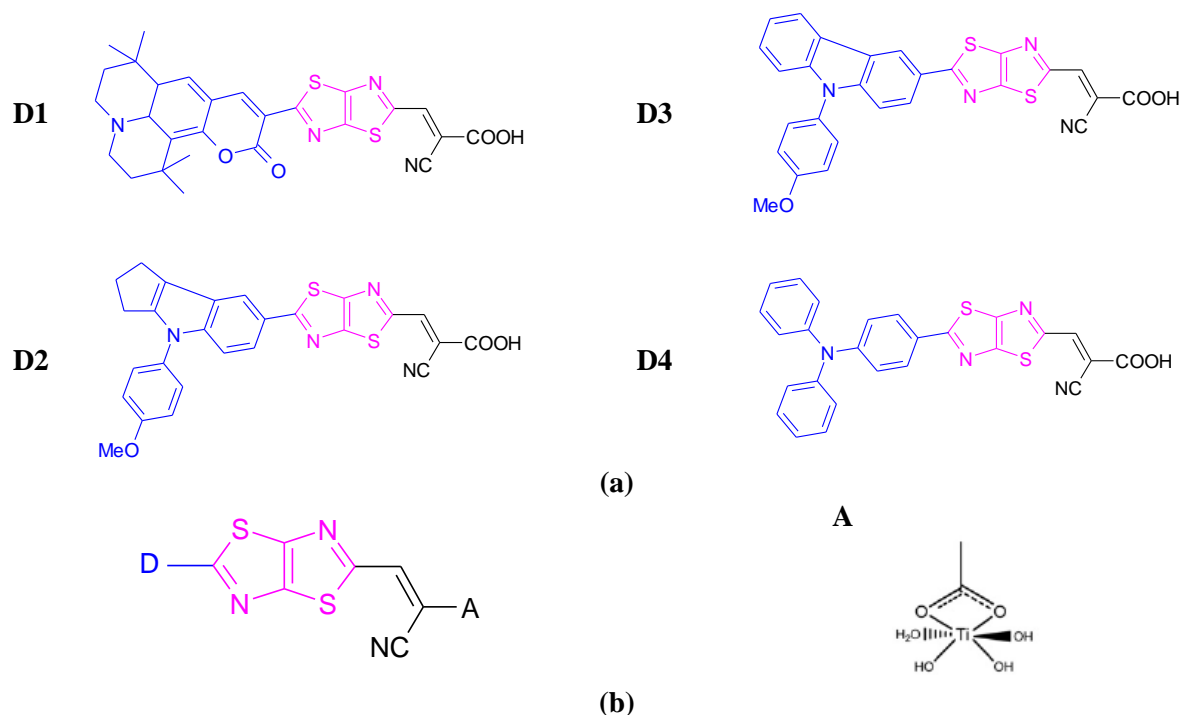


Figure V.1 : (a) Structures moléculaires des colorants D1-D4 à l'état isolé.
(b) Modèle simple d'adsorption de ces colorants sur TiO_2

Cependant, des calculs théoriques des paramètres clés contrôlant la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et la densité du courant de court-circuit (J_{sc}) ont été effectués pour étudier l'effet du groupement donneur sur la performance des colorants. Ces paramètres sont : (i) l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) ; (ii) l'énergie libre d'injection ($\Delta G_{inject.}$) ; (iii) l'énergie totale de réorganisation (λ_{total}); (iv) le moment dipolaire (total μ_L) et (v) les différences énergétiques entre E_{LUMO} et E_{BC} (V_{oc}). Ces critères théoriques ont été utilisés avec succès pour évaluer la performance des colorants utilisés dans les DSSC [8-10].

2. Méthodologie

Tous les calculs ont été effectués avec le code Gaussian 09[12]. Les géométries à l'état fondamental de tous les colorants organiques ont été optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP [13-15], couplée à la base 6-31 G (d, p) établie pour les atomes C, H, O, N, S et une base LANL2DZ [16] qui inclut un potentiel du cœur effectif (ECP) pour l'atome de Ti. Les calculs de fréquence ont été effectués au même niveau de théorie que les optimisations pour confirmer la nature des minima. Sur la base des géométries optimisées de l'état fondamental, les spectres UV-Vis des colorants ont été obtenus en effectuant des calculs DFT dépendante du temps (TDDFT) avec la fonctionnelle CAM-B3LYP corrigée à longue portée [17] en tenant compte des effets de solvant à l'aide du modèle de continuum polarisable (IEF-PCM) [18, 19]. Le solvant chloroforme a été choisi dans cette étude, du fait qu'il est le plus utilisé dans les spectres d'absorption UV/Vis sur les molécules à base de thiazolothiazole [20, 21]. Les états cationique et anionique des colorants ont été optimisés au niveau B3LYP/6-31+G (d, p) pour calculer les énergies totales de réorganisation (λ_{total}). L'analyse de population (NBO) [22] a été effectuée au niveau B3LYP/6-31G (d, p) pour les atomes non métalliques et au niveau LANL2DZ pour les atomes de Ti en utilisant le programme NBO 3.1 inclus dans le code Gaussian09. Pour étudier l'interaction intermoléculaire entre les colorants et l'iode, des calculs DFT supplémentaires ont été effectués avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant la base LANL2DZ pour l'atome d'iode (I) et la base 6-31G (d, p) pour les autres atomes.

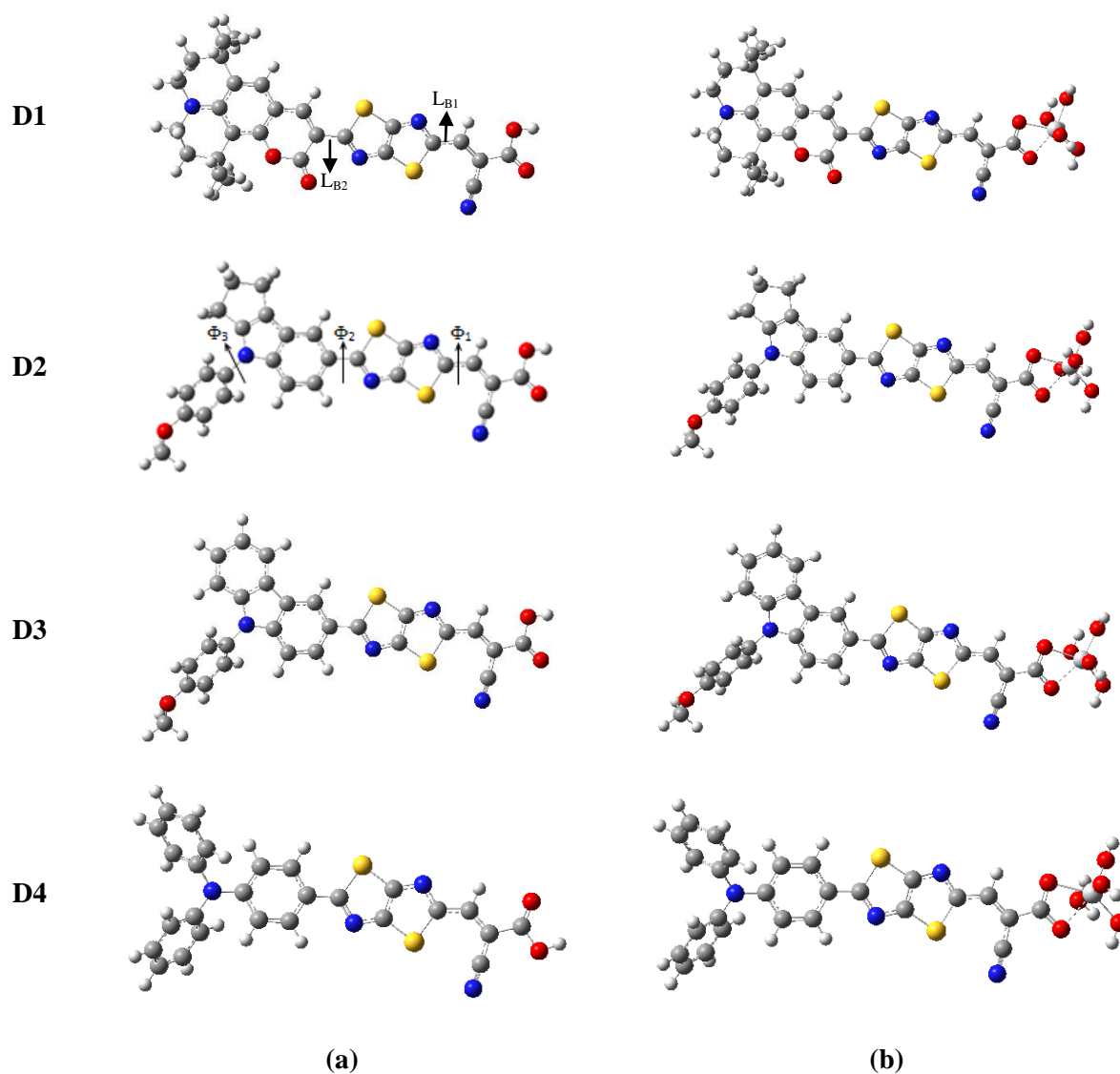


Figure V.2: (a) Structures moléculaires optimisées des colorants D1-D4 à l'état isolé.
(b) Structures moléculaires optimisées des colorants D1-D4 à l'état adsorbé sur TiO₂

3. Résultats et discussion

3.1. Propriétés géométriques

Les structures optimisées des colorants D1-D4 dans leur état fondamental, à l'état isolé et adsorbé sur la surface TiO_2 , selon le modèle de calcul décrit dans la section de la méthodologie, sont illustrées sur la Figure IV.2. Les paramètres géométriques pertinents obtenus sont regroupés dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Paramètres géométriques pertinents des structures optimisées des colorants isolés et adsorbés.

colorant	Isolé				Adsorbé				
	L_{B1}	L_{B2}	Φ_1	Φ_2	$L_{\text{Ti-O}}$	L_{B1}	L_{B2}	Φ_1	Φ_2
D1	1.432	1.454	0.5	23.9	2.064	1.430	1.454	0.1	21.3
D2	1.431	1.457	0.1	0.7	2.063	1.429	1.457	0.1	0.4
D3	1.431	1.456	0.1	0.1	2.063	1.429	1.456	0.4	1.9
D4	1.429	1.452	0.1	2.4	2.063	1.429	1.453	0.5	0.3

Les acides carboxyliques peuvent se lier de différentes façons à la surface d'un oxyde métallique [23], mais en règle générale ils se coordinent au TiO_2 en formant des liaisons covalentes de type monodentate ou bidentate favorisant un fort ancrage du colorant ainsi qu'un bon transfert électronique entre les deux matériaux. Il est trouvé que l'interaction la plus fortement favorable, du colorant avec TiO_2 , est obtenue dans le cas de coordination de type bidentate (chélatant ou pontant) [24]. En effet, la liaison de type monodentate est la moins stable et évolue vers le mode bidentate le plus stable. Dans cette optique, les molécules étudiées dans ce travail ont été adsorbées sur TiO_2 suivant le mode bidentate avec des distances de liaison $L_{\text{Ti-O}}$, entre les atomes d'oxygène du groupement carboxylate et les cations métalliques de la surface, de l'ordre de 2.06 Å (Tableau V.1). Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux obtenus expérimentalement de 1.93–2.01 Å [25] et théoriquement en adoptant le modèle périodique [26]. Ces valeurs nous permettent de dire qu'il y aurait probablement une forte chimisorption des colorants sur TiO_2 .

L'adsorption sur la surface TiO_2 ne modifie pas significativement la géométrie interne des molécules (Tableau V.1), ce qui est en accord avec la rigidité de leurs structures. En effet, nous avons trouvé une meilleure planéarité des colorants sur TiO_2 . Par ailleurs, une adsorption verticale des colorants sur TiO_2 permet d'éviter le phénomène d'agrégation et de recombinaison vu que le trou au niveau du groupement donneur sera loin de la surface.

3.2. Propriétés électroniques

En vue d'étudier l'effet de l'adsorption des colorants sur la surface de TiO₂ sur les propriétés électroniques, les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) et l'écart d'énergie (E_g) de ces colorants aux états isolé et adsorbé sont déterminés et représentés dans le Tableau V.2.

Tableau V.2 : Niveau énergétique des orbitales moléculaires frontières et énergie du gap (en eV) des colorants isolés et adsorbés

Colorant	Isolé			Adsorbé		
	HOMO	LUMO	E_g	HOMO	LUMO	E_g
D1	-5.509	-3.030	2.479	-5.484	-3.030	2.454
D2	-5.570	-2.925	2.646	-5.553	-2.933	2.620
D3	-5.595	-2.981	2.614	-5.573	-2.986	2.588
D4	-5.384	-2.998	2.386	-5.373	-3.018	2.355

Les meilleurs J_{sc} observés sur TiO₂ pourraient venir d'une meilleure configuration orbitale entre le colorant et le semiconducteur. En effet, nous remarquons que d'un point de vue énergétique, la LUMO de tous les colorants se place au dessus de la BC du semiconducteur TiO₂ (-4.0 eV) [27], que ça soit à l'état isolé ou adsorbé (Tableau V.2), mais nous assistons à une légère stabilisation de ce niveau suite à l'adsorption ce qui améliore d'avantage le rendement d'injection. Tandis que la HOMO a subi une déstabilisation notable après adsorption en s'approchant au mieux de celle de l'électrolyte I^-/I_3^- (-4.8 eV) [28]. Avec une telle configuration orbitale, nous pouvons anticiper que la régénération d'électron sera meilleure. Ce résultat montre que le semi-conducteur peut avoir une influence considérable sur la structure électronique du colorant. En effet, l'écart énergétique calculé entre la HOMO et la LUMO des colorants a subi aussi un abaissement suite à l'adsorption des colorants sur TiO₂, ce qui témoigne d'une amélioration de l'efficacité de ces colorants.

3.3. Spectre d'absorption

Pour mieux appréhender les propriétés optiques et la nature de la transition électronique, nous avons simulé l'énergie d'excitation et le spectre d'absorption UV/Vis pour la première transition verticale singulet-singulet de tous les colorants (D1, D2, D3, D4) en utilisant la théorie TDDFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP couplée à la base 6-31 G (d, p) établie

pour les atomes C, H, O, N, S et la base LANL2DZ pour Ti, en solution du chloroforme avant et après adsorption sur TiO₂.

Les résultats obtenus pour les colorants aux états isolé et adsorbé concernant la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}), l'énergie de transition électronique verticale (E) et la force d'oscillateur (f) sont reportés respectivement dans les Tableaux V.3a et V.3b, et les spectres d'absorption simulés correspondants sont présentés sur la Figure V.3.

Tableau V.3a: Maxima d'absorption (λ_{\max}), énergie d'excitation (E) et force d'oscillateur (f) des colorants isolés.

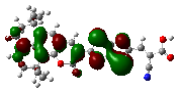
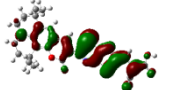
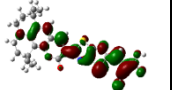
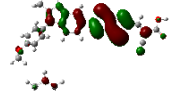
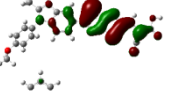
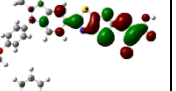

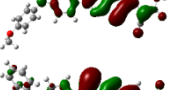
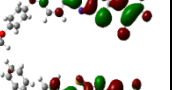
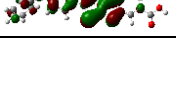

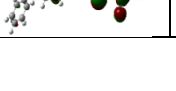
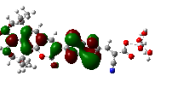
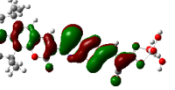
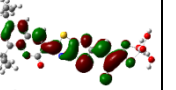
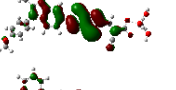
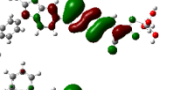
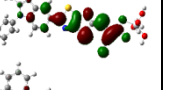
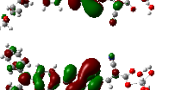
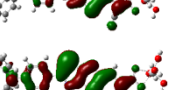
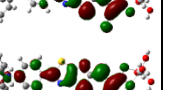
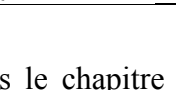
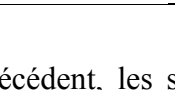
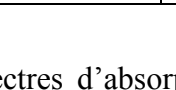
Colorant	Composition principale		HOMO -1	HOMO	LUMO	E (eV)	λ_{\max} (nm)	f
D1	H \rightarrow L	0.61				2.63	472.1	1.780
	H-1 \rightarrow L	0.24						
D2	H \rightarrow L	0.41				2.86	433.1	1.475
	H-1 \rightarrow L	0.50						
D3	H \rightarrow L	0.61				2.81	441.4	1.592
	H-1 \rightarrow L	0.20						
D4	H \rightarrow L	0.62				2.66	466.0	1.615
	H-1 \rightarrow L	0.28						

Tableau V.3b. Maxima d'absorption (λ_{\max}), énergie d'excitation (E) et force d'oscillateur (f) des colorants adsorbés.

Colorant	Composition principale		HOMO -1	HOMO	LUMO	E (eV)	λ_{\max} (nm)	f
D1	H \rightarrow L	0.61				2.57	482.0	1.907
	H-1 \rightarrow L	0.25						
D2	H \rightarrow L	0.41				2.80	443.1	1.659
	H-1 \rightarrow L	0.50						
D3	H \rightarrow L	0.61				2.75	450.2	1.733
	H-1 \rightarrow L	0.20						
D4	H \rightarrow L	0.62				2.61	474.2	1.740
	H-1 \rightarrow L	0.28						

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les spectres d'absorption simulés des colorants à l'état isolé (Tableau V.3a) sont caractérisés par une première transition très intense à basse énergie (433 à 472 nm) principalement liée à la transition HOMO-LUMO à caractère de transfert de charge intramoléculaire de type π - π^* .

Par ailleurs, il est généralement établi que les propriétés du spectre d'absorption pourraient être affectées lorsque les colorants s'adsorbent sur le semi-conducteur en raison de l'interaction entre eux. Une fois les colorants s'adsorbent sur TiO_2 , leurs spectres d'absorption simulés montrent un profil similaire (Figure V.3 b) avec un déplacement vers le rouge des longueurs d'onde d'absorption maximales (effet bathochrome), ce qui est en accord avec l'abaissement du gap électronique noté. Parallèlement, les forces d'oscillateur f ont été augmentées (effet hypsochrome) (Tableau V.3b) conduisant à l'amélioration de l'énergie de collecte de la lumière et par conséquent une meilleure efficacité de ces colorants après adsorption.

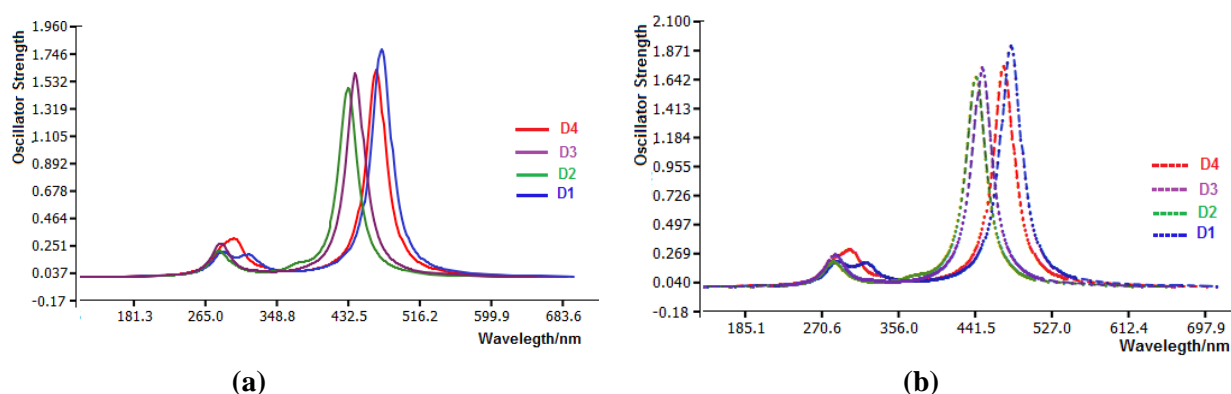


Figure V.3 : Spectre d'absorption simulé dans le chloroforme pour tous les colorants: (a) à l'état isolé, (b) à l'état adsorbé sur TiO_2 .

3.4. Analyse NBO

Dans le but d'approcher la quantification du transfert de charge dans les colorants adsorbés sur TiO_2 étudiés, entre le donneur et l'accepteur, nous avons procédé à la détermination de la distribution de charges par l'analyse de population des orbitales naturelles NBO, effectuée à partir de la structure optimisée de l'état fondamental (S_0) obtenue au niveau DFT/B3LYP couplé aux bases 6-31G (d, p) pour les atomes C, H, O, N, S et LANL2DZ qui inclut un potentiel du cœur effectif (ECP) pour l'atome de Ti (Tableau V.4).

L'analyse des données de ce tableau indique que les charges NBO des donneurs d'électrons (la coumarine, l'indoline, le carbazole et la triphénylamine) sont respectivement de 0.176, 0.225, 0.219 et 0.223 pour les colorants isolés et de 0.184, 0.248, 0.241 et 0.244 pour les colorants adsorbés, montrant ainsi une légère augmentation de leur capacité de donation. De même, une nette augmentation des charges négatives sur le groupement accepteur est constatée après l'adsorption de ces colorants sur TiO_2 , conduisant à un pouvoir attracteur plus élevé de l'accepteur. Par conséquent, lors de la photoexcitation, les électrons du groupement

donneur de ces colorants sont transférés au groupement accepteur et un état de séparation de charge s'est formé, ce qui entraîne à une injection efficace vers la BC de la surface d'oxyde. En outre, les charges NBO de l'accepteur (ancreur) sont importantes dans les colorants adsorbés et sont de même ordre de grandeur que celles de TiO₂, en faveur probablement d'une chimisorption entre le colorant et la surface du semi-conducteur.

Tableau V.4 : L'analyse NBO (charge atomique) de l'état fondamental de tous les colorants avant et après adsorption sur TiO₂ (en u.a.)

Colorant	Colorant isolé			Colorant adsorbé			
	D	π	A	D	π	A	TiO ₂
D1	0.176	-0.078	-0.098	0.184	-0.086	-0.538	0.441
D2	0.225	-0.117	-0.108	0.248	-0.103	-0.571	0.425
D3	0.219	-0.115	-0.104	0.241	-0.104	-0.559	0.386
D4	0.223	-0.117	-0.106	0.244	-0.114	-0.549	0.418

3.5. Caractéristiques des performances photovoltaïques

Le rendement η des cellules DSSC est un paramètre essentiel qui exprime l'efficacité de conversion énergétique d'une cellule photovoltaïque [29].

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{inc.}} \quad (1)$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme (FF), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et la tension en circuit ouvert (V_{oc}). Jusqu'à présent, il est encore difficile de décrire quantitativement les facteurs influençant FF en raison de multiples processus concurrents qui se produisent dans les DSSC, tandis que les facteurs clés qui ont une incidence sur V_{oc} et J_{sc} ont été largement discutés [30]. Dans cette section, nous allons examiner l'effet du groupement donneur sensibilisateur sur ces deux caractéristiques de la cellule en discutant des facteurs clés qui les affectent.

3.5.1. Facteurs influençant J_{sc}

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, nous avons examiné l'efficacité des colorants étudiés en procédant au calcul des paramètres clés contrôlant la densité du courant à circuit ouvert (J_{sc}) à savoir l'énergie libre d'injection (ΔG^{inject}), l'énergie de réorganisation interne (λ_{total}) et l'efficacité de collecte de la lumière (LHE).

Dans le Tableau V.5, nous avons rappelé les résultats obtenus aux niveaux B3LYP/6-31G (d, p) et TD-CAM-B3LYP/6-31G (d, p) concernant l'ensemble de ces facteurs.

Nous avons tiré les remarques suivantes :

- Les valeurs de LHE trouvées pour tous les colorants se situent dans un intervalle très étroit ([0.97-0.98]). Cela signifie que tous les sensibilisateurs étudiés dans ce travail donnent une réponse photocourant similaire ;
- Toutes les valeurs de ΔG^{inject} estimées sont trouvées négatives pour tous les sensibilisateurs, donc le processus d'injection d'électrons des colorants à la surface du semi-conducteur TiO_2 est spontané. De plus, les valeurs de ΔG^{inject} calculées décroissent dans l'ordre suivant : D2>D4>D3>D1 indiquant ainsi que D2 avec la plus grande valeur de ΔG^{inject} est le colorant le plus apte à injecter efficacement des électrons dans la bande de conduction de TiO_2 .
- Les faibles valeurs trouvées de λ_{total} est une conséquence directe de la structure rigide des colorants étudiés déduite de l'analyse des paramètres géométriques des molécules chargées.

Finalement, en combinant la discussion de ces différents paramètres affectant J_{sc} des colorants organiques étudiés, nous avons pu prédire que le colorant D2 pourrait présenter un J_{sc} le plus favorable.

Tableau V.5: Paramètres électrochimiques estimés.

Colorant	ΔG^{inject} (eV)	LHE	λ_{total} (eV)
D1	-1.12	0.98	0.63
D2	-1.29	0.97	0.55
D3	-1.22	0.97	0.53
D4	-1.28	0.98	0.57

3.5.2. Facteurs influençant V_{oc}

La tension en circuit-ouvert (V_{oc}) est un paramètre de fonctionnement important à déterminer lors de la réalisation d'une cellule solaire car il intervient directement dans l'expression classique du rendement de photoconversion (Eq.1). Elle est définie par l'expression suivante :

$$V_{oc} = \frac{E_{CB}}{q} + \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{n_c}{N_{CB}}\right) - \frac{E_{redox}}{q} \quad (2)$$

où E_{CB} est le niveau de la bande de conduction du SC, q la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, n_c le nombre d'électrons dans le semi-conducteur,

N_{CB} la densité d'état effective de la bande de conduction et E_{redox} le potentiel d'oxydation du couple redox. Cependant, une phototension (V_{oc}) apparaît dans la cellule, conséquence de la différence de potentiel chimique entre le couple redox et le semiconducteur. Les quantités q , et kT sont constantes et E_{redox} et N_{CB} sont supposées aussi constantes pour une cellule donnée. Donc, la tension en circuit ouvert peut être contrôlée par E_{CB} et n_c .

Jusqu'à présent, les variations de V_{oc} mesurées étaient toujours attribuées à celles de niveau de la BC. Par ailleurs, E_{CB} est sensible à de nombreux facteurs, tels que la nature du solvant de l'électrolyte, la concentration des ions et les molécules adsorbées sur la surface du semiconducteur. Ainsi, le déplacement total de l'énergie de la bande de conduction E_{CB} pourrait s'exprimer comme somme de diverses contributions [31] :

$$\Delta E_{CB} = \Delta E_{CB.solv} + \Delta E_{CB.ions} + \Delta E_{CB.sens} \quad (3)$$

ce qui signifie que le déplacement total de E_{CB} (ΔE_{CB}) dépend des déplacements dus au solvant ($\Delta E_{CB.solv}$), aux ions présents dans l'électrolyte ($\Delta E_{CB.ions}$), et aux sensibilisants adsorbés ($\Delta E_{CB.sens}$). Pour les mêmes DSSC et dans des conditions comparables, avec des colorants différents, il est raisonnable de supposer que $\Delta E_{CB.solv}$ et $\Delta E_{CB.ions}$ sont constants. Par conséquent, cette variation du niveau de la bande de conduction (ΔE_{CB}) est bien corrélée au nombre des molécules adsorbées sur la surface de l'oxyde. Ce sont les électrons injectés depuis le colorant dans le semiconducteur qui sont responsables de l'augmentation du niveau de Fermi de celui-ci et donc de l'apparition de la phototension.

En outre, Grätzel et *al.* [32] ont montré, à partir d'une étude expérimentale combinée avec la théorie, que plus la valeur de la composante normale du moment dipolaire (μ_{\perp}) des molécules adsorbées sur la surface du semi-conducteur est grande, plus la phototension V_{oc} est importante. Ainsi, on peut admettre que lors de l'adsorption des colorants sur le semiconducteur, le déplacement de la BC pourrait être approché par l'expression suivante [32] :

$$\Delta E_{CB} = -\frac{q\mu_{\perp}\gamma}{\varepsilon_0\varepsilon} \quad (4)$$

où q est la charge de l'électron, μ_{\perp} est la composante normale du moment dipolaire où la molécule est adsorbée perpendiculairement à la surface du semi-conducteur, γ est la concentration surfacique du colorant, ε_0 et ε sont la permittivité du vide et la constante diélectrique de la monocouche organique.

Dans ce travail, nous avons déterminé μ_{\perp} par une approche théorique afin d'élucider lequel des colorants pourrait posséder la plus grande valeur de V_{oc} . Le calcul a été effectué à partir des structures optimisées des colorants adsorbés sur TiO_2 par le groupement d'ancrage (acide carboxylate) suivant le mode bidendate. Nous avons choisi l'axe C_2 du carboxylate parallèle à l'axe ox , et la surface du semi-conducteur parallèle au plan yo z (Figure V.4).

Par ailleurs, la tension en circuit ouvert peut être estimée théoriquement et approximativement par la différence d'énergie entre E_{LUMO} du colorant et E_{CB} du semi-conducteur par [33] :

$$eV_{oc} = E_{LUMO} - E_{CB} \quad (3)$$

Cette expression montre que le niveau d'énergie du LUMO du colorant peut influencer d'une façon remarquable le V_{oc} estimé. Dans le Tableau V.6, nous avons regroupé les valeurs trouvées de μ_{\perp} et d' eV_{oc} .

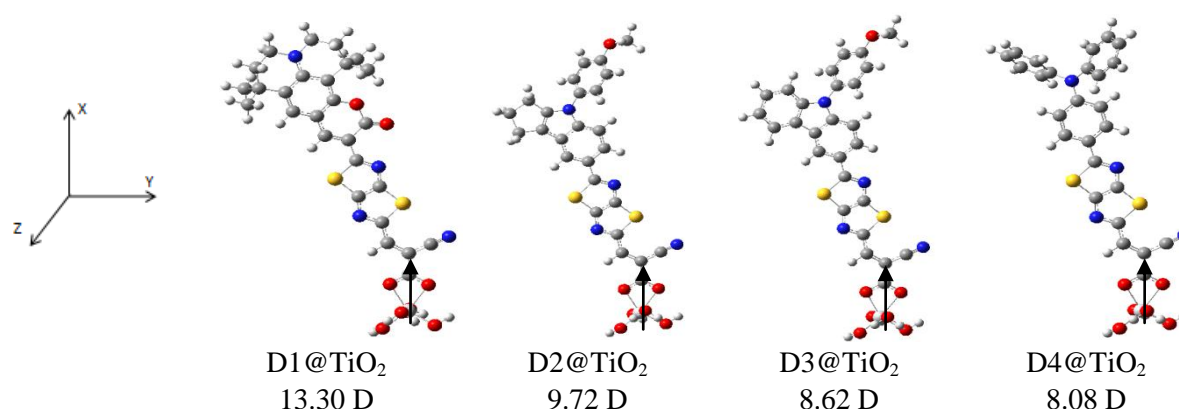


Figure V.4 : Moment dipolaire vertical calculé des colorants adsorbés sur TiO_2 .
La surface du semi-conducteur est parallèle au plan yo z.

L'analyse du Tableau V.6 permet de noter que les valeurs du moment dipolaire μ_{\perp} ont diminué dans l'ordre suivant D1 (13.30 D) > D2 (9.72 D) > D3 (8.62 D) > D4 (8.08 D). Tandis que la tension en circuit ouvert estimée décroît de D2 à D1 (D2 (1.08 eV) > D3 (1.02 eV) > D4 (1.00 eV) > D1 (0.97 eV)). D'une part, les grandes valeurs trouvées du moment dipolaire et de la phototension estimée pour tous les colorants indiquent qu'ils sont tous de bons candidats pour les DSSC. D'autre part, nous pouvons affirmer que la structure électronique du colorant affecte bien ces deux paramètres et par suite le V_{oc} . En combinant les résultats trouvés pour μ_{\perp} et eV_{oc} , le colorant D2 ayant l'indoline comme groupement donneur devrait avoir théoriquement le plus grand V_{oc} .

Tableau V.6: Paramètres critiques influençant V_{oc} .

Colorant	μ_{\perp} / D	eV_{oc} / eV	Charge atomique de l'atome en interaction (en u.a.)	
			$I_1-I_2^{(a)}$	$I_3-I_4^{(b)}$
D1	13.30	0.97	-0.078	-0.039
D2	9.72	1.08	-0.080	-0.009
D3	8.62	1.02	-0.080	-0.061
D4	8.08	1.00	-0.079	-0.059

(a): la molécule I_2 pour le premier site préférentiel

(b): la molécule I_2 pour le premier site préférentiel

Certes, un grand μ_{\perp} et un niveau d'énergie LUMO approprié ne pouvaient pas toujours garantir un V_{oc} élevé, vu que l'électron injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur pourrait se recombiner avec le couple redox (I^-/I_3^-) de l'électrolyte ou avec le colorant oxydé. Il est trouvé que la première recombinaison est la principale source des chutes de tensions [34, 35]. En effet, plus la concentration d'iode est élevée près de la surface de TiO_2 plus la durée de vie des électrons dans la bande de conduction est courte, conduisant ainsi à des valeurs plus faibles du V_{oc} .

En outre, il existe une relation étroite entre la structure moléculaire et la recombinaison des charges. O'Regan et *al.* [36] ont constaté que certains colorants ont le potentiel de retarder la réaction de recombinaison par la formation d'un complexe entre les colorants et I_2 . Il est prouvé expérimentalement la formation du complexe colorant- I_2 par une liaison entre les hétéroatomes (azote, oxygène, soufre, ...) des colorants organiques et la molécule I_2 , qui est une interaction non covalente [37]. À côté de la molécule I_2 , l'espèce I_3^- peut aussi accepter des électrons de la BC du TiO_2 , mais les travaux de Green et *al.* [35] ont démontré que le taux de recombinaison des électrons avec I_2 est deux fois plus rapide qu'avec I_3^- . Nous pouvons considérer que I_2 est le principal accepteur d'électrons de l'électrolyte dans le processus de recombinaison.

Dans ce contexte et pour élucider l'effet des différentes structures moléculaires sur la cinétique du phénomène de recombinaison, nous avons également étudié l'interaction colorant- I_2 en modélisant la liaison de la molécule d'iode aux différents sites donneurs d'électrons dans les colorants. Les structures moléculaires optimisées des différents complexes formés entre les colorants étudiés D1-D4 et la molécule I_2 sont représentées sur la Figure V.4. Celle-ci montre aussi les distances entre la molécule I_2 et les hétéroatomes du colorant, notées I-X (avec X = N, O et S). Il apparaît clairement que la molécule d'iode I_2 se

lie préférentiellement à deux sites où les plus petites valeurs de longueur de liaison sont trouvées. Le premier site d'attaque est l'atome d'azote N du cyanure CN au niveau du groupement accepteur, pour tous les colorants étudiés. Alors que le deuxième correspond à l'atome d'oxygène O du groupement donneur pour D1, D2 et D3, et l'atome N du thiazolothiazole pour D4 en formant une liaison halogène par une interaction non-covalente.

D'après la Figure V.4, nous pouvons ressortir les remarques suivantes :

- Pour le premier site préférentiel, les distances de liaison CN-I₂ dans les complexes Di-CN-I₂ (i=1 à 4) sont trouvées de l'ordre de 2.80 Å ; telles valeurs sont situées entre les liaisons de Van der Waals (3.53 Å) et covalentes (2.03 Å) [38].
- Pour le deuxième site préférentiel, nous assistons à la formation des complexes Di-O-I₂ (i=1 à 3) par un transfert de charge intermoléculaire entre le colorant (au niveau du groupement donneur qui est loin de TiO₂) et I₂ avec des longueurs de liaison de même ordre de grandeur du premier site.

Par conséquent, nous pouvons avancer que ces colorants ont le potentiel de retarder le processus de recombinaison suite à la diminution de la concentration de I₂ près de la surface de TiO₂ et plus particulièrement pour D2 possédant le groupement indoline.

Ces résultats sont confirmés par l'analyse NBO où les valeurs des charges de l'atome de l'iode en interaction avec l'hétéroatome des deux sites préférentiels sont données dans le Tableau V.6. Ce dernier montre que les valeurs de ces charges atomiques sont trouvées tous négatives montrant ainsi la forte interaction entre les colorants et I₂ ce qui est en défaveur du phénomène de recombinaison.

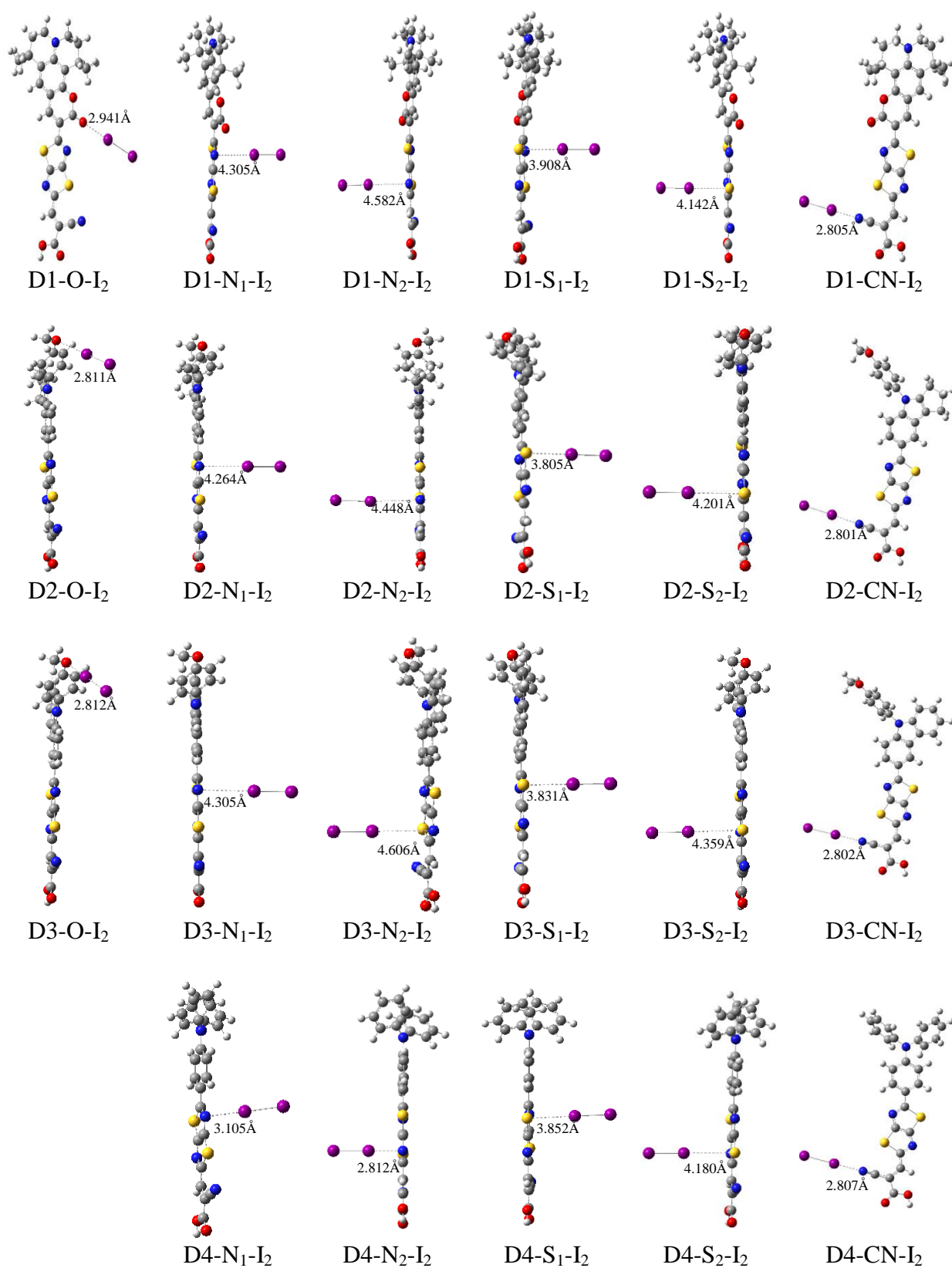


Figure V.5: Géométries des complexes colorants-I₂

4. Conclusions :

Dans cette étude, nous avons conçu une série de colorants à base de thiazolothiazole contenant différents donneurs d'électrons pour obtenir de nouveaux colorants à haute performance pour les DSSC. Les spectres d'absorption et les caractéristiques de transition électronique des systèmes conçus ont été étudiés en utilisant les méthodes DFT et TDDFT. Nous avons discuté des facteurs clés affectant la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et la tension en circuit ouvert (V_{oc}) de la cellule, y compris l'efficacité de collecte de lumière (LHE), la force d'injection (ΔG^{inject}), l'énergie de réorganisation (λ_{total}), le moment dipolaire vertical (μ_L), les différences énergétiques E_{LUMO} et E_{CB} (V_{oc}), les interactions intermoléculaires des complexes I_2 et les charges NBO en TiO_2 , afin de trouver des sensibilisateurs potentiels pour les DSSC. On peut conclure que cette classe de colorants thiazolothiazole sélectionnés présente de bonnes propriétés photo-physiques liées à l'utilisation en DSSC vu qu'ils possèdent des J_{sc} et des V_{oc} élevés, ce qui permettrait d'améliorer l'efficacité globale de conversion de la cellule.

Références

- [1] M. Miyashita M, K.Sunahara, T. Nishikawa, Y. Uemura, N. Koumura, K. Hara et al. *J Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 17874.
- [2] Z. Ning, Y. Fu, H. Tian. *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1170.
- [3] Y. Cui, Y. Wu, X. Lu, X. Zhang, G. Zhou, F.B. Miapéh and al. *Chem. Mater.* 23 (2011) 4394.
- [4] A.M. Asaduzzaman, G.A.G. Chappellaz, G. Schreckenbach. *J. Comput. Chem.* 33 (2012) 2492.
- [5] B. O'Regan, K. Walley, M. Juozapavicius, A. Anderson, F. Matar, T. Ghaddar et al. *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3541.
- [6] N. Martsinovich, A. Troisi. *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4473.
- [7] M. Bourass, A. Touimi Benjelloun, M. Hamidi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira and al. *J. Saud. Chem. Soc.* 20 (2016) S415.
- [8] J. Preat, D. Jacquemin, C. Michaux, E.A.Perpète. *Chem. Phys.* 376 (2010) 56.
- [9] J. Zhang, H.B. Li, S.L. Sun, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su. *J. Mater Chem.* 22 (2012) 568.
- [10] D.S. Liu, W.L. Ding, K.L. Zhu, Z.Y. Geng, D.M. Wang, X.L. Zhao. *Dyes Pigm.* 105 (2014) 192.
- [11] S. Agrawal, N.J. English, T.K. Ravindranathan, J.M.D. MacElroy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 12044.
- [12] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman and al. *Gaussian 09*, revision A.02. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc; (2009).
- [13] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [14] A.D. Becke. *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
- [15] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Rev. B* 37 (1988) 785.
- [16] B.Q. Yao, J.S. Sun, Z.F. Tian, X.M. Ren, D.W. Gu, L.J. Shen et al. *Polyhedron* 27 (2008) 2833.
- [17] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy. *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51.
- [18] M. Cossi, V. Barone. *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 4708.
- [19] C. Adamo, V. Barone. *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000) 152.
- [20] S. Ando, J. Nishida, Y. Inohue, S. Tokito, Y. Yamashita. *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1787.
- [21] C. Hu, Z. Wu, K. Cao, B. Sun, Q. Zhang. *Polymer* 54 (2013) 1098.

- [22] J.P. Foster, F. Weinhold. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211.
- [23] E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.* 248(2004) 1283.
- [24] M. Haukka, P. Hirva, *Surface Sci.* 511(2002) 373.
- [25] B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh and K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 23(1984) 1009
- [26] F. Labat, C. Adamo, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15034.
- [27] J.B. Asbury, Y.Q. Wang, E. Hao, H. Ghosh, T. Lian. *Res. Chem. Intermed.* 27 (2001) 393.
- [28] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49
- [29] M.R. Narayan, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 208.
- [30] PG. Bomben, KCD. Robson, BD. Koivisto, CP. Berlinguette. *Coord Chem Rev.* 256 (2012) 1438.
- [31] E. Ronca, M. Pastore, L. Belpassi, F. Tarantelli, F. De Angelis. *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 183.
- [32] P. Chen P, J.H. Yum, F.D. Angelis, E. Mosconi, S. Fantacci, S.J. Moon et al. *Nano. Lett.* 9 (2009) 2487.
- [33] W. Sang-aaron, S. Saekow, V. Amornkitbamrung. *J. Photochem. Photobiol. A* 236 (2012) 35.
- [34] J. Liu, D. Zhou, F. Wang, F. Fabregat-Santiago, S.G. Miralles, X. Jing, J. Bisquert, P. Wang. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14425.
- [35] A.N.M. Green, E. Palomares, S.A. Haque, J.M. Kroon, J.R. Durrant. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12525.
- [36] B. O'Regan, JR. Durrant. *Acc Chem Res.* 42 (2009) 1799.
- [37] M. Tuikka, P. Hirva, K. Rissanen, J. Korppi-Tommola, M. Haukka. *Chem. Comm.* 47 (2011) 4499.
- [38] H. Kusama, H. Sugihara, K. Sayama. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 9267.

Conclusion Générale

Le thème central abordé dans ce mémoire a été la modélisation quantique des propriétés structurales, optiques et photovoltaïques de nouveaux matériaux organiques π -conjugués à base de thiazolothiazole destinés aux dispositifs DSSC. Cette étude a été réalisée en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la DFT dépendante du temps TDDFT. Les potentialités de ces structures en tant que matériaux donneurs dans une cellule photovoltaïque organique ont également été étudiées. Les colorants conçus ont été construits en adoptant la structure push-pull de type D- π -A.

L'étude des matériaux organiques π -conjugués et de ses interactions avec la surface d'oxyde métallique ou avec l'électrolyte nécessite un traitement quantique particulier en raison de l'implication des hétéroatomes (S, N, O, ...) ou des atomes lourds (I, Ti, ...) qui manifestent d'importants effets de corrélation. Le choix de la fonction d'onde et de l'hamiltonien électronique est donc important pour aboutir à des résultats fiables. Grâce aux méthodes DFT/B3LYP et TDDFT/CAM-B3LYP utilisant des bases assez étendues et suffisamment polarisées ainsi que des pseudopotentiels de qualité raisonnable nous avons pu atteindre cette fiabilité.

Dans une première étape, la structure électronique et les propriétés d'absorption optique de dix sensibilisateurs de colorants de thiazolothiazole sélectionnés ont été étudiées en utilisant la DFT et la TDDFT. Sur la base des résultats obtenus, nous avons analysé le rôle des différents groupements donneurs d'électrons sur l'optimisation des propriétés structurales et optiques. En outre, nous avons examiné leurs effets sur la tension en circuit-ouvert V_{oc} et la densité de courant de court-circuit J_{sc} de la cellule photovoltaïque. Nous avons aussi déterminé les facteurs clés affectant V_{oc} et J_{sc} y compris l'efficacité de collecte de lumière (LHE), la force motrice d'injection (ΔG^{inject}), l'énergie de réorganisation (λ_{total}) ainsi que les différences d'énergie entre E_{LUMO} des colorants et E_{CB} de l'oxyde TiO_2 ; dans le but de trouver des sensibilisateurs potentiels susceptibles d'être utilisés dans les DSSC.

A l'issue de ce premier travail, pour l'ensemble des colorants étudiés, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- i- Un caractère de transfert de charge de la transition impliquée dans le phénomène de photoconversion prouvé par l'analyse de la densité électronique HOMO/LUMO.

- ii- Le niveau LUMO est suffisamment élevé énergétiquement pour se situer au-dessus de la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 , ce qui facilite le phénomène de l'injection.
- iii- Le niveau énergétique HOMO se situe au-dessous de la bande de valence de l'électrolyte I_3^-/I^- , ce qui favorise le processus de la régénération.
- iv- Un bon recouvrement du spectre UV-Vis avec le spectre solaire.
- v- Les valeurs intéressantes des paramètres clés témoignent de bonnes propriétés photo-physiques et laissent suggérer ces colorants de bons candidats en DSSC.

Cette première étude nous a permis, d'une part, de nous familiariser avec le principe de fonctionnement des DSSC et de mieux comprendre les mécanismes fondamentaux associés aux processus de transfert de charge, et d'autre part d'établir les méthodes de calculs qui sont ensuite utilisées sur des systèmes plus complexes.

Dans une seconde étape, afin d'améliorer davantage les propriétés photo-physiques des colorants à base de thiazolothiazole et d'augmenter le rendement des cellules DSSC, nous avons conçu une nouvelle famille de sensibilisateurs constitués de groupements donneurs (D) les plus répandus dans ce domaine à savoir : la coumarine, le triphénylamine, le carbazole et l'indoline. La structure électronique et les propriétés d'absorption optique de ces quatre colorants de type D- π -A (où A est l'acide cyanoacrylique) ont été étudiées à l'état isolé en utilisant les modèles adoptés DFT/B3LYP/6-31G (d, p) et la TDDFT/CAM-B3LYP/6-31G (d, p) respectivement. Les résultats montrent que les systèmes conçus sont de bon candidats en tant que colorants DSSC car leurs niveaux d'énergie LUMO sont beaucoup plus élevés que ceux de la bande de conduction de TiO_2 et leurs énergies HOMO sont inférieures à celle de l'électrolyte I_3^-/I^- .

Par comparaison avec la première famille de colorants étudiés, nous avons noté un changement systématique des énergies HOMO et LUMO en faveur d'un abaissement considérable de l'écart de la bande interdite (gap). Egalement, nous avons remarqué un déplacement bathochrome des longueurs d'absorption maximale λ_{max} . Nous avons conclu que le colorant avec le groupement donneur indoline, devrait être le meilleur photosensibilisateur pour utilisation dans les DSSC vu qu'il possède un faible écart énergétique, des niveaux d'énergie HOMO et LUMO appropriés, une LHE et une ΔG^{inject} plus élevés, et une λ_{total} plus petite. Une DSSC utilisant ce colorant peut montrer une J_{sc} plus élevée en comparaison avec d'autres colorants, et ainsi l'efficacité globale de conversion d'énergie serait améliorée.

Dans une dernière étape, nous avons recherché les propriétés optoélectroniques, des quatre colorants étudiés dans l'étape précédente mais cette fois-ci à l'état adsorbé sur TiO_2 (selon un modèle simplifié) et en interaction avec l'électrolyte I_3^-/I^- afin de confirmer le meilleur candidat de cette famille pour une application dans les DSSC. Nous avons discuté en plus de nouveaux facteurs clés affectant la densité de courant de court-circuit (J_{SC}) et la tension en circuit ouvert (V_{oc}) de la cellule DSSC y compris le moment dipolaire vertical (μ_{\perp}), l'interaction intermoléculaire des complexes colorant- I_2 ainsi que les charges NBO de colorant- TiO_2 dans le but de reproduire au mieux le rendement de la cellule. En conclusion, les résultats théoriques obtenus révèlent que tous les colorants peuvent être utilisés comme sensibilisateurs potentiels pour les cellules solaires nanocristallines de TiO_2 parce qu'ils possèdent un J_{sc} et un V_{oc} élevés, et par suite l'efficacité globale de conversion d'énergie serait améliorée.

En résumé de ce travail, ces études sont mises à profit dans l'exploration de l'espace moléculaire et plusieurs candidats de colorants aux propriétés électroniques intéressantes sont présentés.

En ce qui concerne les colorants à base de Thiazolothiazole, il reste encore de nombreux travaux à réaliser pour leur faire atteindre les rendements actuellement obtenus avec d'autres colorants organiques. En perspectives de ce travail de thèse, des recherches peuvent ainsi être envisagées, à savoir :

- i- Changer le groupement accepteur et/ou l'électrolyte
- ii- Etudier l'interaction des colorants avec la surface de TiO_2
- iii- Changer la nature de la surface d'oxyde : ZnO , SnO_2 , WO_3 ,....

Annexes

Annexe 1

**Etude théorique de nouveaux matériaux
de structure D- π -D à base de
thiazolothiazole et de thiophène
candidats pour des applications en *BHJ***

1. Généralités :

1.1. Mise en contexte

Cette annexe présente les résultats d'une étude théorique sur des groupements donneurs d'électrons, dont le but était d'identifier des candidats potentiels pour des usages dans des cellules organiques photovoltaïques. Les calculs sont faits à l'aide du logiciel Gaussien 09, avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31 G (d, p). Plus spécifiquement, il s'agit d'une étude de l'effet de différentes chaînes latérales sur des matériaux connus et de l'effet de substitutions d'atomes dans ces systèmes. Des combinaisons de ces deux effets sont aussi étudiées. Ceci dans le but était de comprendre comment l'ajout de chaînes latérales et la substitution d'atomes pouvait contrôler certaines propriétés des molécules. En particulier, nous avons cherché à optimiser des propriétés comme le gap optique, l'énergie de la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et l'énergie de la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) des systèmes dans le but de les optimiser pour usage dans des cellules photovoltaïques. En général, le gap optique idéal pour une cellule solaire est autour de 1.3 eV, et les orbitales frontières HOMO et LUMO de matériaux doivent être calibrées pour former une jonction dite de type BHJ (*Bulk Heterojunction*) (Figure A1) avec l'accepteur électronique comme le [6,6]-phényl-C61-butyrate de méthyle noté PCBM.

Cependant, des calculs théoriques sont faits sur dix matériaux donneurs d'électrons à bases de Thiazolothiazole. Le but ici est d'identifier des tendances qualitatives, et non pas de proposer une façon quantitative de prédire le comportement de ces petites molécules π -conjuguées en fonction d'une extension de la chaîne latérale ou d'une substitution d'atome donnée.

Les résultats obtenus montrent qu'un choix judicieux de chaînes latérales permet de contrôler les propriétés électroniques de ces systèmes et d'augmenter l'efficacité des cellules photovoltaïques les utilisant.

Mais avant de présenter nos résultats, qui ont fait l'objet de notre première publication dans la revue indexée *Res. Chem. Interm.* 39 (2013) 2679 où nous avons pu établir l'efficacité des calculs de la DFT sur les matériaux semi-conducteurs étudiés et offrir une estimation de la précision attendue pour diverses propriétés, nous allons tout d'abord donner un bref aperçu sur les cellules photovoltaïques organiques et leur principe de fonctionnement.

1.2. Cellules photovoltaïques organiques

Un schéma d'une cellule photovoltaïque organique est donné dans la Figure A1. Le substrat, flexible et transparent, joue à la fois le rôle de support aux autres couches et de barrière à l'oxydation induite par l'oxygène et l'humidité de l'air ambiant. L'anode, elle aussi transparente, y est déposée. Cette électrode, généralement constituée d'oxyde(s) métallique(s), est souvent complétée par une couche perméable aux trous qui permet en même temps de répondre à des problèmes de rugosité de surface. Cette interface joue un rôle important entre l'électrode et la couche active. Cette dernière, épaisse de quelques centaines de nanomètres, contient sous différentes formes du donneur et de l'accepteur. La cathode métallique, fréquemment en aluminium, calcium ou magnésium, peut faire l'objet d'une couche imperméable aux trous afin d'améliorer le rendement de la cellule.

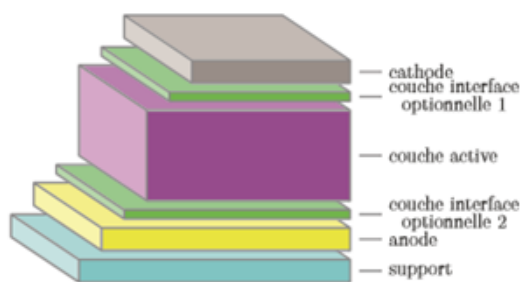


Figure A1. Structure classique d'une cellule solaire organique

Les matériaux utilisés dans la couche active des cellules photovoltaïques organiques peuvent être des polymères, des oligomères, des petites molécules,... Ils doivent cependant tous posséder un système π -conjugué, permettant d'absorber dans le visible et de créer des charges, et de les transporter. Deux types de matériaux sont donc nécessaires : les matériaux transporteurs de trous (donneurs d'électrons) et les matériaux transporteurs d'électrons (accepteurs d'électrons).

Parmi les matériaux accepteurs d'électrons, on trouve les dérivés du pérylène ou encore le C_{60} . Entre autres, le PCBM est aujourd'hui très largement utilisé des cellules photovoltaïques (PV). Pour les matériaux donneurs d'électrons, on trouve les oligothiophènes, la phtalocyanine de cuivre. Des polymères sont également largement utilisés comme les dérivés du *p*-phénylènevinylène ...

Différents couples donneur-accepteur peuvent être utilisés pour réaliser les cellules photovoltaïques tant que les niveaux d'énergies de chacun d'entre eux sont adaptés pour avoir un bon transfert d'électrons d'un matériau à l'autre.

1.3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

La conversion de la lumière en électricité par une cellule photovoltaïque organique peut être schématiquement résumée en 4 étapes :

- l'absorption d'un photon conduisant à la formation d'un état excité du matériau organique avec la création de paire électron-trou localisée en forte interaction (exciton).
- la diffusion de l'exciton jusqu'à un site de dissociation.
- la dissociation de l'exciton et la création de porteurs de charges libres.
- le transport des charges (trous et électrons) dans chacun des matériaux organiques et la collection des charges aux électrodes.

L'absorption de photons par un matériau organique, chromophore, conduit ce matériau à l'état excité mais ne conduit pas directement à la création de charges électriques libres. Il se crée des paires électron-trou localisées en forte interaction, de nature coulombienne, couramment appelées excitons.

Ces excitons diffusent ensuite vers un site de dissociation, c'est-à-dire à l'interface entre le matériau transporteur de trous et le matériau transporteur d'électrons. La Figure A2 illustre le processus de dissociation.

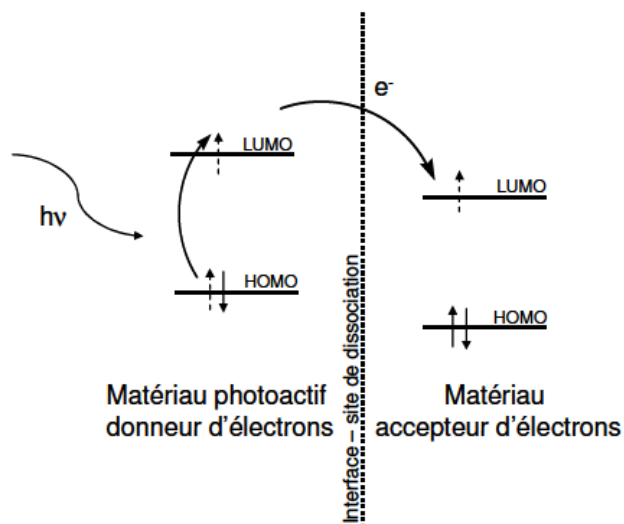


Figure A2. Schéma de création et dissociation de l'exciton.

Chacun des deux matériaux présents dans la couche active possède des niveaux d'énergie différents HOMO et LUMO. A leur interface, une dissociation de l'exciton peut alors être obtenue par un transfert d'électron présent sur un niveau d'énergie plus haut vers un niveau d'énergie plus bas, stabilisant ainsi le système.

Une fois les charges séparées celles-ci doivent être acheminées à chacune des électrodes. Un champ électrique interne est créé en utilisant des électrodes asymétriques et permettant ainsi de collecter les trous à une électrode à bas travail de sortie et les électrons à une autre électrode à haut travail de sortie. La recombinaison des charges durant ce transport jusqu'aux électrodes doit être limitée pour éviter les pertes d'énergie trop importantes. Une dernière étape consiste à collecter les charges aux électrodes.

Différentes structures de cellules solaires organiques ont été développées afin d'améliorer la conversion photovoltaïque. En effet, la génération des porteurs de charge ne dépend pas uniquement de l'absorption mais aussi des mécanismes responsables de la dissociation des excitons. Ces mécanismes sont liés à la composition de la couche active et à la morphologie de la cellule. Parmi ces structures, on peut citer celle la plus répandue : structure hétérojonction en volume (BHJ, *Bulk Heterojunction*) qui a été élaborée dans l'objectif de diminuer la distance de déplacement des porteurs de charge vers l'électrode et par conséquent à limiter leurs recombinaisons. Dans ce cas, les matériaux forment deux réseaux bi-continus interpénétrés avec une séparation de phase optimale.

Dans ce contexte, notre travail consiste à une prédiction théorique, par le biais des méthodes DFT et TDDFT, des propriétés électroniques et optiques de dix composés organiques π -conjugués à base de Thiazolothiazole utilisés comme matériaux donneurs d'électrons dans les cellules de type BHJ dont le PCBM est le matériau accepteur. Cette étude s'avère nécessaire pour discuter d'une part, l'effet des substituants sur les différentes propriétés de ces composés et d'autre part, pour prévoir les matériaux prometteurs dans les cellules solaires organiques.

2. Etude théorique de nouveaux matériaux à base de thiazolothiazole et thiophène candidats pour les cellules solaires organiques de type BHJ :

2.1. Introduction

Depuis leur découverte, les matériaux organiques à base de molécules conjuguées ont suscité un intérêt continu suite à leur pertinence dans plusieurs domaines d'applications, tels que les piles [1], les diodes électroluminescentes [2], les transistors [3] et les cellules photovoltaïques [4]. De nombreux chercheurs se sont intéressés à la synthèse de composés à courte chaîne à base de molécules conjuguées parce qu'ils ne sont pas amorphes et peuvent être synthétisés comme des structures bien définies [5]. Les Molécules ou les polymères conjugués contenant des fragments de thiophène soit dans les chaînes latérales ou bilatérales ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés électroniques uniques, leur haute

efficacité quantique de photoluminescence et leur stabilité thermique [6]. Ces propriétés dépendent du degré de la délocalisation électronique dans ces matériaux et de la modification de la structure chimique due à l'incorporation des porteurs de charge. Afin d'obtenir des matériaux ayant une capacité prédominante, le développement de nouvelles structures est actuellement entrepris faisant appel à l'ingénierie moléculaire.

De nombreuses études ont été faites récemment sur l'intégration des hétérocycles conjugués et leur effet sur les propriétés optoélectroniques [7]. S. Ando et coll. [8] ont développé de nouveaux matériaux à base du thiazolothiazole et du thiophène pour des applications telles que les transistors (OFET). L'introduction d'unités de thiophène et de thiazolothiazole à des oligomères conduit à de fortes interactions intermoléculaires entre les groupements donneur et accepteur et les transistors ainsi fabriqués et montrent une grande stabilité à l'oxygène et d'excellentes mobilités à effet de champ.

Dans ce contexte, une nouvelle série de co-oligomères organiques contenant le thiazolothiazole et une série de cinq composés hétérocycliques ont été synthétisés avec succès [8]. Une meilleure compréhension des propriétés électroniques et optiques de ces matériaux nécessite la connaissance de leur conformation et de leur structure électronique. Les études théoriques sont susceptibles d'établir des relations entre les structures et les propriétés électroniques, et, par suite contribuer à une meilleure compréhension des propriétés des matériaux connus et à la prédiction des propriétés de ceux encore inconnus. Parmi les applications électroniques de ces matériaux est leur utilisation dans des cellules solaires organiques. Notons que la connaissance théorique des niveaux d'énergie HOMO et LUMO est crucial dans l'étude des cellules solaires organiques, du fait qu'ils sont des facteurs très importants pour déterminer s'il y a un transfert de charge efficace entre le donneur et l'accepteur. Dans ce contexte, des méthodes de chimie quantique ont été de plus en plus utilisées pour prédire l'énergie du gap des systèmes conjugués [9-11] et dans le choix des matériaux adéquats pour optimiser les propriétés des dispositifs organiques photovoltaïques.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude théorique détaillée sur de nouveaux composés conjugués à base du thiazolothiazole notés C_i ($i=1,\dots,10$) dont la structure chimique est indiquée dans la Figure A3.

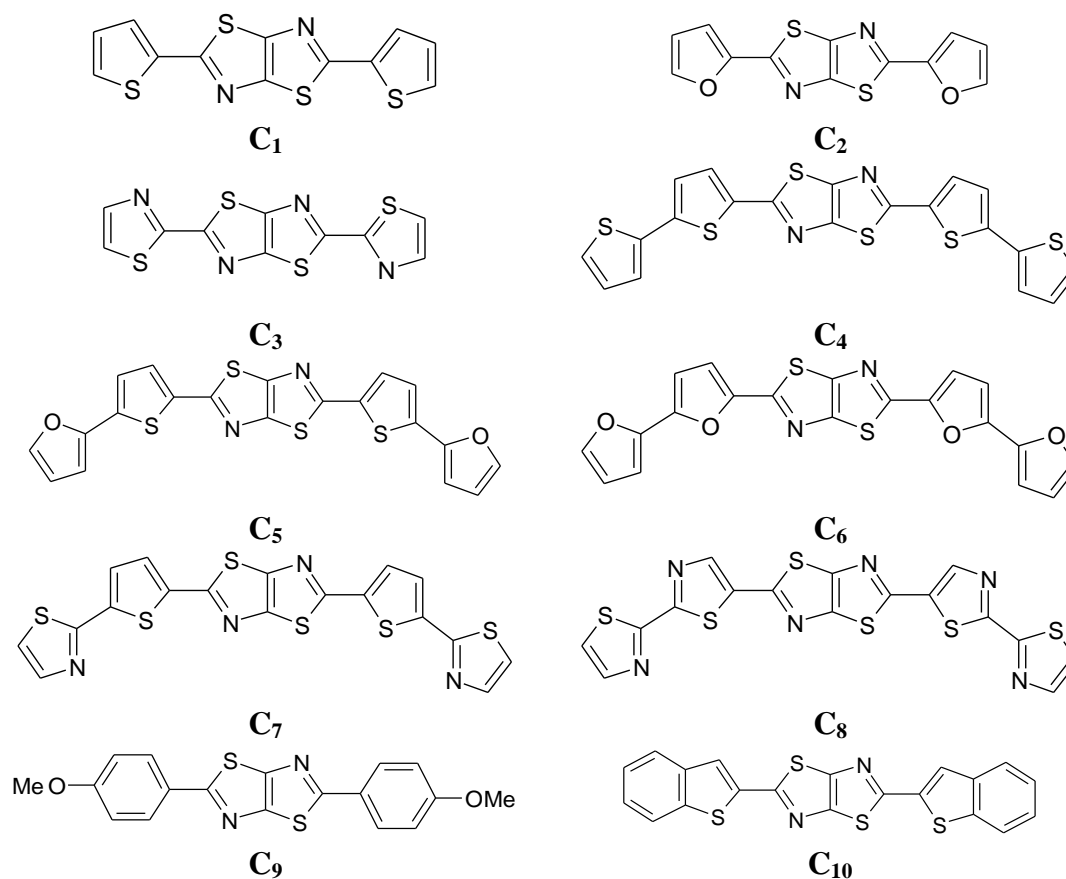


Figure A3. Structures chimiques des composés étudiés

Le thiazolothiazole central est fixé par conjugaison aux deux groupements donneurs D_i ($i=1$ à 10) (hétérocycliques ou groupes phénylènes) formant ainsi des matériaux D_i - π - D_i . Cette étude s'avère nécessaire pour discuter d'une part l'effet des substituants sur les propriétés géométriques et électroniques de ces composés et d'autre part pour prévoir les candidats prometteurs pour l'optoélectronique.

2.2. Méthodes de calcul

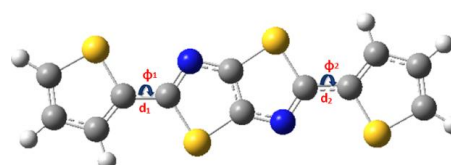
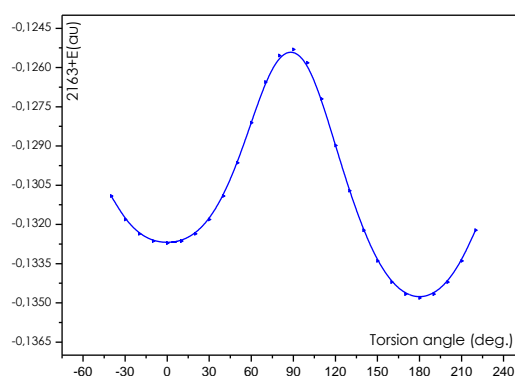
La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide la fonctionnelle d'échange et de corrélation B3LYP [12] et la base de Pople 6-31G (d, p) [13] a été utilisée pour déterminer la géométrie et les propriétés électroniques de tous les matériaux étudiés. Les calculs ont été effectués avec le programme Gaussien 09 [14]. Il a été montré que le niveau DFT-B3LYP/6-31G (d, p) est suffisant pour déterminer d'une façon précise les propriétés géométriques et énergétiques, la structure électronique, les spectres d'absorption et d'émission de nombreuses molécules organiques π -conjuguées [15]. Les énergies des orbitales HOMO, LUMO et le gap ($E_{\text{HOMO}}-E_{\text{LUMO}}$) sont également déduites à partir des conformations les plus

stables des molécules étudiées dans leur état fondamental. Les énergies des états excités et les forces d'oscillateur (OS) ont été calculées par la méthode TD/DFT [16] à partir de la structure entièrement optimisée à l'état fondamental. Selon les résultats obtenus, les spectres UV-Visible d'absorption et d'émission ont été simulés en utilisant le logiciel GaussView 4.1.2 [17]. En outre, le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) des structures optimisées et la représentation de la densité orbitalaire de la HOMO et de la LUMO ont été réalisés au même niveau de théorie à l'aide du programme GaussView. L'algorithme de Berny utilisant les coordonnées internes redondantes [18] a été employé pour la minimisation de l'énergie.

2.3. Résultats et discussions

2.3.1. Surface d'énergie potentielle (SEP)

Comme indiqué sur la Figure A4, la surface d'énergie potentielle (SEP) balayée sur l'angle dièdre S6-C7-C16-S18 (noté Φ) du composé C₁ dans son état fondamental a été étudiée en utilisant le modèle B3LYP/6-31G (d, p). Au cours de la procédure "scan" du code Gaussien 09, tous les paramètres géométriques ont été simultanément optimisés quand l'angle de torsion Φ varie de 0° à 180° par pas de 10°. La Figure A4 montre que la SEP possède deux conformations stables planes et révèle clairement que l'énergie minimale (-2163.134813 u.a à 180°) de la conformation la plus stable correspond à celle où les atomes du soufre S6 et S18 sont du côté opposé (HT-HT) alors que la seconde conformation (-2163.132708 u.a à 0°) est moins favorable en raison de l'encombrement stérique entre les deux atomes de soufre (HH-TT).



(a)

(b)

Figure A4. (a) SEP du composé C₁ obtenue au niveau B3LYP/6-31G (d, p) et (b) Structure chimique optimisée de C₁ le plus stable.

La même méthodologie a été adoptée pour rechercher les conformations les plus stables des autres composés (C_2 à C_{10}). Après une ré-optimisation au niveau B3LYP/6-31G (d, p), nous avons obtenu les structures totalement optimisées et qui sont représentées sur la Figure A5.

2.3.2. Design moléculaire et géométries optimisées

Les structures chimiques des dix molécules étudiées dans ce travail sont représentées sur la Figure A3. A partir de leurs géométries optimisées à l'état fondamental (S_0) (Figure A5) et à l'état excité (S_1) au niveau B3LYP/6-31G (d, p), les paramètres géométriques les plus pertinents (longueurs de liaison intercycliques d et les angles dièdres Φ entre les cycles adjacents) sont reportés dans le Tableau A1. Il est important de signaler que les données théoriques obtenues à partir des géométries optimisées par la DFT sont en excellent accord avec les données expérimentales obtenues par les rayons X [8,19].

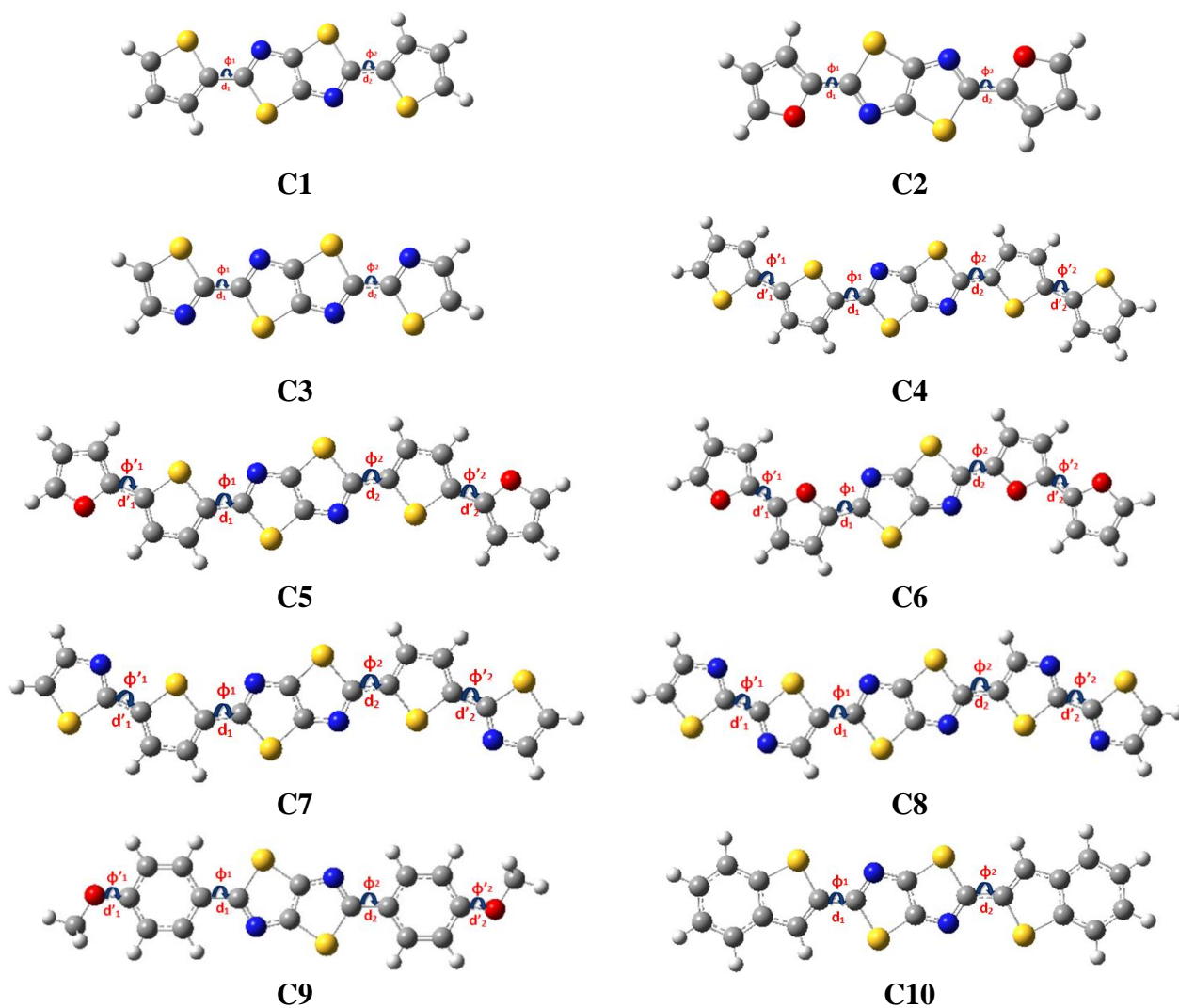


Figure A5. Structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d, p) des composés étudiés.

2.3.2.1. Etat fondamental (S_0)

Les propriétés structurales d'un matériau utilisable dans un dispositif photovoltaïque sont très importantes. En effet, plus ce matériau adopte une géométrie plane, plus le transfert de charge intramoléculaire est favorable. A partir du Tableau A1, l'analyse des valeurs des angles dièdres Φ (180°) montre que toutes les molécules possèdent une conformation similaire plane (Figure A5). Quand aux valeurs des longueurs de liaison d_1 et d_2 , elles sont d'environ 1.437 – 1.462 Å. En effet, dans ces systèmes D_i - π - D_i , le groupement π -conjugué est utilisé comme un pont de transfert de charge intramoléculaire (TCI). Ainsi, la longueur de liaison entre les groupements D_i et le π -conjugué (thiazolothiazole) peut élucider une interaction réelle dans le système. Cette courte distance de liaison notée (ayant un caractère particulier C=C) peut favoriser le transfert de charge intramoléculaire.

Tableau A1: Paramètres pertinents des structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d, p) des composés étudiés à l'état fondamental (S_0) par DFT et excité (S_1) par TD/DFT.

Composé	d_1		d_2		d'_1		d'_2	
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
C₁	1.443	1.408	1.443	1.408				
C₂	1.442	1.411	1.442	1.411				
C₃	1.446	1.410	1.446	1.410				
C₄	1.438	1.407	1.438	1.407	1.446	1.428	1.446	1.428
C₅	1.438	1.408	1.438	1.408	1.439	1.424	1.439	1.424
C₆	1.437	1.410	1.437	1.410	1.434	1.419	1.434	1.419
C₇	1.440	1.408	1.440	1.408	1.446	1.427	1.446	1.427
C₈	1.440	1.408	1.440	1.408	1.447	1.427	1.447	1.427
C₉	1.462	1.425	1.462	1.425	1.361	1.358	1.361	1.358
C₁₀	1.443	1.409	1.443	1.409	***	***	***	***

Composé	Φ_1		Φ_2		Φ'_1		Φ'_2	
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
C₁	180.0	180.0	180.0	180.0				
C₂	180.0	180.0	180.0	180.0				
C₃	180.0	180.0	180.0	180.0				
C₄	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C₅	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C₆	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C₇	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C₈	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C₉	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C₁₀	180.0	180.0	180.0	180.0				

Nous remarquons aussi une légère augmentation des valeurs de d'_1 et d'_2 en allant de C_4 à C_9 (Tableau A1). Cela est probablement dû à l'extension de la conjugaison notamment pour le

composé C₄. Ces modifications peuvent vraisemblablement affecter les propriétés électroniques (gap, E_{HOMO}, E_{LUMO},...).

2.3.2.2. Premier état excité (S₁)

A l'aide de la méthode TDDFT, nous avons recherché les paramètres pertinents des structures optimisées des composés étudiés dans leur premier état excité (S₁) obtenus à la géométrie optimisée au niveau B3LYP/6-31G (d, p) de l'état fondamental (S₀) (Tableau A1). Par comparaison entre S₀ et S₁, les valeurs obtenues pour les angles dièdres entre les différents cycles adjacents restent inchangées ($\Phi=180^\circ$) montrant ainsi que les molécules ont gardé leur planéité à leur premier état excité. Concernant les distances de liaison, nous remarquons à un raccourcissement qui varie de 0.02 à 0.04 Å, facilitant ainsi le transfert de charge intramoléculaire.

2.3.3. Orbitales moléculaires frontières HOMO–LUMO

La connaissance théorique des niveaux d'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est cruciale dans l'étude des cellules solaires organiques. Par ailleurs, les niveaux énergétiques HOMO et LUMO du donneur et de l'accepteur pour les dispositifs photovoltaïques sont des facteurs très importants pour déterminer si le transfert de charge entre le donneur et l'accepteur est efficace. Ces niveaux énergétiques peuvent être obtenus expérimentalement à partir des potentiels d'oxydation et de réduction mesurés par la voltampérométrie cyclique [20]. Théoriquement, ces propriétés électroniques peuvent être déterminées par la méthode DFT [21]. Nous avons donc calculé pour l'ensemble des molécules étudiées, à partir de la conformation la plus stable de chacune, les valeurs des énergies HOMO (eV), LUMO (eV) et du gap (eV) au niveau B3LYP/6-31G (d, p). Les résultats obtenus sont donc regroupés dans le Tableau A2. Les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO des matériaux organiques (C₁ à C₁₀) sont présentés sur la Figure A6.

En analysant les résultats reportés sur cette figure, pour les différents matériaux, nous remarquons d'abord que le niveau énergétique LUMO de tous les composés étudiés est au-dessus de celui du composé accepteur (PCBM). La différence entre ces deux niveaux est de l'ordre de 0.90 eV, montrant ainsi que le transfert de charge photo-excité des composés C_i au PCBM est possible [22].

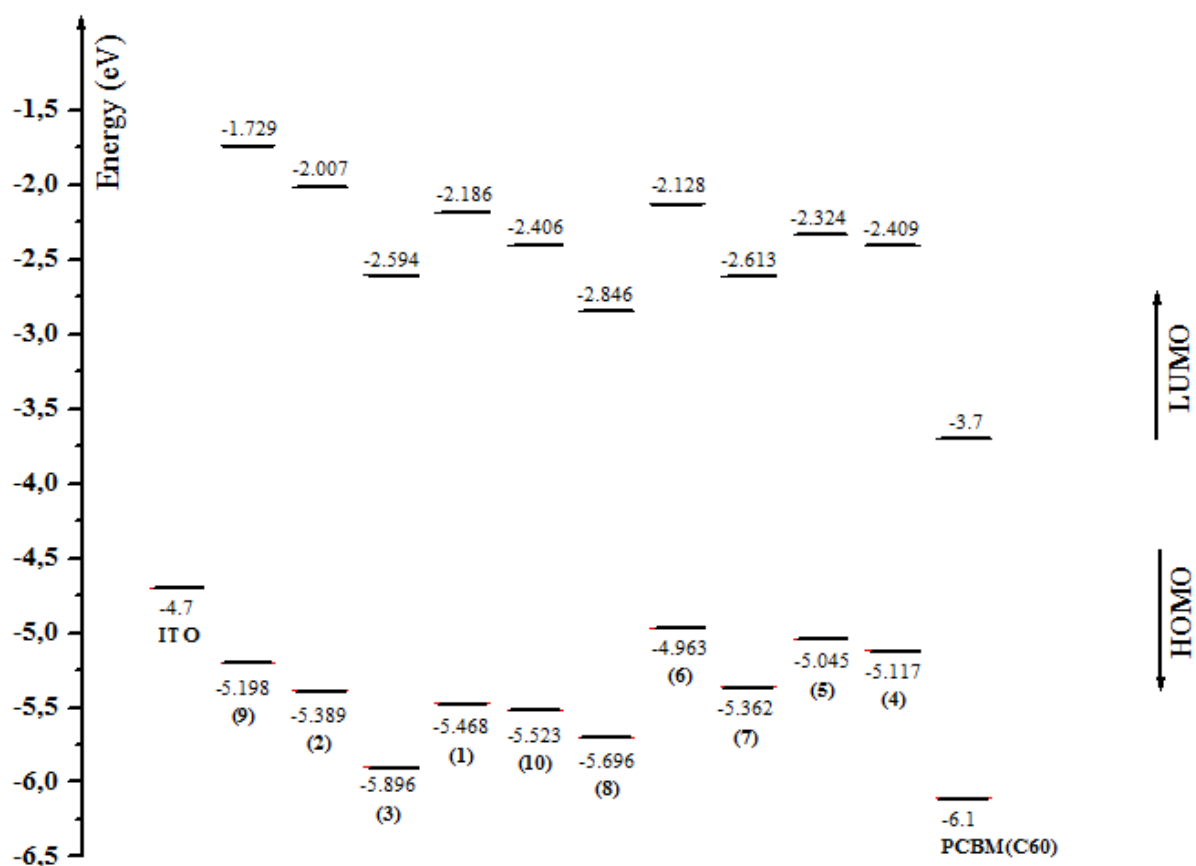


Figure A6 : Niveaux énergétiques (eV) des orbitales HOMO et LUMO des molécules étudiées calculés au niveau B3LYP/6-31G (d, p) et ceux du groupement accepteur PCBM

Tableau A2. Valeurs des énergies (eV) d'HOMO, LUMO et gap (E_g) pour les molécules étudiées calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).

Composé	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)
C ₁	-5.468	-2.186	3.282
C ₂	-5.389	-2.007	3.382
C ₃	-5.896	-2.594	3.301
C ₄	-5.117	-2.409	2.708
C ₅	-5.045	-2.324	2.721
C ₆	-4.963	-2.128	2.835
C ₇	-5.362	-2.613	2.748
C ₈	-5.696	-2.846	2.852
C ₉	-5.198	-1.729	3.469
C ₁₀	-5.523	-2.406	3.118

Ensuite, d'après le Tableau A2, nous pouvons noter que l'énergie du gap diminue quand on passe de C₉ à C₄ selon l'ordre C₉> C₂> C₁> C₃> C₁₀> C₈> C₆> C₇> C₅> C₄. Ceci est probablement dû à l'effet électro-donneur du groupement méthoxybenzène qui est plus fort que celui des autres groupes. Avec une énergie du gap égale à 2.708 eV, le composé C₄ est le candidat le plus prometteur pour des applications en optoélectronique.

Afin de bien examiner les propriétés électroniques des oligomères étudiés, il est important d'analyser également les distributions de la densité électronique dans les orbitales frontières HOMO et LUMO puisqu'elles fournissent une indication qualitative raisonnable sur les propriétés d'excitation et la capacité du transport de l'exciton (électron-trou) [23]. La Figure A7 représente ces orbitales pour les molécules C₁ à C₁₀ où on observe clairement que la distribution électronique est étalée sur toute la chaîne conjuguée des composés étudiés. La remarque principale est que l'HOMO possède un caractère antiliant entre les unités consécutives tandis que la LUMO se présente avec un caractère liant entre les noyaux. Le changement dans la distribution électronique entre HOMO et LUMO est toujours important pour favoriser un transfert de charge intramoléculaire lors de l'excitation.

2.3.4. Propriétés photovoltaïques

En général, les cellules solaires organiques (BHJ) sont constituées d'un mélange hétérogène d'une molécule π -conjuguée comme groupement donneur et d'un dérivé de fullerène comme accepteur [24]. Dans ce travail, on étudie les propriétés photovoltaïques des composés C_i comme matériau donneur mélangé avec le PCBM, qui est l'accepteur le plus largement utilisé dans des dispositifs solaires. Le processus photovoltaïque est donné dans le contexte général de cette annexe. Pour le bon fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique, de nombreux paramètres doivent être pris en compte. Les niveaux d'énergie de chacun des matériaux doivent être adaptés pour générer un maximum de porteurs de charge et pour qu'il y ait un bon transfert électronique entre le donneur et l'accepteur. Ces deux matériaux sont choisis de façon à ce que le niveau de la LUMO du donneur soit plus élevé que celui de l'accepteur. La différence entre ces deux niveaux d'énergie doit être suffisamment large (valeur positive) pour assurer une séparation de charge efficace [25]. Notons $\alpha_i = E_{\text{LUMO}}(\text{D}) - E_{\text{LUMO}}(\text{A})$ est la différence d'énergie de la LUMO des composés C_i étudiés (D) et celle du PCBM (A).

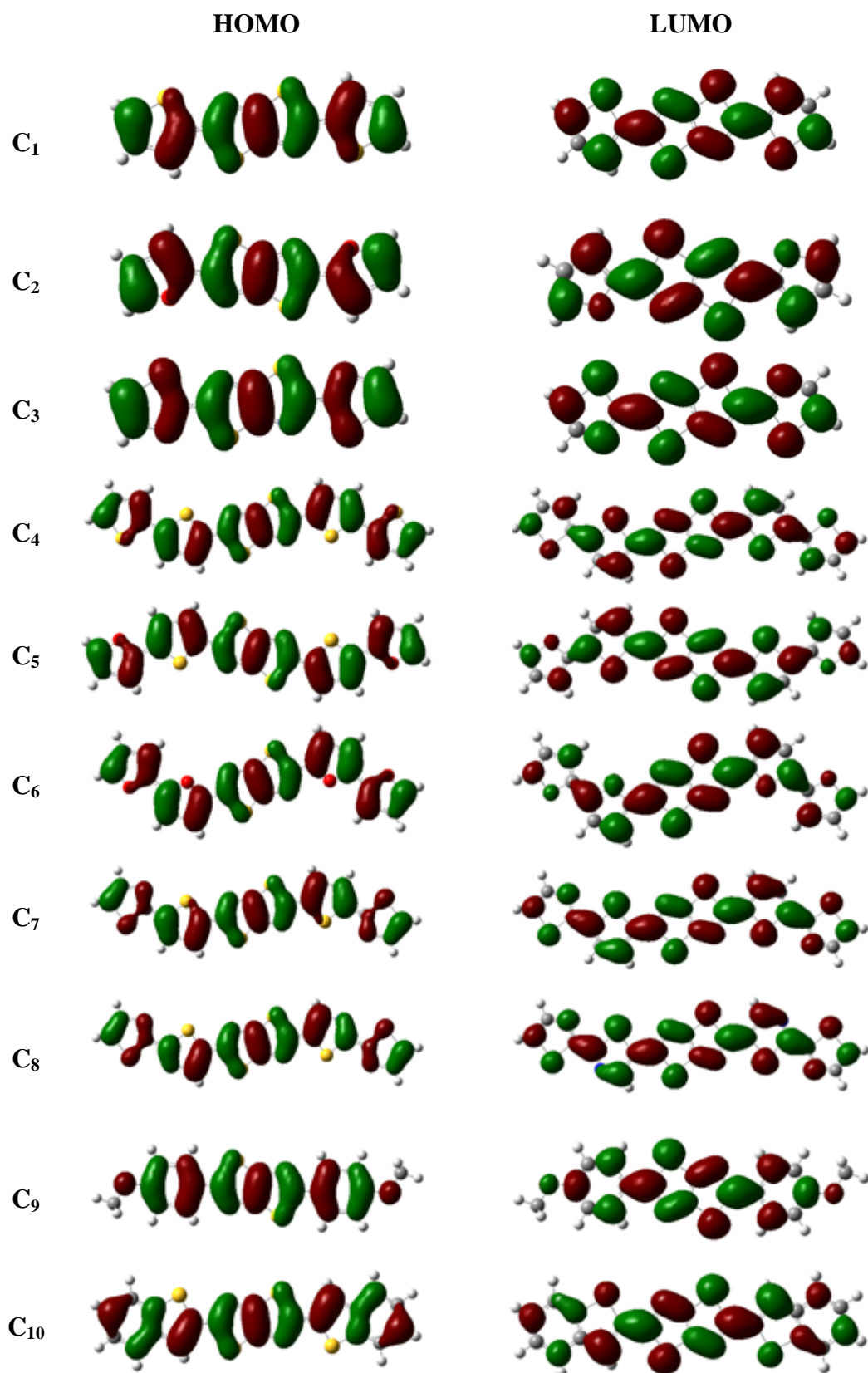


Figure A7. Isosurfaces des orbitales frontières HOMO et LUMO des composés C1 à C10 obtenues au niveau B3LYP/6-31G (d, p).

Dans notre cas, la valeur α_i reportée dans le Tableau A3 varie de 0.380 à 1.497 eV, ce qui permet d'assurer une séparation de charges efficace, donc une bonne efficacité du système donneur/accepteur (C_i/PCBM).

D'autre part, afin d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque, on détermine le rendement de conversion en puissance η (noté aussi PCE : *Power of Conversion Efficiency*) à partir de l'équation suivante:

$$\eta = \frac{FF \times V_{oc} \times J_{sc}}{P_{in}}$$

où P_{in} est la densité de puissance incidente, J_{SC} est la densité du courant en court-circuit, V_{oc} est la tension en circuit ouvert, et FF désigne le facteur de remplissage. Ce rendement est directement proportionnel à la V_{oc} délivrée par le dispositif. Pour avoir un rendement de photoconversion important, il faut entre autres une V_{oc} élevée.

Dans une cellule organique à hétérojonction de type BHJ, lorsque l'architecture du dispositif et les conditions opératoires sont maintenues constantes (température ambiante, intensité d'éclairage,...) pour une série de matériaux, la seule limitation à V_{oc} est le choix d'un mélange (donneur et accepteur) approprié. Les propriétés électroniques du donneur et de l'accepteur sont donc des paramètres clés.

Sans tenir en considération les autres facteurs influençant la valeur de la V_{oc} tels que la morphologie de la couche active ou le potentiel électrochimique de la cathode, le paramètre V_{oc} d'une cellule solaire BHJ est théoriquement lié à la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire (HOMO) du donneur et la LUMO de l'accepteur, en tenant compte de la perte d'énergie pendant la génération de charge [26]. D'où, la valeur maximale de la V_{oc} est estimée d'après l'expression suivante :

$$V_{oc} = E_{LUMO}(\text{accepteur}) - E_{HOMO}(\text{donneur}) - 0,3$$

Ce paramètre important a été calculé pour l'ensemble des molécules étudiées, il varie de 1.437 eV à 2.370 eV (Tableau A3) ; ces valeurs sont importantes et suffisantes pour une injection efficace d'électrons.

Tableau A3. Valeurs de l'énergie (eV) d'HOMO, LUMO et la tension en circuit ouvert V_{oc} .

Composé	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	V_{oc} (eV)	α_i (eV)
C ₁	-5.468	-2.186	1.942	1.040
C ₂	-5.389	-2.007	1.863	1.219
C ₃	-5.896	-2.594	2.370	0.632
C ₄	-5.117	-2.409	1.591	0.817
C ₅	-5.045	-2.324	1.519	0.902
C ₆	-4.963	-2.128	1.437	1.098
C ₇	-5.362	-2.613	1.836	0.613
C ₈	-5.696	-2.846	2.370	0.380
C ₉	-5.198	-1.729	1.672	1.497
C ₁₀	-5.523	-2.406	1.997	0.820

2.3.5. Propriétés optiques

Le caractère semi-conducteur commun aux polymères et oligomères conjugués à l'état neutre est à la base du développement des OLED, des OFET et des cellules photovoltaïques. L'optimisation des performances des composants organiques peut être envisagée en contrôlant et en ajustant les spectres d'absorption et d'émission des systèmes conjugués, leurs rendements de photoluminescence ainsi que leurs potentiels d'oxydation et de réduction. Ces paramètres sont directement liés au potentiel d'ionisation (PI), à l'affinité électronique (AE) et finalement à l'énergie du gap (E_g) de ces systèmes conjugués.

2.3.5.1. Propriétés d'absorption

Les spectres UV-Visible des composés étudiés C_i ont été obtenus à partir de la structure la plus stable de chaque composé par des calculs TD-B3LYP en utilisant la base 6-31G (d, p). Les valeurs de la longueur d'onde maximale (λ_{max} en nm), de l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_1$ (ΔE en eV) ainsi que les valeurs de la force d'oscillateur (f) sont données dans le Tableau A4. Pour chaque composé, la transition la plus probable (ayant la force d'oscillateur la plus importante) correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$ (S_0 est l'état fondamental de l'espèce neutre et S_1 désigne le premier état singulet excité). Pour tous les systèmes étudiés, nous avons noté de façon générale que la longueur d'onde d'absorption λ_{max} et la force d'oscillateur f augmentent progressivement avec l'extension de la longueur de conjugaison. Les données du Tableau A4 montrent aussi qu'il y a un déplacement bathochromique lorsqu'on passe de C₂ à C₄ dans

l'ordre suivant : C2, C9, C3, C1, C10, C6, C8, C7, C5, C4, et possèdent respectivement des λ_{\max} de l'ordre de 385.5, 388.0, 400.0, 402.2, 430.0, 472.5, 477.3, 491.2, 493.2, 498.7 nm, ce qui est cohérent avec les résultats théoriques décrivant l'évolution du gap d'énergie. En effet, le composé C4 qui se présente avec la plus faible énergie d'excitation (2.49 eV), la plus faible énergie gap (2.708 eV) et la plus forte valeur du maximum d'absorption (498.7 nm) est un matériau prometteur pour des applications dans le domaine de l'électronique organique.

2.3.5.2. Propriétés d'émission

Afin d'étudier les propriétés d'émission des composés C_i ($i = 1$ à 10), la méthode TDDFT a été appliquée à la géométrie optimisée du premier état excité au niveau de la méthode B3LYP/6-31G (d, p); les résultats théoriques des propriétés des émissions sont présentés dans le Tableau A5. Pour chaque composé, le spectre d'émission résultant de l'état S_1 est attribué à la transition principale $\pi^* \rightarrow \pi$ ayant le caractère LUMO \rightarrow HOMO prononcé, et par conséquent le phénomène de fluorescence n'est autre que l'inverse du phénomène de l'absorption. En analysant les différents résultats, nous constatons que l'émission observée est décalée vers le rouge au niveau des spectres de la photoluminescence (PL) lors du passage de C9 à C4, ce qui est en raisonnable accord avec les résultats obtenus dans le cas d'absorption. Le spectre PL du composé C4 a un maximum vers 566.8 nm avec une forte intensité $f = 1.927$.

Nous pouvons également noter que les valeurs relativement élevées de déplacement de Stokes (SS) sont obtenues pour C4 (68 nm, Tableau A6). En fait, le déplacement de Stokes, qui est défini comme la différence entre les maxima d'absorption et d'émission, est généralement lié aux largeurs des deux bandes d'absorption et d'émission [27].

Tableau A4. Données des spectres d'absorption obtenues par la méthode TDDFT pour les composés étudiés aux géométries optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d, p).

Composé	Excitation	Transition	Composition	ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	f
C ₁	S ₀ → S ₁	HOMO → LUMO	0.71	3.08	402.2	1.001
C ₂	S ₀ → S ₁	HOMO → LUMO	0.71	3.22	385.5	1.027
C ₃	S ₀ → S ₁	HOMO → LUMO	0.71	3.10	400.0	0.969
C ₄	S ₀ → S ₁	HOMO → LUMO	0.71	2.49	498.7	1.781
C ₅	S ₀ → S ₁	HOMO → LUMO	0.71	2.51	493.2	1.720
C ₆	S ₀ → S ₁	HOMO → LUMO	0.71	2.62	472.5	1.586
C ₇	S ₀ → S ₁	HOMO → LUMO	0.71	2.52	491.2	1.773
C ₈	S ₀ → S ₁	HOMO → LUMO	0.71	2.60	477.3	1.695
C ₉	S ₀ → S ₁	HOMO → LUMO	0.71	3.20	388.0	1.300
C ₁₀	S ₀ → S ₁	HOMO → LUMO	0.71	2.88	430.0	1.491

Tableau A5. Données des spectres d'émission obtenues par la méthode TDDFT pour les composés étudiés aux géométries optimisées du premier état excité au niveau B3LYP/6-31G (d, p).

Composé	Excitation	Transition	Composition	ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	f	Durée de vie radiative (ns)
C ₁	S ₁ → S ₀	LUMO → HOMO	0.61	2.71	457.3	1.056	2.98
C ₂	S ₁ → S ₀	LUMO → HOMO	0.61	2.85	434.4	1.066	2.66
C ₃	S ₁ → S ₀	LUMO → HOMO	0.60	2.73	454.3	1.036	2.99
C ₄	S ₁ → S ₀	LUMO → HOMO	0.71	2.19	566.8	1.927	2.50
C ₅	S ₁ → S ₀	LUMO → HOMO	0.61	2.23	555.1	1.857	2.50
C ₆	S ₁ → S ₀	LUMO → HOMO	0.61	2.35	528.3	1.718	2.43
C ₇	S ₁ → S ₀	LUMO → HOMO	0.71	2.21	561.1	1.920	2.46
C ₈	S ₁ → S ₀	LUMO → HOMO	0.71	2.25	550.0	1.850	2.46
C ₉	S ₁ → S ₀	LUMO → HOMO	0.71	2.80	442.9	1.371	2.15
C ₁₀	S ₁ → S ₀	LUMO → HOMO	0.71	2.53	491.0	1.607	2.24

Tableau A6. Déplacement de Stokes (SS) (nm) des composés étudiés.

Composé	$\lambda_{\text{absorption}}$ (nm)	$\lambda_{\text{émission}}$ (nm)	SS (nm)
C ₁	402.2	457.3	55,10
C ₂	385.5	434.4	48,90
C ₃	400.0	454.3	54,30
C ₄	498.7	566.8	68,10
C ₅	493.2	555.1	61,90
C ₆	472.5	528.3	55,80
C ₇	491.2	561.1	69,90
C ₈	477.3	550.0	72,70
C ₉	388.0	442.9	54,90
C ₁₀	430.0	491.0	61,00

Nous avons également calculé la durée de vie radiative pour l'ensemble des molécules étudiées C_i pour une émission spontanée en utilisant les probabilités de transition d'Einstein selon la formule suivante [28]:

$$\tau = c^3 / 2 (E_{\text{Flu}})^2 f$$

où c est la vitesse de la lumière, E_{Flu} est l'énergie d'excitation (notée ΔE Tableau A5), et f est la force d'oscillateur (OS). La durée de vie calculée τ , pour les composés étudiés est représentée dans le Tableau A5. Une Courte durée de vie radiative peut conduire à une haute efficacité d'émission de la lumière, tandis qu'une longue durée de vie radiative peut faciliter le transfert d'électrons. Les valeurs de durée de vie radiative des composés étudiés varient de 2.15 à 2.99 ns dans l'ordre suivant C9 < C10 < C6 < C7 < C8 < C4 < C5 < C2 < C1 < C3.

2.3.6. Dopage

Une des caractéristiques la plus importante des systèmes π -conjugués (polymères, oligomères,...) est leur capacité de devenir plus conducteurs après oxydation ou réduction. L'oxydation ou la réduction d'un composé π -conjugué (la perte ou le gain d'un électron, respectivement) par un processus de dopage (chimique, électrochimique ou photochimique), permet la création de charges électriques dans le composé. Si la charge créée est positive (radical cation) ou négative (radical anion), elle sera appelée polaron cationique ou polaron anionique.

Dans cette partie, nous présentons une étude de l'effet de dopage sur les propriétés structurales et électroniques des différentes molécules étudiées. La détermination de la structure des molécules chargées ainsi que les propriétés électroniques (potentiel d'ionisation PI et affinité électronique AE) est donc primordiale.

2.3.6.1. Géométries optimisées des molécules chargées (polarons)

L'optimisation de la structure des molécules étudiées dopées (oxydée ou réduite) a été réalisée par le modèle UB3LYP/6-31G (d,p), en partant des structures totalement optimisées de la forme neutre. Nous avons regroupé les valeurs comparatives des paramètres géométriques pertinents des composés étudiés à l'état neutre et à l'état dopé dans le Tableau A7. L'analyse des résultats montre que, quelque soit la molécule étudiée, les liaisons simples deviennent plus courtes tandis que les doubles deviennent plus longues lors du processus de dopage. Les liaisons entre les cycles adjacents sont plus longues qu'une double liaison normale. On assiste donc à une distorsion quinoïque en forme spirale suite au dopage. Ces résultats sont cohérents avec des calculs ab initio type HF et des calculs DFT [29, 30] sur des oligo-thiophènes. La géométrie optimisée du composé dopé indique la formation d'un polaron localisé au centre de la molécule qui s'étend sur les unités de répétition adjacentes. Les espèces chargées sont caractérisées par un renversement de liaison simple C—C en double liaison; ce processus géométrique induit donc l'apparition d'un fort caractère quinoïque au sein du squelette de la molécule.

Tableau A7. Paramètres géométriques des composés étudiés obtenus au niveau UB3LYP/6-31G (d, p) à l'état dopé

Composé	d1			d2			d'1			d'2		
	M	M ⁺	M ⁻	M	M ⁺	M ⁻	M	M ⁺	M ⁻	M	M ⁺	M ⁻
C ₁	1.443	1.411	1.417	1.443	1.411	1.417						
C ₂	1.442	1.410	1.419	1.442	1.410	1.419						
C ₃	1.446	1.418	1.414	1.446	1.418	1.414						
C ₄	1.438	1.411	1.413	1.438	1.411	1.413	1.446	1.428	1.433	1.446	1.428	1.433
C ₅	1.438	1.412	1.413	1.438	1.412	1.413	1.439	1.421	1.430	1.439	1.421	1.430
C ₆	1.437	1.410	1.414	1.437	1.410	1.414	1.434	1.416	1.426	1.434	1.416	1.426
C ₇	1.440	1.412	1.414	1.440	1.412	1.414	1.446	1.434	1.426	1.446	1.434	1.426
C ₈	1.440	1.413	1.415	1.440	1.413	1.415	1.447	1.431	1.429	1.447	1.431	1.429
C ₉	1.462	1.429	1.434	1.462	1.429	1.434	1.361	1.333	1.386	1.361	1.333	1.386
C ₁₀	1.443	1.415	1.414	1.443	1.415	1.414						

2.3.6.2. Potentiel d'ionisation et affinité électronique

Dans le Tableau A8, nous avons regroupé les valeurs du potentiel d'ionisation (PI) et de l'affinité électronique (AE) des composés étudiés, calculés au niveau de la méthode B3LYP/6-31G (d, p) de deux manières différentes :

- verticale (à la géométrie optimisée de l'état neutre) ;
- adiabatique (à la géométrie optimisée des deux états neutre et chargé).

De ce Tableau, on remarque que les énergies nécessaires pour créer un trou (PI) dans les composés étudiés C_i ($i=1$ à 10) varie de 6.12 à 7.32 eV tandis que les énergies nécessaires pour accepter un électron (AE) varie de -1.73 à -0.42 eV. De ces valeurs, nous constatons que le composé C_6 , ayant la plus faible valeur du PI (6.127 eV), est le meilleur matériau transporteur de trous alors que le composé C_9 possédant la plus grande valeur de l'AE (-0.424 eV) est qualifié d'excellent matériau transporteur d'électrons.

Tableau A8. Potentiel d'ionisation (PI) et affinité électronique (AE) des composés étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-31G (d,p).

Composé	PI (eV)		AE (eV)	
	Vertical	Adiabatique	Verticale	Adiabatique
C_1	6.872	6.699	-0.818	-0.942
C_2	6.847	6.682	-0.558	-0.689
C_3	7.321	7.153	-1.193	-1.348
C_4	6.223	6.081	-1.305	-1.412
C_5	6.170	6.034	-1.180	-1.285
C_6	6.126	5.997	-0.926	-1.038
C_7	6.485	6.485	-1.507	-1.632
C_8	6.842	6.691	-1.728	-1.844
C_9	6.490	6.304	-0.424	-0.574
C_{10}	6.721	6.581	-1.204	-1.330

Les tendances des valeurs du PI et de l'AE pour ces composés sont semblables aux tendances des valeurs négatives de leurs niveaux HOMO et LUMO. Une corrélation linéaire peut être obtenue suivant les équations de régression (Figure A8).

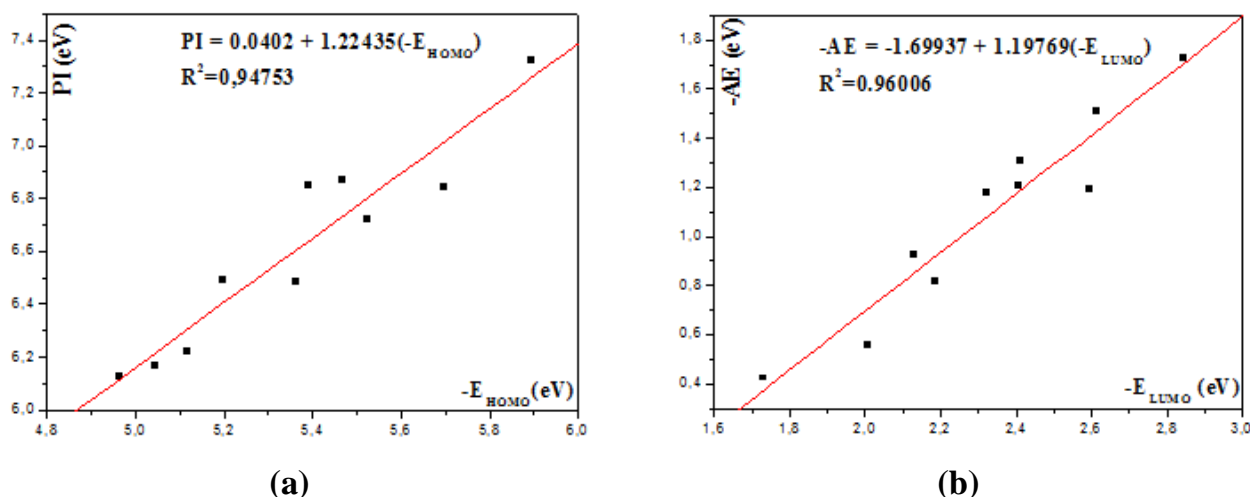


Figure A8. Corrélation entre les valeurs des énergies B3LYP/6-31G (d, p) de (a) HOMO et du potentiel d'ionisation (PI) (b) LUMO et de l'affinité électronique (AE), des composés étudiés.

R^2 est la constante de régression. Ces équations de régression peuvent fournir une formule simple pour prédire le PI et l'AE d'autres composés similaires à partir des énergies de leurs orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO.

2.3.7. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons effectué des calculs de chimie quantique de type DFT et TD-DFT en utilisant la fonctionnelle hybride d'échange et de corrélation B3LYP et la base 6-31G (d, p). Ce modèle nous a permis de déterminer les structures optimisées et les propriétés électroniques et optiques (E_{HOMO} , E_{LUMO} , gap, λ_{abs} , λ_{em} , V_{oc} , PI, AE, ...) de divers composés conjugués à base du thiazolothiazole. De cette étude, il ressort les conclusions suivantes:

- ❖ Les structures optimisées de tous les composés étudiés ont une conformation similaire (plane). Nous avons constaté que la nature des groupements donneurs (Di) n'influence pas les paramètres géométriques, par contre l'énergie gap de la bande interdite croit en passant de C4 à C9 suivant cet ordre : C4 < C5 < C7 < C6 < C8 < C10 < C1 < C3 < C2 < C9. Avec une valeur de gap de 2.708 eV, le composé C4 est supposé être le meilleur matériau dû à ses propriétés photo-physiques les plus remarquables.
- ❖ Toutes les molécules étudiées peuvent être utilisées comme des sensibilisateurs du fait que le processus d'injection d'électrons à partir de la molécule excitée vers la LUMO de PCBM est suffisamment efficace, donc on peut les considérer comme matériaux prometteurs pour des applications dans le domaine des cellules solaires organiques.

- ❖ Tous les composés étudiés absorbent dans le visible et montrent un déplacement bathochromique du C2 à C9 selon l'ordre suivant C2, C9, C3, C1, C10, C6, C8, C7, C5, C4. Les mêmes résultats ont été obtenus lors de l'étude des propriétés d'émission.
- ❖ Après dopage, nous prévoyons que le composé C6 possédant le plus faible PI est le meilleur transporteur de trou, tandis que le composé C9 ayant la plus grande AE est le meilleur transporteur d'électrons.
- ❖ Un parfait accord est observé entre les propriétés géométriques, électroniques, d'absorption et d'émission.
- ❖ Ces matériaux sont suggérés comme matériaux prometteurs dans le domaine de l'optoélectronique :
 - A l'état neutre, ils possèdent des valeurs intéressantes de tension V_{oc} , ils peuvent donc être utilisés comme sensibilisateurs pour des cellules solaires organiques ;
 - A l'état dopé, ils possèdent de faibles valeurs de gap, ils peuvent donc être utilisés comme matériaux actifs pour les diodes électroluminescentes (OLED) et les transistors à effet de champs (OFET).

Références

- [1] H.S. Nalwa, Editor, Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymer, John Wiley, New York (1997); Nguyen, V. C., Potje-Kamloth, K. Thin Solid Films 338(1999) 142.
- [2] R.E. Gill, G.G. Malliaras, J. Wildeman, G. Hadziioannou, Adv. Mater. 6 (1994) 132.
- [3] F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, Adv. Mater, 2 (1990) 562.
- [4] G. Wang , S. Qian , J. Xu, W. Wang, X. Liu, X. Lu , F. Li. Physica, Part B, 279 (2000) 116.
- [5] Ningjuan Zheng, Bao Li, Changwei Ma, Tie Chen, Yuhe Kan, Bingzhu Yin, Tetrahedron, 68 (2012) 1782. K. Müllen, G. Wegner (Eds.), *Electronic Materials: The oligomers Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, pp. 105-197.
- [6] Hisao Yanagi, Takayuki Morikawa, Shu Hotta, Kiyoshi Yase, Adv. Mater., 13 (5) (2001) 313; H. Yanagi, T. Morikawa, S. Hotta, Appl. Phys. Lett., 81 (8) (2002) 1512; F. Martínez, G. Neculqueo, S.O. Vásquez, R. Letelier, M.T. Garland, A. Ibañez, J.C. Bernède. Journal of Molecular Structure, 973 (2010) 56.
- [7] J. Cornil, D. Beljonne, J. L. Brédas, K. Müllen, G. Wegner (Eds.) *Electronic Materials: The oligomers Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, pp. 432-447; N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* 258 (1992) 1474.
- [8] S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita. Synth. Met. 156 (2006) 327.
- [9] S. Bouzakraoui, S. M. Bouzzine, M. Bouachrine, M. Hamidi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 725 (2005) 39.
- [10] S. M. Bouzzine, A. Makayssi, M. Hamidi, M. Bouachrine, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 851 (2008) 254.
- [11] A. Cravino, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 1931.
- [12] S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Aleveque, P. Frere, J. Roncali. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3459.
- [13] J.A. Mikroyannidis, D.V. Tsagkournos, P. Balraju, G.D. Sharma, Journal of Power Sources, 196 (2001) 4152.
- [14] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, Jr., K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M.Ishida, T. Nakajima,

Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, GAUSSIAN 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2009.

[15] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 76, W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 643; P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Mol. Phys.*, 27 (1974) 209; M.S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 76 (1980) 33.

[16] M. Casida, Time dependent density functional response theory for molecules, D.P. Chong (Ed.), *Recent Advances in Density Functional Methods*, vol. 1 World Scientific, Singapore (1995) 155; M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, 108 (1998), 4439; R.E. Stratmann, G.E. Scuseria, M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.*, 109 (1998) 8218; S. Hirata, M. Head-Gordon *Chem. Phys. Lett.*, 302 (1999) 375.

[17] R. I.I. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView Version 4.1.2, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS (2007).

[18] C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, M.J. Frisch, Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states, *J. Comput. Chem.* 17 (1996) 49.

[19] M. Bouachrine, A. Echchary, S.M Bouzzine, M. Amine, M. Hamidi, A. Amine, T. Zair. *Phys. Chem. News.* 58 (2011) 61.

[20] Polec I.A., Goris L., Nicolas M., Loi M.A., Adriaensens P.J., Lutsen L., Manca J.V., Vanderzande D., Sariciftci N.S., *Polym. J. Sci. A : Polym. Chem.*, 41, **2003**, 1034-1045.

[21] L. Yang, J. Feng, A. Ren, *Polymer*, 46 (2005) 10970.

[22] M. Xu, S. Wenger, H. Bala, D. Shi, R. Li, Y. Zhou, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang. *J. Phy. Chem.* 113 (2009) 2966.

[23] J.-L. Bredas, M.D. McGehee, Z. Bao *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5823.

[24] H. Derouiche, V. Djara, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91 (2007)1163; L. Zhang, Q. Zhang, H. Ren, H. Yan, J. Zhang, H. Zhang, J. Gu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92 (2008) 581 ; S. Gunes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci. *Chem. Rev* 107 (2007) 1324 ; G. Dennler, M.C. Scharber, C. Brabec, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1323.

- [25] Y.J. He, H.-Y. Chen, J.H. Hou, Y.F. Li, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1377 ; F.B. Kooistra, J. Knol, F. Kastenberg, L.M. Popescu, W.J.H. Verhees, J.M. Kroon, J.C. Hummelen, *Org. Lett.* 9 (2007) 551.
- [26] A. Gadisa, M. Svensson, M.R. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 1609; M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, *Adv. Mater.* 18 (2006) 789; C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 374
- [27] J.-S.K. Yu, W.-C. Chen, C.-H. Yu, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4268.
- [28] V. Lukès, A. Aquino, H. Lischka, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 10232.
- [29] J. Casado, V. Hernández, F.J. Ramirez, J.T. López Navarrete, 463 (1999) 211.
- [30] S. M. Bouzzine, S. Bouzakraoui, M. Bouachrine, M. Hamidi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 726 (2005) 271.

Annexe 2

Publications



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saa

Theoretical investigation of new thiazolothiazole-based D- π -A organic dyes for efficient dye-sensitized solar cell



Asmae Fitri^a, Adil Touimi Benjelloun^{a,*}, Mohammed Benzakour^a, Mohammed Mcharfi^a, Mohammed Hamidi^b, Mohammed Bouachrine^c

^aECIM/LIMME, Faculty of sciences Dhar El Mahraz, University Sidi Mohamed Ben Abdallah, Fez, Morocco

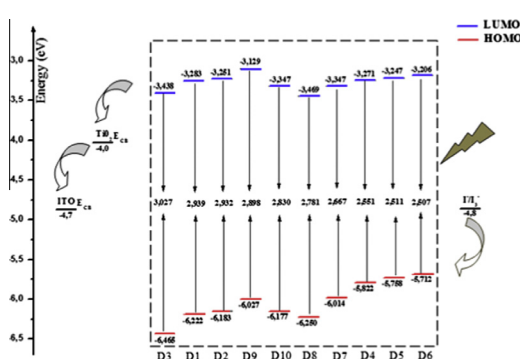
^bURMM/UCTA, FST Errachidia, University Moulay Ismaïl, Errachidia, Morocco

^cESTM, (LASMAR), University Moulay Ismaïl, Meknes, Morocco

HIGHLIGHTS

- Ten novel thiazolothiazole-based dyes are designed by modifying electron-donor.
- The absorption shift to lower energies favors the light harvesting process.
- Dye D6 exhibits a favorable J_{sc} due to its best photovoltaic parameters.
- The dyes could be used as potential sensitizers for DSSCs.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 September 2013

Received in revised form 26 December 2013

Accepted 8 January 2014

Available online 23 January 2014

Keywords:

Dye-sensitized solar cells

Thiazolothiazole

TDDFT

PCM

Optoelectronic

Photovoltaic parameters

ABSTRACT

Novel ten organic donor- π -acceptor dyes (D- π -A), used for dye-sensitized solar cells (DSSCs), based on thiazolothiazole were studied by density functional theory (DFT) and time dependant DFT (TDDFT) approaches to shed light on how the π -conjugation order influence the performance of the dyes. The electron acceptor (anchoring) group was 2-cyanoacrylic for all dyes whereas the electron-donor unit varied and the influence was investigated. The theoretical results have shown that TDDFT calculations using the Coulomb attenuating method CAM-B3LYP with the polarized split-valence 6-31G (d,p) basis sets and the polarizable continuum model (PCM) were reasonably capable of predicting the excitation energies, the absorption and the emission spectra of the molecules. The LUMO and HOMO energy levels of these dyes can ensure a positive effect on the process of electron injection and dye regeneration. The trend of the calculated HOMO-LUMO gaps nicely compares with the spectral data. Key parameters in close connection with the short-circuit current density (J_{sc}), including light-harvesting efficiency (LHE), injection driving force (ΔG^{inject}) and total reorganization energy (λ_{total}), were discussed. In addition, the estimated values of open-circuit photovoltage (V_{oc}) for these dyes were presented. The calculated results of these dyes reveal that the D6 dye can be used as a potential sensitizer for TiO₂ nanocrystalline solar cells due to its best electronic and optical properties and good photovoltaic parameters.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

Considering the environmental issue and renewable resources, more and more attentions is paid to the solar energy utilizations.

* Corresponding author. Tel./fax: +212 5 35 73 31 71.

E-mail address: tbadil@yahoo.com (A.T. Benjelloun).

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have attracted an ever-increasing attention in scientific research and in practical applications since the first report by O'Regan and Grätzel in 1991, because of its potential advantages, such as low cost and highly efficient conversion of sunlight into electricity [1–3]. In particular, these DSSC are composed of a wide band gap semi-conductor (typically TiO_2) sensitized with molecular dyes, able to capture light in the visible region of the spectrum, and a redox electrolyte (typically Iodide/triiodide I^-/I_3^-) [4–8].

In DSSCs, incoming light causes electronic excitations of the dye sensitizers leading to electrons injection to the conduction band of nanocrystalline metal oxide. Then, the dyes regain electrons from redox couple in electrolyte solution [3]. In general, a power conversion efficiency dye sensitizer has the following characteristics: the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy must be located below the HOMO energy of electrolyte to accept the electron from a redox electrolyte pair (I^-/I_3^-), and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) should have a higher energy than that of the conduction band of semi-conductor (TiO_2).

The sensitive dyes play an important role for DSSCs to gain the higher solar-to-electricity conversion efficiency that have been an active research subject, recently [9–11]. In this context, two different kinds of dye sensitizers are used in DSSC device: metal organic complexes and metal-free organic dyes. The metal organic complexes (e.g. the Ruthenium dyes such as N719 and N3) [12,13] are the most promising sensitizers for DSSC and show a record power conversion efficiency of 11% under air mass (AM) 1.5 irradiation [14]. However, due to the limited availability and environment issues of the noble-metal Ruthenium, metal-free organic dyes have been developed as alternatives. Therefore, the metal free organic dye sensitizers such as coumarin [15,16], indoline [17], triphenylamines [18–22], perylene and fluorene [23,24], thienopyrazine [25] have also been developed and exhibited satisfactory performance.

The most extensively studied organic dyes usually adopt the donor- π spacer-acceptor (D- π -A) structural motif, which exhibit several advantages: high molar extinction coefficients, low cost of production, and an extraordinary diversity [26]. In this structure, the intramolecular charge transfer (ICT) from D to A at the photo-excitation will inject the photoelectron into the conduction band of the semi-conductor through the electron accepting group at the anchoring unit. By changing the electron donor, acceptor, and/or - π -spacer group, the HOMO and LUMO energy levels are affected [27].

The thiazolothiazole is rigid, coplanar and electron-accepting fused heterocycle due to the electron-withdrawing nitrogen of imine (C=N) and giving rise to a highly extended π -electron system [28]. Recent researches showed that the thiazolothiazole system is a promising candidate as a core unit for high performance semi-conductors [29]. Ando et al. have developed new materials based on thiazolothiazole and thiophene co-oligomers for applications such as transistors (OFETs) [29]. More recently, some thiazolothiazole-based polymers were synthesized for polymer solar cell applications, and power conversion efficiency (PCE) up to 5–6% was reported [30–46]. Relative to thiazolothiazole-based polymers, thiazolothiazole-based small molecules photovoltaic materials remain rare [47–51]. In our recent work [51], we have reported a theoretical study of photovoltaic properties on a series of D- π -D molecules with thiazolothiazole as π -spacer and different number of donor unit as photoactive components of organic bulk heterojunction (BHJ) solar cells. Despite the large body of work outlined above, to the best of our knowledge the employment of thiazolothiazole as photosensitizers for DSSCs remains rare [52].

Nowadays, theoretical quantum calculations have been effective tools in the field of chemistry because they can be used to

rationalize the properties of known chemical compounds and also predict those of unknown ones to guide observed experimental synthesis [53]. In contrast to experimental results for metal-free organic dyes, the theoretical investigations are still limited. Only few research group have studied the electronic structures and photophysical properties of dye sensitizers [52–55], and intra molecular electron dynamic process between dyes and TiO_2 nanocrystalline [56–58]. In this context, the theoretical study of a novel thiazolothiazole-based dyes Di ($i = 1-10$) was reported in Fig. S1. The central thiazolothiazole was paired through conjugation to an heterocyclic or phenylene as donor groups and linked to cyanoacrylic acid as acceptor/anchoring group forming D- π -A architecture.

In this work, the electronic structure and optical absorption properties of ten dye sensitizers (Fig. S1) were calculated by using DFT and TDDFT. Based upon the calculated results, we analyzed the role of different electron-donor groups in the tuning the geometries, electronic structures and optical properties. Also, we aimed to see the sensitizer donor effects on the open circuit photovoltage (V_{oc}) and the short-circuit current density (J_{sc}) of the cell through discussing the key factors affecting V_{oc} and J_{sc} with the goal of finding potential sensitizers for use in DSSCs.

Methods

Theoretical background

As we know, the power conversion efficiency (η) is mainly determined by the short-circuit current density (J_{sc}) and the open circuit photovoltage (V_{oc}). The η can be expressed by the following equation [59]:

$$\eta = FF \frac{V_{oc} J_{sc}}{P_{inc}} \quad (1)$$

where FF is the fill factor and P_{inc} is the incident solar power on the cell. From this expression, J_{sc} , V_{oc} , and FF are only obtained by the experiment. The relationship among these values and electronic structures for the dyes is still unknown. Herein, we aimed to see the sensitizer donor effects on the V_{oc} and J_{sc} of the cell through discussing the key factors affecting them.

Short-circuit current density J_{sc}

For the short-circuit current density J_{sc} in DSSCs, it is determined as:

$$J_{sc} = \int_{\lambda} LHE(\lambda) \Phi_{inject} \eta_{collect} d\lambda \quad (2)$$

where $LHE(\lambda)$ is the light harvesting efficiency. Φ_{inject} is the electron injection efficiency, and $\eta_{collect}$ is the charge collection efficiency. For the same DSSCs with only different dyes, it is reasonable to assume that the $\eta_{collect}$ is a constant. As a result, to shed light onto the relationship between the J_{sc} and η theoretically, we investigated the LHE , Φ_{inject} and total reorganization energy (λ_{total}). From Eq. (2), to obtain a high J_{sc} , the efficient sensitizers applied in DSSCs should have a large LHE , which can be expressed as [60]:

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad (3)$$

where f is the oscillator strength of the dye associate to the wavelength λ_{max} in the equation. We noticed that the larger oscillating strength obtained, the higher light-harvesting efficiency will have. At the same time, a large Φ_{inject} based on Eq. (2) could also guarantee a high J_{sc} , which is related to the injection driving force ΔG^{inject} and evaluated by [60]:

$$\Delta G^{inject} = E^{dye^*} - E_{CB} \quad (4)$$

where E^{dye^*} is the oxidation potential energy of the dye in the excited state and E_{CB} is the reduction potential of the conduction band of TiO_2 in Eq. (4), respectively. There, we use in this work $E_{\text{CB}} = -4.0$ eV for TiO_2 [61], which is widely used in some papers [60,62–65], and the E^{dye^*} can be estimated [62–66] by:

$$E^{\text{dye}^*} = E^{\text{dye}} - E_{00} \quad (5)$$

where E^{dye} is the oxidation potential energy of the dye in the ground state, while E_{00} is an electronic vertical transition energy corresponding to the λ_{max} .

It is generally accepted that there are two schemes to evaluate the ΔG^{inject} , that is relaxed and unrelaxed paths. The previous works concluded that the calculation with the unrelax path is reliable [59,63,64]. Thus, the electron injection from excited state of dye to the TiO_2 (CB) is determined by the unrelax path in our investigation.

Additionally, as mentioned in Eq. (2), the small total reorganization energy (λ_{total}) which contains the hole and electron reorganization energy could enhance the J_{sc} . Namely, the smaller λ_{total} value obtained, the faster charge-carrier transport rates will be [60]. So we computed the hole and the electron reorganization energy (λ_{h} and λ_{e}) according to the following formula [67]:

$$\lambda_i = [E_0^{\pm} - E_0^{\pm}] + [E_{\pm}^0 - E_0] \quad (6)$$

where E_0^{\pm} is the energy of the cation or anion calculated with the optimized structure of the neutral molecule, E_{\pm}^{\pm} is the energy of the cation or anion calculated with the optimized cation or anion structure, E_{\pm}^0 is the energy of the neutral molecule calculated at the cationic or anionic state, and the E_0 is the energy of the neutral molecule at ground state.

Open-circuit photovoltage V_{oc}

To analyze the relationship between V_{oc} and the energy of LUMO (E_{LUMO}) of the dyes based on electron injection from LUMO to the conduction band (E_{CB}) of the semi-conductor TiO_2 the V_{oc} (in eV) can be approximately estimated by the analytical relationship [66]:

$$V_{\text{oc}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{CB}} \quad (7)$$

Computational methods

All the calculations were performed with the Gaussian 09 packages [68]. The density functional theory (DFT) with Becke's three-parameter functional and the Lee–Yang–Parr functional (B3LYP) [69–71] and 6-31G (d,p) basis set was employed to investigate the structure optimization of the ground state of the dyes in gas phase. Frequency calculations were performed at the same level of theory as geometry optimization to confirm that all the optimized geometries are located at the lowest point of the potential energy surface. In a recent work, Tretiak and Magyar [72] have demonstrated for a series of D- π -A systems that a good description of the charge transfer states can be achieved when a large fraction of HF exchange is used. A newly designed functional, the long range Coulomb attenuating method (CAM-B3LYP) considered long-range interactions by comprising 19% of HF and 81% of B88 exchange at short-range and 65% of HF plus 35% of B88 at long-range [73]. Furthermore, The CAM-B3LYP has been applied and was reasonably capable of predicting the excitation energies and the absorption spectra of the D- π -A molecules [74–77]. Thus, Reginato et al. [52] have shown that for a set of thiazolothiazole organic dyes, the range-separated CAM-B3LYP gave accurate transition energies which are in good agreement with the experimental results with an error of 0.1 eV at most. Therefore, the vertical excitation energy and electronic absorption spectra were simulated using

TD-CAM-B3LYP method in this work. The inclusion of the solvent effect in theoretical calculations is important when seeking to reproduce or predict the experimental spectra with a reasonable accuracy. The iodure/iodide couple is used as regenerator in DSSCs, implying that the solar cells work in solvent phase. Polarizable continuum model (PCM) [78] has emerged in the last two decades as the most effective tool to treat bulk solvent effects for both the ground and excited-states. In this paper, the integral equation formalism polarizable continuum model (IEF-PCM) [79,80] was chosen in excitation energy calculations. The cationic and anionic states of dyes were optimized at the B3LYP/6-31G (d,p) level to calculate the total reorganization energies (λ_{total}).

Results and discussion

Molecular design and geometry structures

The chemical structures of the thiazolothiazole dyes used in this work are depicted in Fig. S1. All the molecular geometries have been calculated with the B3LYP/6-31G (d,p) level. It was found in other works that the DFT-optimized geometries were in excellent agreement with the data obtained from X-ray analysis [81–83]. The optimized structures for all organic dyes (Fig. 1) show that they have similar coplanar conformation. We believe that this coplanar molecular-structure should improve the electron transfer from the electron-donor to the electron acceptor through the π -spacer unit for these dyes. For each model, the calculated critical bond lengths d_1 , d_2 and d'_1 of Di ($i = 1-10$) in all the ground state (S_0) and the excited state (S_1) are compared in Table 1. These corresponding geometrical parameters in S_0 are very similar with each other. This indicates that both the introduction of substituent and the elongating of the conjugate chain have little effect on these geometric parameters since the dyes have similar π -conjugated linker. We note a slight decrease of the corresponding bond distances going from (D1, D2, D3) to the other dyes, which is probably due to the extension of conjugation. Moreover, the linkage between the electron-donor and π -conjugated bridge is in the range of 1.431–1.457 Å showing especially more C=C character which favors intramolecular charge transfer. Indeed, in this D- π -A system, the π -conjugated group is employed as the bridge of intramolecular charge transfer (ICT) from the electron-donor to electron-acceptor group.

On the other hand, upon photoexcitation to the excited state (S_1), the bond lengths for these dyes significantly decreased in comparison with those in the ground state (S_0), especially the linkage between the π -conjugated group and the acceptor moiety (d_2). These results indicate that the connection of acceptor group (2-cyanoacrylic acid) and the π -bridge (thiazolothiazole) is crucial for highly enhanced ICT character, which is important for the absorption spectra red-shift.

Intramolecular charge transfer

In DSSCs, one of the most important features of metal-free organic sensitizers is the intramolecular charge transfer (ICT) from donor to acceptor/anchoring group. The ICT behavior was obtained from the frontier molecular orbitals (FMO) contribution. Herein, we plotted the electron spatial distribution of HOMO and LUMO orbitals of all dyes (Fig. 2). In general, the plots of the HOMO and LUMO demonstrated the typical π -type molecular orbital characteristics. Moreover, the HOMO displays an anti-bonding character between two adjacent fragments and bonding character within each unit. The LUMOs exhibit the bonding character between the two adjacent fragments, so the lowest lying singlet states are corresponding to electronic transition of π - π^* type. As observed in

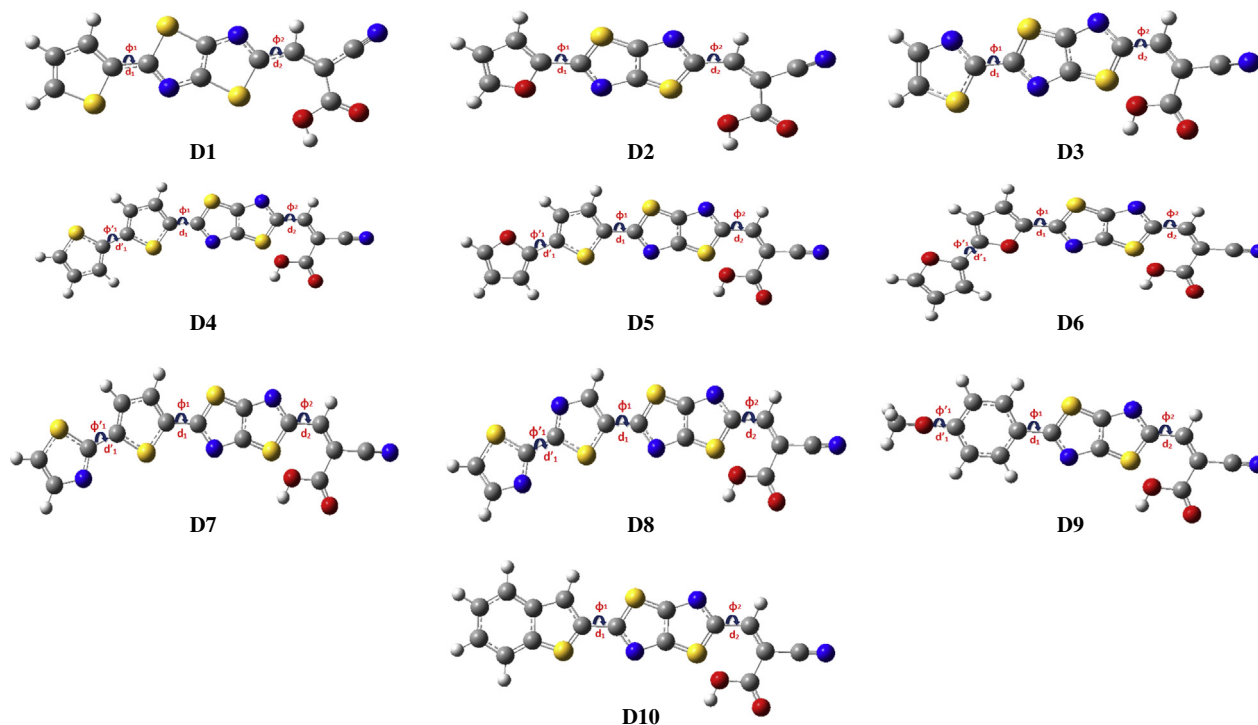


Fig. 1. Optimized geometries of all dyes.

Table 1

Selected bond lengths (Å) parameters of all dyes in the ground (S_0) and excited (S_1) states.

Dye	d_1		d_2		d'_1	
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
D1	1.439	1.417	1.439	1.421	–	–
D2	1.438	1.424	1.439	1.424	–	–
D3	1.446	1.414	1.441	1.419	–	–
D4	1.434	1.439	1.437	1.427	1.445	1.423
D5	1.433	1.448	1.438	1.427	1.437	1.420
D6	1.431	1.453	1.437	1.429	1.432	1.415
D7	1.437	1.423	1.439	1.425	1.446	1.421
D8	1.438	1.413	1.440	1.423	1.447	1.422
D9	1.457	1.446	1.438	1.425	1.356	1.345
D10	1.440	1.442	1.439	1.422	–	–

Fig. 2, the pattern of the HOMOs and LUMOs are qualitatively similar with each other, respectively. Moreover, the electron distributions of HOMOs are mainly located in the electron donor to the π -conjugated spacer, while the LUMOs are essentially localized on conjugation spacer moiety and the electron acceptor (2-cyanoacrylic acid) fragments. Therefore, the electronic transitions of all D- π -A dyes from HOMO to LUMO could lead to intramolecular charge transfer from the donor units to the acceptor/anchoring groups through the conjugated bridge, so that the HOMO–LUMO transition can be classified as a π - π^* ICT. The anchoring group ($-\text{COOH}$) of all dyes has considerable contribution to the LUMOs which could lead to a strong electronic coupling with TiO_2 surface and thus improve the electron injection efficiency, and subsequently enhance the short-circuit current density J_{sc} .

Molecular orbitals

To afford deeper insight about the dependence of the electronic properties on the molecular structure, the analysis of the energy levels of the frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) and

the related energy gap (E_g) of these dyes, is provided in Fig. 3. The electron-donating ability of the electron-donor in D- π -A dyes has the tendency to influence the electrochemical properties. A D- π -A dye with a stronger electron-donating group should give a high HOMO as compared to that with a weaker electron-donor. We have investigated the electron-donor effect on the electronic properties by using different donor groups. According to the analysis of HOMO, the results of these dyes are in order: D6 > D5 > D4 > D7 > D9 > D10 > D2 > D8 > D3. The D6 contains the strongest electron-donor group (bifuran) since it has the highest HOMO (-5.712 eV). Dyes D8 and D3 with calculated HOMO energy levels -6.250 , -6.465 eV, respectively, have a weak contribution in electron-donor ability due to the fact that they contain a thiazole ring in the electron-donor moiety. As followed from Fig. 3, the calculated LUMO level for all sensitizers are relatively unaffected by the changes in molecular structure, due to the inclusion of same electron acceptor group (2-cyanoacrylic acid) in these sensitizers, which is less influenced by the change of the donor group.

The LUMO energy levels of all dyes are much higher than that of TiO_2 conduction band edge (ca. -4.0 eV) [61]. Moreover, molecules in excited states have a strong ability to inject electrons into TiO_2 electrodes. The HOMO of all dyes is lower than that of I^-/I_3^- (ca. -4.8 eV) [84], therefore, these molecules that lose electrons could be restored by getting electrons from electrolyte. Thus, electron injection of excited molecules and, subsequently, regeneration the oxidized species is energetically permitted. This allows the application of the dyes in DSSC.

The energy gap for Di ($i = 1-10$) was obtained by the differences of HOMO and LUMO energy levels using B3LYP/6-31G (d,p) and the results are listed in Fig. 3. The order of the E_g is D6 < D5 < D4 < D7 < D8 < D10 < D9 < D2 < D1 < D3. With the HOMO–LUMO gap decrease, more photons at the longer-wavelength side would be absorbed to excite the electrons into the unoccupied molecular orbital, which increases the short-circuit current density and further enhances the conversion efficiency of the corresponding solar cell. The ranges of E_g are about 2.51–3.03 eV; we may conclude that

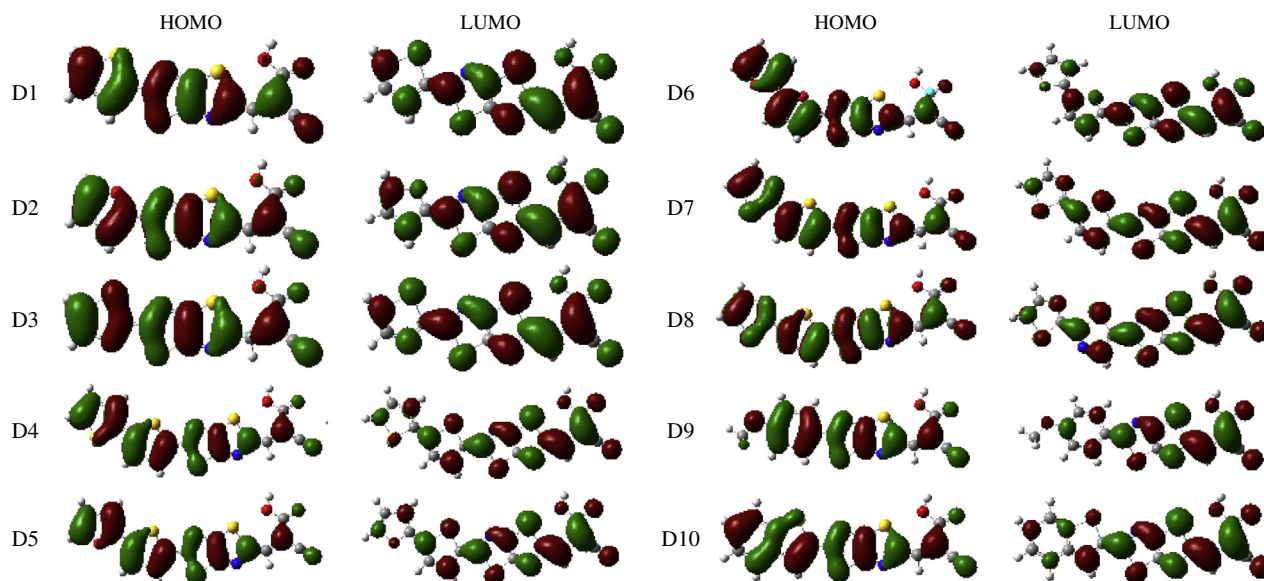


Fig. 2. Contour plots of the frontier orbitals of all dyes.

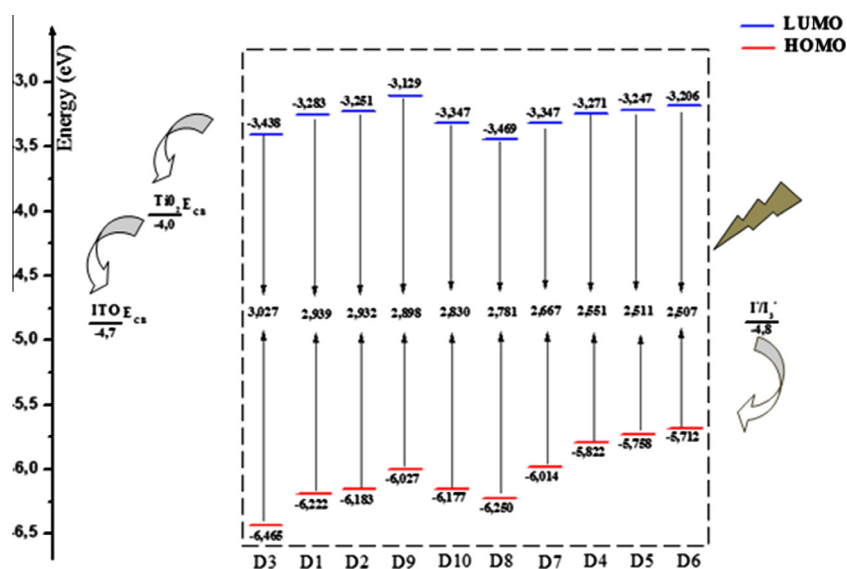


Fig. 3. Schematic energy diagram of all dyes, TiO_2 and electrolyte (I^-/I_3^-).

these dyes have the potential to be employed in the DSSC application.

It is found that increasing more thiophene units in D4, D5 and D7 gradually decreased the E_g to around 0.39, 0.42 and 0.36 eV compared to D1, D2 and D3 respectively. For dyes with long conjugation length D4–D10, it was shown clearly that inserting the phenylene unit in the dyes D9 and D10 increase the E_g comparing to D4–D8 which contain heteroatom ring in the electron-donor group. This finding was supported by the researcher's previous report which indicated that the phenylene unit was not suitable for the extension of the conjugation system [85].

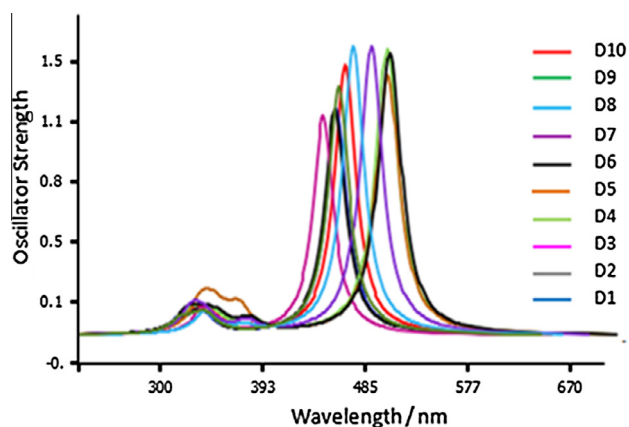
Optical properties

To gain insight of the optical property and electronic transition, the excitation energy and UV/Vis absorption spectra for the singlet–singlet transition of all sensitized dyes were simulated using TDDFT with CAM-B3LYP functional in vacuo and in chloroform

solution [86,87]. Based on the previous works, the chloroform was used as solvent in the UV–Vis absorption spectra on the thiazolothiazole based molecules [29,46,50]. The computed vertical excited singlet states, transitions energies and oscillator strength of all sensitized dyes in vacuo and in solvent media are tabulated in Table 2. The simulated absorption spectra of the studied compounds obtained at the IEF-PCM/TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level is shown in Fig. 4. The spectra show similar profile for all dyes; they present a main intense band at higher energies from 403 to 470 nm. The most intense contribution to the main band is an excitation from the HOMO to LUMO orbital (in solvent or in vacuo) as the first singlet excitation. As showing in Table 2, the effects of the solvent on the excitation energies of all titled compounds were found stabilized by 0.2 eV as mean averaged error, while small red-shift (~ 26 nm) was observed on the maximal wavelength (λ_{max}). Similar effects were detected on the oscillator strength (~ 0.17). These results were found in good agreement with those reported on similar thiazolothiazole species [52]. On the other

Table 2The calculated wavelenghts (λ_{\max}), excitation energies (ΔE) and oscillator strengths (f) for all dyes in vacuo and in chloroform.

Dye	Main composition (HOMO = H, LUMO = L)		Vacuo			Chloroform		
			ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	f	ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	f
D1	H → L	0.69	3.16	392.9	1.186	2.98	416.6	1.364
D2	H → L	0.69	3.18	389.8	1.189	2.99	415.1	1.364
D3	H → L	0.69	3.24	383.3	1.147	3.07	403.6	1.321
D4	H → L	0.66	2.83	437.8	1.550	2.66	466.5	1.725
D5	H → L	0.67	2.85	435.4	1.410	2.65	467.3	1.565
D6	H → L	0.66	2.82	439.2	1.526	2.64	469.4	1.699
D7	H → L	0.67	2.91	425.7	1.560	2.75	450.9	1.738
D8	H → L	0.67	3.01	411.9	1.564	2.86	432.9	1.746
D9	H → L	0.68	3.15	394.0	1.322	2.96	418.5	1.499
D10	H → L	0.67	3.08	402.8	1.437	2.92	425.2	1.626

**Fig. 4.** Simulated absorption spectra of all dyes in chloroform.

hand, the position (related to the gap between HOMO and LUMO levels) and the width of the first band in the spectrum are the two first parameters that can be related to the dye efficiency, since the absorption shift to lower energies favors the light harvesting process. Herein, the first vertical excitation energies (ΔE) of the dyes are in decreasing order: D3 > D2 > D1 > D9 > D10 > D8 > D7 > D4 > D5 > D6 showing that there is a bathochromic shift when passing from D3 to D6. Compared with D1, the absorption spectra of D2 and D3 show slight blue-shift with less decreased oscillator strength, due probably to the electronegativity of the heteroatom in the electron donor groups. The absorption spectra of bithiophene, bifuran and bithiazole derivatives D4, D6 and D8 present the main peak at 466.5, 469.4 and 432.9 nm, respectively (Table 2), which are clearly shifted to longer wave lengths relative to those of the corresponding derivatives D1–D3 due to the extended π -conjugation. Moreover, the main peak of D4, D5 and D7 appears red-shifted in the spectrum compared with the corresponding D1, D2 and D3 by increasing the thiophene unit. In the case of phenylene-containing dyes, the absorption maxima of D9 and D10 are found at shorter wavelength than those of D4–D8 due to the lower HOMO level of phenylene ring. All results of absorption spectra are in good agreement with the energy levels and band gap discussed above.

In order to study the emission photoluminescence properties of the studied compounds Di ($i = 1-10$), the adiabatic emission spectra were obtained using the optimized geometry of the first excited singlet state at the TDDFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p) level in chloroform. The simulated fluorescence wave lengths with the strongest oscillator are presented in Table 3. According to the absorption and emission data, the values of Stokes shift (SS) for all dyes were obtained. The emission spectra arising from S_1 state is assigned to

Table 3

Emission spectra data for all dyes obtained with PCM-CAM-B3LYP/6-31G (d,p).

Dye	Main composition (HOMO = H, LUMO = L)	ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	f	SS (nm)	
D1	L → H	0.69	2.59	481.7	1.611	65.1
D2	L → H	0.69	2.63	474.9	1.551	59.8
D3	L → H	0.69	2.60	480.9	1.597	77.3
D4	L → H	0.68	2.19	564.4	1.849	97.9
D5	L → H	0.68	2.16	573.2	1.978	105.9
D6	L → H	0.68	2.15	575.9	1.995	106.5
D7	L → H	0.69	2.23	554.9	1.970	104.0
D8	L → H	0.69	2.32	534.0	1.974	101.1
D9	L → H	0.69	2.47	501.1	1.773	82.6
D10	L → H	0.69	2.41	516.5	1.726	91.3

$\pi^* \rightarrow \pi$ and LUMO → HOMO transition character for all molecules. Through analyzing the transition configuration of the fluorescence, we found that the calculated fluorescence is just the reverse process of the lowest lying absorption. Moreover, the observed red-shifted emission of the photoluminescence (PL) spectra in order D2 < D3 < D1 < D9 < D10 < D8 < D7 < D4 < D5 < D6 when passing from D2 to D6 is in reasonable agreement with the obtained results of absorption. Furthermore, the Stokes shift of these dyes is found to be in the range 59.8 and 106.5 nm. The D6 emitted at higher wave-lengths (575.9 nm) with strongest intensity ($f = 1.995$), and was also characterized by larger Stokes shift (106.5 nm, Table 3). These encouraging optical properties suggest that D6 with bifuran electron-donor will be the best candidate in the DSSCs devices.

Photovoltaic properties

The electronic injection free energy ΔG^{inject} , ground E^{dye} and excited $E^{\text{dye*}}$ state oxidation potentials computed for the dyes Di are represented in Table 4. Based on Koopman's theorem, ground state oxidation potential energy is related to ionization potential energy. E^{dye} can be estimated as negative E_{HOMO} [88]. $E^{\text{dye*}}$ is calculated based on Eq. (5). $E^{\text{dye*}}$ of all dyes is increasing order: D6 < D5 < D9 < D4 < D2 < D1 = D10 < D7 < D8 < D3. It shows that the most convenient oxidizing species is D6 while D3 is the worst.

All ΔG^{inject} estimated from Eq. (4) is in negative value for all sensitizers, thus the electron injection from the dye to TiO_2 is spontaneous. As seen from Table 4 and Fig. 5(a) the calculated ΔG^{inject} are decreased in the order: D6 > D5 > D9 > D4 > D2 > D1 = D10 > D7 > D8 > D3. It shows that D6 has the largest ΔG^{inject} value while D3 has the smallest.

Another factor related to efficiency of DSSC is the performance of the dyes responsible of the incident light. Based on the LHE of the dyes, the value has to be as high as possible to maximize the photocurrent response. The LHE values for all dyes are in narrow range 0.95–0.98 (Table 4), but increase slightly with increasing

Table 4
Estimated electrochemical parameters for all dyes.

Dye	E^{dye} (eV)	E^{dye^+} (eV)	ΔG^{inject} (eV)	LHE	λ_h (eV)	λ_e (eV)	λ_{total} (eV)	V_{oc} (eV)
D1	6.11	3.13	-0.87	0.96	0.27	0.31	0.59	0.72
D2	6.07	3.08	-0.92	0.96	0.26	0.32	0.58	0.75
D3	6.36	3.29	-0.71	0.95	0.28	0.35	0.63	0.56
D4	5.70	3.04	-0.96	0.98	0.24	0.27	0.51	0.73
D5	5.63	2.98	-1.01	0.97	0.22	0.27	0.49	0.75
D6	5.59	2.95	-1.06	0.98	0.21	0.28	0.49	0.79
D7	5.90	3.15	-0.85	0.98	0.24	0.30	0.54	0.65
D8	6.13	3.27	-0.73	0.98	0.27	0.30	0.56	0.53
D9	5.95	2.99	-1.01	0.97	0.29	0.33	0.62	0.87
D10	6.05	3.13	-0.87	0.98	0.23	0.31	0.54	0.65

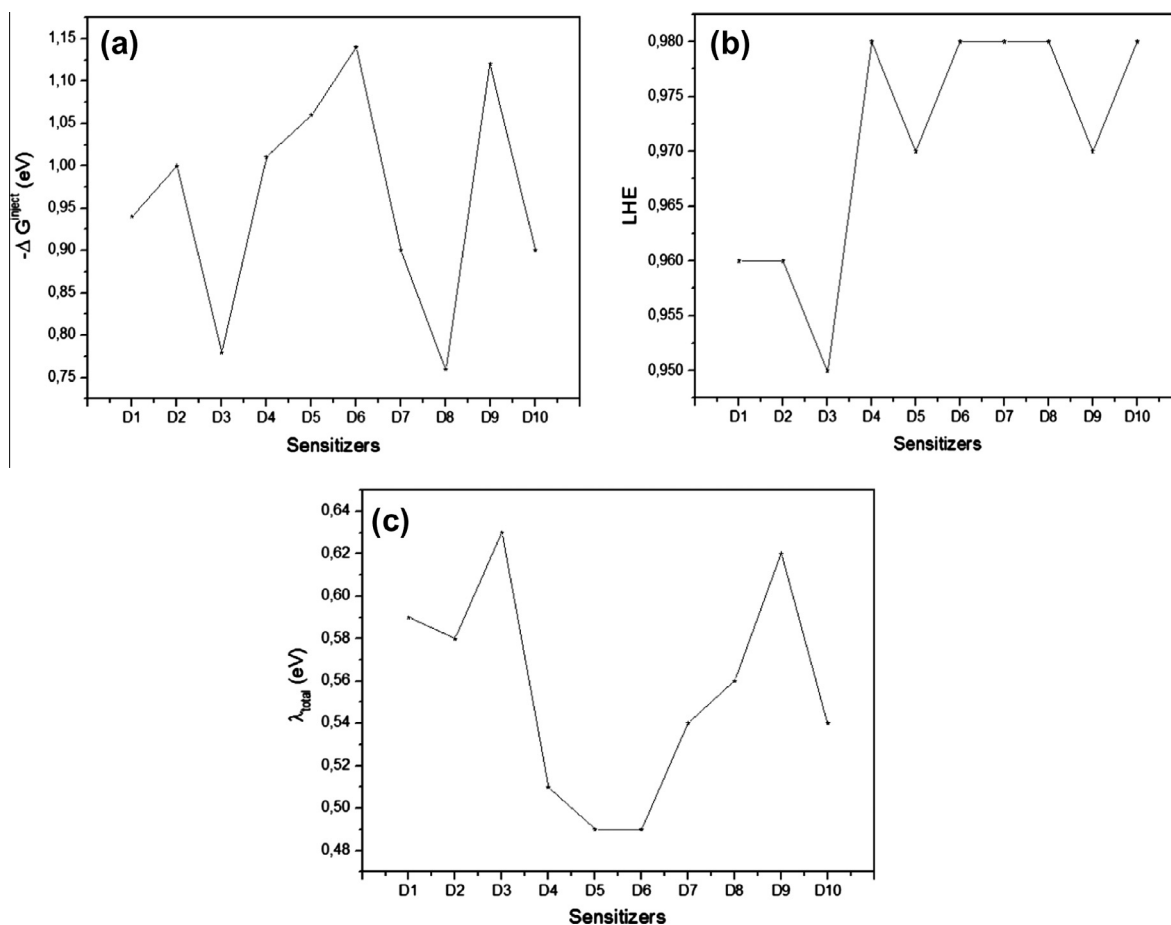


Fig. 5. Critical parameters influenced J_{sc} along of investigated sensitizers: (a) the light-harvesting efficiency, (b) the electronic injection free energy and (c) the reorganization energy λ_{total} .

the conjugation length (Fig. 5(b)). This means that all the sensitizers give similar photocurrent.

As we know, besides the reaction free energy, the reorganization energy λ_{total} could also affect the kinetics of electron injection. So, the calculated λ_{total} is also important to analyze the relationship between the electronic structure and the J_{sc} . As mentioned in section ‘Theoretical background’, the small λ_{total} which contains the hole and electron reorganization energy could enhance the J_{sc} . As seen from Table 4 and Fig. 5(c) the calculated λ_{total} of all dyes are increased in the order: D6 = D5 < D4 < D7 = D10 < D8 < D2 < D1 < D9 < D3. It shows that dye D6 possesses the smallest total reorganization energy while dye D3 has the largest. As a result, dye D6

exhibits a favorable J_{sc} due to the relative similar LHE, larger ΔG^{inject} and smaller λ_{total} . At the same time, ΔG^{inject} and λ_{total} are more important to govern the J_{sc} mostly.

As discussed in section, we know that besides the short-circuit current density J_{sc} the overall power conversion efficiency η also could be influenced by the open-circuit voltage (V_{oc}). Therefore, between two dyes with similar structures, the electron injection would be more efficient for that dye with the higher excited state related to the semi-conductor conduction band edge (i.e. higher V_{oc}). Based on Eq. (7), it was found that V_{oc} of all dyes (Table 4) is in the range 0.53–0.87 eV and in decreasing order D9 > D6 > D5 = D2 > D4 > D1 > D10 = D7 > D3 > D8. It shows that D6 and D9

have the larger V_{oc} values than other dyes, while D3 and D8 have the smallest.

As a consequence of the above data, we could draw a conclusion that the large LHE, ΔG^{inject} , V_{oc} as well as small λ_{total} could have a high efficiency. Thus, the performance of DSSCs sensitized by dye D6 might be superior to the other dyes, due to its favorable performances of the above factors based on our computed results.

Conclusions

In this study, the electronic structure and optical absorption properties of ten selected thiazolothiazole dye sensitizers were investigated by using DFT and TDDFT. Based upon on the calculated results, we have analyzed the role of different electron-donor groups in the tuning the geometries, electronic structures and optical properties. Also, we have aimed to see the sensitizer donor effects on the V_{oc} and J_{sc} of the cell through discussing the key factors affecting V_{oc} and J_{sc} with the goal of finding potential sensitizers for use in DSSCs. It can be concluded that this class of selected thiazolothiazole dyes shows a good photophysical properties related to DSSC use but in different outstanding properties. In summary, the D6 dye possessing bifuran donor group was found to be the best photosensitizer for use in DSSC, with respect to the other dyes, as the calculation results show its good oxidation potential energy and electron injection force that lie over the E_{CB} of TiO_2 and under reduction potential energy of the electrolyte. This theoretical approach presents a guiding tool to the synthesis process and helps to understand the structure–properties relationship of these new systems.

Acknowledgment

This work was supported by Volubilis Program (No. MA/11/248), and the convention CNRST/CNRS (Projet chimie1009).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.052>.

References

- B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737–740.
- A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 269–277.
- M. Grätzel, *Nature* 414 (2001) 338–344.
- T.A. Heimer, E.J. Heilweil, C.A. Bignozzi, G. Meyer, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4256–4262.
- M.K. Nazeeruddin, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1161–1164.
- P.V. Kamat, M. Haria, S. Hotchandani, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5166–5170.
- J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Ruehle, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8106–8118.
- A. Furube, R. Katoh, T. Yoshihara, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa, et al., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12583–12592.
- Z. Tian, M. Huang, B. Zhao, H. Huang, X. Feng, Y. Nie, et al., *Dyes Pigm.* 87 (2010) 181–187.
- M. Matsui, A. Ito, M. Kotani, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, et al., *Dyes Pigm.* 80 (2009) 233–238.
- X. Ma, W. Wu, Q. Zhang, F. Guo, F. Meng, J. Hua, *Dyes Pigm.* 82 (2009) 353–359.
- M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382–6390.
- M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, et al., *Inorg. Chem.* 38 (1999) 6298–6305.
- A.F. Nogueira, C. Longo, M.A. De Paoli, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1455–1468.
- S.Z. Wang, Y. Cui, K. Hara, Y. Dan-Oh, C. Kasada, A. Shinpo, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1138–1141.
- B.M. Wong, J.G. Codaro, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 214703–214711.
- T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchid, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12218–12219.
- J. Chunyang, W. Zhongquan, Z. Jiaqiang, L. Zi, Y. Xiaojun, S. Yu, *Spectrochim. Acta, Part A* 86 (2012) 387–391.
- H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11023–11033.
- W.D. Zeng, Y.M. Cao, Y. Bai, Y.H. Wang, Y.S. Shi, P. Wang, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1915–1925.
- G. Li, Y. Zhou, X. Cao, P. Bao, K. Jiang, Y. Lin, *Chem. Commun.* 16 (2009) 2201–2203.
- D.P. Hagberg, J.H. Yum, H.J. Lee, F.D. Angelis, T. Marinado, K.M. Karlsson, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6259–6266.
- S. Ferrere, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4490–4493.
- S. Ferrere, B. Gregg, *New J. Chem.* 26 (2002) 1155–1160.
- M. Bourass, A. Touimi Benjelloun, M. Hamidi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira, et al., *J. Saudi Chem. Soc.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2013.01.003> (in press).
- D. Casanova, *Chem. Phys. Chem.* 12 (2011) 2979–2988.
- J. Xu, L. Wang, G. Liang, Z. Bai, L. Wang, W. Xu, et al., *Spectrochim. Acta, Part A* 78 (2011) 287–293.
- Y. Lin, H. Fan, Y. Li, X. Zhan, *Adv. Mater.* 24 (2012) 3087–3106.
- (a) S. Ando, J. Nishida, Y. Inohue, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1787–1790;
(b) S. Ando, J. Nishida, Y. Inohue, S. Tokito, Y. Yamashita, *Idem. Synth. Met.* 156 (2006) 327–331.
- Q. Shi, H. Fan, Y. Liu, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 16843–16848.
- M. Zhang, X. Guo, Y. Li, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 557–560.
- Z.G. Zhang, J. Min, S. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, Y. Li, *Chem. Commun.* 47 (2011) 9474–9476.
- Q. Shi, H. Fan, Y. Liu, W. Hu, Y. Li, X. Zhan, *Macromolecules* 44 (2011) 9173–9177.
- L. Huo, X. Guo, S. Zhang, Y. Li, J. Hou, *Macromolecules* 44 (2011) 4035–4037.
- M. Zhang, Y. Sun, X. Guo, C. Cui, Y. He, Y. Li, *Macromolecules* 44 (2011) 7625–7631.
- M. Zhang, X. Guo, X. Wang, H. Wang, Y. Li, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4264–4270.
- Q. Shi, H. Fan, Y. Liu, J. Chen, Z. Shuai, W. Hu, et al., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 49 (2011) 4875–4885.
- I. Osaka, M. Saito, H. Mori, T. Koganezawa, K. Takimiya, *Adv. Mater.* 24 (2012) 425–430.
- A. Bhuwarka, J.F. Mike, M. He, J.J. Intemann, T. Nelson, M.D. Ewan, et al., *Macromolecules* 44 (2011) 9611–9617.
- I.H. Jung, J. Yu, E. Jeong, J. Kim, S. Kwon, H. Kong, et al., *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 3743–3752.
- S.K. Lee, J.M. Cho, Y. Goo, W.S. Shin, J.C. Lee, W.H. Lee, et al., *Chem. Commun.* 47 (2011) 1791–1793.
- T.W. Lee, N.S. Kang, J. Yu, M.H. Hoang, K.H. Kim, J.J. Jin, et al., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 48 (2010) 5921–5929.
- S. Subramanian, H. Xin, F.S. Kim, S.A. Jenekhe, *Macromolecules* 44 (2011) 6245–6248.
- S. Subramanian, H. Xin, F.S. Kim, S. Shoaee, J.R. Durrant, S.A. Jenekhe, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 854–860.
- S. Van Mierloo, A. Hadipour, M.J. Spijkman, N. Van den Brande, B. Ruttens, J. Kesters, et al., *Chem. Mater.* 24 (2012) 587–593.
- C. Hu, Z. Wu, K. Cao, B. Sun, Q. Zhang, *Polymer* 54 (2013) 1098–1105.
- Q. Shi, P. Cheng, Y. Li, X. Zhan, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 63–67.
- P. Dutta, W. Yang, S.H. Eom, S.H. Lee, *Org. Electron.* 13 (2012) 273–282.
- P. Dutta, H. Park, W.H. Lee, I.N. Kang, S.H. Lee, *Org. Electron.* 13 (2012) 3183–3194.
- P. Cheng, Q. Shi, Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Org. Electron.* 14 (2013) 599–606.
- A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Hamidi, et al., *Res. Chem. Intermed.* 39 (2013) 2679–2695.
- A. Dessi, G.B. Consiglio, M. Calamante, G. Reginato, A. Mordini, M. Peruzzini, et al., *Eur. J. Org. Chem.* (2013) 1916–1928.
- (a) S. Bouzakraoui, S.M. Bouzzine, M. Bouachrine, M. Hamidi, *J. Mol. Struct. Thermochem.* 725 (2005) 39–44;
(b) S.M. Bouzzine, A. Makayssi, M. Hamidi, M. Bouachrine, *J. Mol. Struct. Thermochem.* 851 (2008) 254–262;
(c) S.M. Bouzzine, M. Hamidi, M. Bouachrine, F. Serien-Spirau, J.-P. Lère Porte, J.-M. Sotiropoulos, et al., *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 9730–9738;
(d) Z. El Malki, M. Hamidi, J.-P. Lère-Porte, F. Serien-Spirau, L. Bejjit, M. Haddad, et al., *Adv. Mater. Lett.* 3 (2012) 266–272;
(e) N. Belghiti, M. Bennani, M. Hamidi, S.M. Bouzzine, M. Bouachrine, *Afri. J. Pure Appl. Chem.* 6 (2012) 164–172.
- M.P. Balanay, C.V.P. Dipaling, S.H. Lee, D.H. Kim, K.H. Lee, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1775–1781.
- C.R. Zhang, Z.J. Liu, Y.H. Chen, Y.Z. Wu, L.H. Yuan, *J. Mol. Struct. Thermochem.* 899 (2009) 86–93.
- W.R. Duncan, O.V. Prezhdo, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 9756–9762.
- L.G.C. Rego, V.S. Batista, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7989–7997.
- Z. Guo, W.Z. Liang, Y. Zhao, G.H. Chen, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 16655–16662.
- M.R. Narayan, *Renew. Sust. Energy Rev.* 16 (2012) 208–215.
- Z.L. Zhang, L.Y. Zou, A.M. Ren, Y.F. Liu, J.K. Feng, C.C. Sun, *Dyes Pigm.* 96 (2013) 349–363.
- J.B. Asbury, Y.Q. Wang, E. Hao, H. Ghosh, T. Lian, *Res. Chem. Intermed.* 27 (2001) 393–406.
- J. Preat, D. Jacquemin, C. Michaux, E.A. Perpète, *Chem. Phys.* 376 (2010) 56–68.
- J. Zhang, H.B. Li, S.L. Sun, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 568–576.
- J. Zhang, Y.H. Kan, H.B. Li, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su, *Dyes Pigm.* 95 (2012) 313–321.

- [65] W.L. Ding, D.M. Wang, Z.Y. Geng, X.L. Zhao, W.B. Xu, *Dyes Pigm.* 98 (2013) 125–135.
- [66] W. Sang-aroon, S. Saekow, V. Amornkitbamrung, *J. Photochem. Photobiol., A* 236 (2012) 35–40.
- [67] M.P. Balanay, D.H. Kim, *J. Mol. Struct. Thermochem.* 910 (2009) 20–26.
- [68] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman et al., *Gaussian 09*, revision A.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009.
- [69] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372–1377.
- [70] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [71] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Reviews B* 37 (1988) 785–789.
- [72] R.J. Magyar, S. Tretiak, *J. Chem. Theory Comput.* 3 (2007) 976–987.
- [73] (a) T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57;
(b) Y. Xue, A. Li, Y. Zheng, L. Zhang, X. Gong, Y. Qian, et al., *Comput. Theor. Chem.* 981 (2012) 90–99;
(c) A.W. Lange, M.A. Rohrdanz, J.M. Herbert, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 6304–6308;
(d) M.A. Rohrdanz, J.M. Herbert, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 34107–34115;
(e) J. Toulouse, F. Colonna, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 14110–14119.
- [74] J. Preat, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 16716–16725.
- [75] B. Camino, M. De-La-Pierre, A.M. Ferrari, *J. Mol. Struct.* 1046 (2013) 116–123.
- [76] A. Irfan, R. Jin, A.G. Al-Sehemi, A.M. Asiri, *Spectrochim. Acta, Part A* 110 (2013) 60–66.
- [77] S. Jungsuttiwong, R. Tarsang, T. Sudvoadsuk, V. Promarak, P. Khongpracha, S. Namuangruk, *Org. Electron.* 14 (2013) 711–722.
- [78] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2999–3093.
- [79] M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 4708–4717.
- [80] C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000) 152–160.
- [81] X.H. Zhang, L.Y. Wang, G.H. Zhai, Z.Y. Wen, Z.X. Zhang, *J. Mol. Struct.* 881 (2008) 117–122.
- [82] M. Bouachrine, A. Echchary, S.M. Bouzzine, M. Amine, M. Hamidi, A. Amine, et al., *Phys. Chem. News* 58 (2011) 61–66.
- [83] R. Menzel, D. Ogermann, S. Kupfer, D. Wei, H. Görls, K. Kleinermanns, L. González, et al., *Dyes Pigm.* 94 (2012) 512–524.
- [84] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49–68.
- [85] T. Yakhantip, S. Jungsuttiwong, S. Namuangruk, N. Kungwan, V. Promarak, T. Sudvoadsuk, et al., *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1568–1576.
- [86] D. Jacquemin, E.A. Perpète, I. Ciofinil, C. Adamo, *Acc. Chem. Res.* 42 (2009) 326–334.
- [87] C. Adamo, D. Jacquemin, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 845–856.
- [88] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740.



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saa

Theoretical design of thiazolothiazole-based organic dyes with different electron donors for dye-sensitized solar cells



Asmae Fitri^a, Adil Touimi Benjelloun^{a,*}, Mohammed Benzakour^a, Mohammed Mcharfi^a,
Mohammed Hamidi^b, Mohammed Bouachrine^c

^aECIM/LIMME, Faculty of Sciences Dhar El Mahraz, University Sidi Mohamed Ben Abdallah, Fez, Morocco

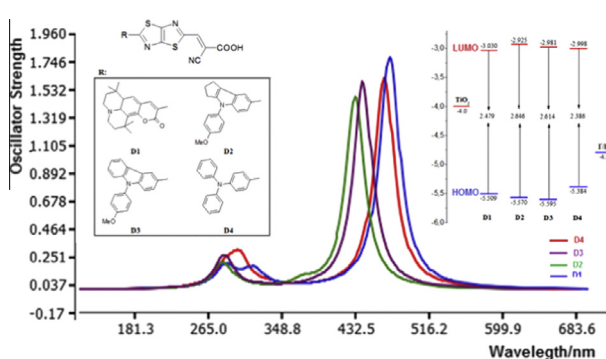
^bURMM/UCTA, FST Errachidia, University Moulay Ismaïl, Errachidia, Morocco

^cESTM, (LASMAR), University Moulay Ismaïl, Meknes, Morocco

HIGHLIGHTS

- Four novel thiazolothiazole-based dyes are designed by modifying electron donor.
- The absorption shift to lower energies favors the light harvesting process.
- The better J_{sc} of D2 with indoline donor can be ascribed to enhanced LHE and ΔG^{inject} .
- The dyes could be used as potential sensitizers for DSSCs.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 February 2014

Received in revised form 17 April 2014

Accepted 23 April 2014

Available online 10 May 2014

Keywords:

Dye sensitized solar cells

Thiazolothiazole

TDDFT

PCM

Optoelectronic

Photovoltaic parameters

ABSTRACT

In this study, we have designed four novel organic donor– π –acceptor dyes (D1, D2, D3, D4), used for dye sensitized solar cells (DSSCs). The electron acceptor (π -acceptor) group was 2-cyanoacrylic for all dyes whereas the electron donor unit varied (coumarin, indoline, carbazole, triphenylamine) and the influence was investigated. These dyes, based on thiazolothiazole as π -spacer, were studied by density functional theory (DFT) and its extensible time dependant DFT (TDDFT) approaches to shed light on how the π -conjugation order influence the performance of the dyes in the DSSCs. The theoretical results have shown that the LUMO and HOMO energy levels of these dyes can be ensuring positive effect on the process of electron injection and dye regeneration. The trend of the calculated HOMO–LUMO gaps nicely compares with the spectral data. Key parameters in close connection with the short-circuit current density (J_{sc}), including light harvesting efficiency (LHE), injection driving force (ΔG^{inject}) and total reorganization energy (λ_{total}), were discussed. The calculated results of these dyes reveal that dye D2, with indoline as electron donor group, can be used as a potential sensitizer for TiO₂ nanocrystalline solar cells due to its best electronic and optical properties and good photovoltaic parameters.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

The constant growth in global energy demand, coupled with the environmental and economic concerns, has led to an intense research in the field of renewable energy resources, among which

* Corresponding author. Tel./fax: +212 5 35 73 31 71.

E-mail address: tbadil@yahoo.com (A.T. Benjelloun).

solar energy is widely seen as particularly promising. In this context, dye sensitized solar cells (DSSCs) certainly appear one of the most important devices for converting the solar energy to the electricity. DSSCs have attracted significant attention in scientific research and in practical applications due to their high efficiencies and low costs, since the first report by O'Regan and Grätzel in 1991 [1–3]. Up to now, DSSCs based on ruthenium and porphyrin dyes have shown very impressive solar to electric power conversion efficiencies. The PCE of Zn–porphyrin based DSSCs is up to 12% at the AM 1.5G condition using Cobalt (II/III) as redox electrolyte [4]. Although ruthenium and porphyrin dyes have high efficiencies, the large scale application of them is limited due to practical issues. For example, the difficulty of synthesis and purification of ruthenium and porphyrin dyes, and especially the limited availability and environment issues of the noble-metal ruthenium. Fortunately, metal-free organic dyes have been intensively investigated as alternatives owing to their high molecular extinction coefficients, simple preparations, low costs, various structures, unlimited resources, and environment friendly [5,6]. At present, lots of efforts have been dedicated to the development of metal-free organic dyes. Squaraine [7,8], coumarin [9,10], indoline [11], phenothiazine [12–15], triphenylamine [16–20], fluorene [21,22], thienopyrazine [23], carbazole [24–26] and tetrahydroquinoline [27] based organic dyes have been developed and exhibited satisfactory performance (up to 10.3% of PCE).

A typical DSSC based on organic dyes is constructed with a wide band gap semi-conductor (typically TiO_2) sensitized with molecular dyes, able to capture light in the visible region of the spectrum, electrolyte containing Iodide/triiodide (I^-/I_3^-) redox couple, and a platinum counter electrode [28–32]. In these cells, the sensitizers play an important role of capturing solar energy and generating electric charges. The most extensively studied organic dyes usually adopt the donor– π spacer–acceptor (D– π –A) structural motif in order to improve the efficiency of the UV/Visible (UV/Vis) photoinduced intramolecular charge transfer (ICT) [33]. In this structure, the ICT from D to A at the photoexcitation will inject the photoelectron into the conduction band of the semiconductor through the electron accepting group at the anchoring unit. Commonly, in order to obtain better performance of DSSCs, the following four factors are needed: good conjugation between the donor and acceptor through π -spacer; a strong absorption band which could cover almost all visible and near-infrared light region; proper redox potential of dye in the ground state and oxidization potential of dye in the excited state to facilitate dye regeneration and electron injection, respectively; strong electronic coupling between dye and conduction band of TiO_2 to speed up charge-transfer from dye to TiO_2 [34].

As we know, thiazolothiazole is rigid, coplanar and electron-accepting fused heterocycle due to the electron-withdrawing nitrogen of imine ($\text{C}=\text{N}$) and giving rise to a highly extended π -electron system [35]. Recently, thiazolothiazole frameworks have aroused interest as semiconducting materials with high carrier mobility, in organic electronics, in photovoltaics, as fluorescent sensors, as components of high performance polymer solar cells with the power conversion efficiency (PCE) up to 5–6% [36–39]. Despite the large body of work outlined above, to the best of our knowledge, the employment of thiazolothiazole as photosensitizers for DSSCs remains rare [40–43]. In our recent work, we have reported a theoretical study on a series of molecules with thiazolothiazole as π -spacer, some different heteroaromatic rings acting as donor groups, and linked to cyanoacrylic acid acting as acceptor/anchoring group forming D– π –A architecture, as photoactive components in DSSCs [44]. Considering lots of advantages of the thiazolothiazole as π -spacer together the most commonly used cyanoacrylic acid acceptor, and the excellent electron donating ability of coumarin, indoline, carbazole and triphenylamine, we

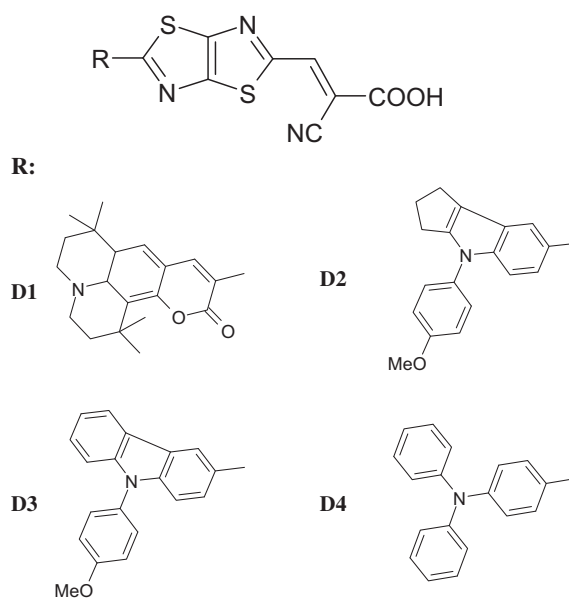


Fig. 1. Sketch map of dyes structure.

decided in this work to design new four organic D1, D2, D3 and D4 thiazolothiazole-based dyes (Fig. 1).

In current contribution, the density functional theory (DFT) and its extension, time-dependent DFT (TD-DFT), have been proved to be the promising methods in the obtaining of accurate results of dye sensitizers in DSSCs system, not incurring high computational cost and being reasonable to experiment results [45–49]. In the present work, this theoretical computation method is used to analyze the role of different electron donor groups on the geometries, electronic structures and simulated absorption spectra properties. Also, the injection driving force (ΔG^{inject}), light harvesting efficiency (LHE), and total reorganization energy (λ_{total}) have been investigated to see the sensitizer donor effects on the short-circuit current density (J_{sc}) with the goal of finding potential sensitizers for use in DSSCs. We hope our work could facilitate the future experimental studies to design and fast screen new efficient organic dyes.

Methods

Theoretical background

Generally, the short-circuit current density J_{sc} in DSSCs is determined as:

$$J_{\text{sc}} = \int_{\lambda} LHE(\lambda) \Phi_{\text{inject}} \eta_{\text{collect}} d\lambda \quad (1)$$

where $LHE(\lambda)$ is the light harvesting efficiency, Φ_{inject} is the electron injection efficiency, and η_{collect} is the charge collection efficiency. For the same DSSCs with only different dyes, it is reasonable to assume that the η_{collect} is a constant.

As a result, to shed light onto the relationship between the J_{sc} and η theoretically, we investigated the LHE , Φ_{inject} and total reorganization energy (λ_{total}). From Eq. (1), to obtain a high J_{sc} , the efficient sensitizers applied in DSSCs should have a large LHE , which can be expressed as [50]:

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad (2)$$

where f is the oscillator strength of the dye associate to the wavelength λ_{max} . We noticed that the larger f obtained, the higher LHE

will have. At the same time, a large Φ_{inject} based on Eq. (1) could also guarantee a high J_{sc} , which is closely related to the driving force (ΔG^{inject}) of the electron injection from the photoinduced excited states of organic dyes to semiconductor surface. In general, the larger ΔG^{inject} , the larger Φ_{inject} , and it (in eV) can be expressed as [51]:

$$\Delta G^{\text{inject}} = E^{\text{dye}^*} - E_{\text{CB}} \quad (3)$$

where E^{dye^*} is the oxidation potential energy of the dye in the excited state and E_{CB} is the reduction potential of the conduction band of TiO_2 . There, we use in this work $E_{\text{CB}} = -4.0$ eV for TiO_2 [51], which is widely used in some papers [50–55], and the E^{dye^*} can be estimated by [52–56]:

$$E^{\text{dye}^*} = E^{\text{dye}} - E \quad (4)$$

where E^{dye} is the oxidation potential energy of the dye in the ground state, while E is an electronic vertical transition energy corresponding to λ_{max} .

Additionally, as mentioned in Eq. (1), the small total reorganization energy (λ_{total}) which contains the hole and electron reorganization energy could enhance the J_{sc} . Namely, the smaller λ_{total} value obtained, the faster charge-carrier transport rates will be [50]. So we computed the hole and the electron reorganization energy (λ_{h} and λ_{e}) according to the following formula [57]:

$$\lambda_i = [E_0^\pm - E_\pm^\pm] + [E_\mp^0 - E_0] \quad (5)$$

where E_0^\pm is the energy of the cation or anion calculated with the optimized structure of the neutral molecule, E_\pm^\pm is the energy of the cation or anion calculated with the optimized cation or anion structure, E_\mp^0 is the energy of the neutral molecule calculated at the cationic or anionic state, and the E_0 is the energy of the neutral molecule at ground state.

Computational methods

All the calculations were performed with the Gaussian 09 packages [58]. The density functional theory (DFT) with Becke's three-parameter functional and the Lee–Yang–Parr functional (B3LYP) [59–61] and 6-31G (d, p) basis set was employed to investigate the structure optimization of the ground state of the dyes in gas phase. None of the frequency calculations generated imaginary frequencies, indicating the optimized geometries are true energy minima. Electronic populations of the HOMO and LUMO were calculated to show the position of the localization of electron populations along with the calculated molecular orbital energy. The Natural Bond Orbital (NBO) [62] analysis has been obtained through the calculated orbital populations using NBO 3.1 program included in the Gaussian package program. As for the absorption, Reginato et al. [43] have shown that for a set of thiazolothiazole organic dyes, the most coulomb-attenuating method CAM-B3LYP [63] functional, gave accurate transition energies which are in good agreement with the experimental results with an error of 0.1 eV. Therefore, the vertical excitation energy and electronic absorption spectra were simulated using TD-CAM-B3LYP method in this work. The inclusion of the solvent effect in theoretical calculations is important when seeking to reproduce or predict the experimental spectra with a reasonable accuracy. In this paper, the integral equation formalism polarizable continuum model (IEF-PCM) [64,65] was chosen in excitation energy calculations. The B3LYP/6-31+G (d, p) level was adopted for cationic and anionic states of dyes to calculate the total reorganization energies (λ_{total}).

Results and discussion

Molecular design and geometry structures

The optimized structures of dyes D1–D4 obtained with the B3LYP/6-31G (d, p) level in vacuum are shown in Fig. 2. To investigate relationship between different molecular structures and charge migration, critical bond lengths and dihedral angles of studied dyes in all the ground state (S_0) and the excited state (S_1) are presented in Table 1. For all dyes in S_0 , it can be seen from the dihedral angles Φ_1 , that the cyanoacrylic acid is arranged in an almost perfectly coplanar with thiazolothiazole, indicating a strong conjugation effect and further helpful for excited electron transition from the donor unit to the acceptor group. For D1, the dihedral angles Φ_2 formed between the donor group and π -spacer is 23.9°, indicating a smaller conjugation effect compared to the other dyes where the coplanarity can be observed, but this geometry of D1 allows inhibiting the formation of π -stacked aggregation efficiently. On the other hand, the inter-ring torsion angles Φ_3 in D2, D3 and D4 are about 56.3°, 62.4° and 29.1° respectively, which can help inhibiting the close intermolecular π - π aggregation effectively. From the above analysis, the dyes D2, D3 and D4 show stronger inhibition of π - π aggregation than the dye D1, and could have a faster electron transfer from the electron donor to the electron acceptor.

Upon photoexcitation to the excited state (S_1), the dihedral angles (Φ_1 , Φ_2) for these dyes are significantly decreased in comparison with those in the ground state (S_0), especially Φ_2 in D1 is more close to zero than that of ground state. It indicates that the nature of the S_1 state of molecular skeleton of all dyes is different from the S_0 state, and the complete coplanarity in S_1 state triggers the fast transfer of the photo-induced electron from S_0 to S_1 .

In the D- π -A molecules, the π -spacer is used as the bridge of intramolecular charge transfer (ICT). Therefore, the bridge bonds between A and π -spacer (L_{B1}), and D and π -spacer (L_{B2}) give an account of the interaction among themselves. The shorter length of bridge bonds favored the ICT within the D- π -A molecules. For each dye, in the ground state (S_0) the calculated critical bond lengths L_{B1} and L_{B2} are in the range of 1.429–1.457 Å showing especially more C=C character which favors intramolecular charge transfer. Furthermore, in the excited state (S_1), the bond lengths for these dyes significantly decreased in comparison with those in the ground state (S_0), especially the linkage between the π -conjugated group and the acceptor moiety (L_{B1}). These results indicate that the connection of acceptor group (2-cyanoacrylic acid) and the π -bridge (thiazolothiazole) is crucial for highly enhanced ICT character, which is important for the absorption spectra red-shift.

Electronic structure

In DSSCs, one of the most important features of metal-free organic sensitizers is the intramolecular charge transfer (ICT) from donor to acceptor/anchoring group. The ICT behavior was obtained from the frontier molecular orbitals (FMO) contribution. We plotted the electron spatial distribution of HOMO–1, HOMO, and LUMO orbitals of the studied organic dyes in Fig. 3. In general, the plots of the HOMO and LUMO demonstrated the typical π -type molecular orbital characteristics. Moreover, the HOMO displays an anti-bonding character between two adjacent fragments and bonding character within each unit. The LUMO exhibits the bonding character between the two adjacent fragments, so the lowest lying singlet states are corresponding to electronic transition of π - π^* type. As observed in Fig. 3, the pattern of the HOMOs and LUMOs are qualitatively similar with each other, respectively. The electron distributions of HOMOs are mainly localized on the electron donor groups and conjugated spacer, whereas the electron distribution of

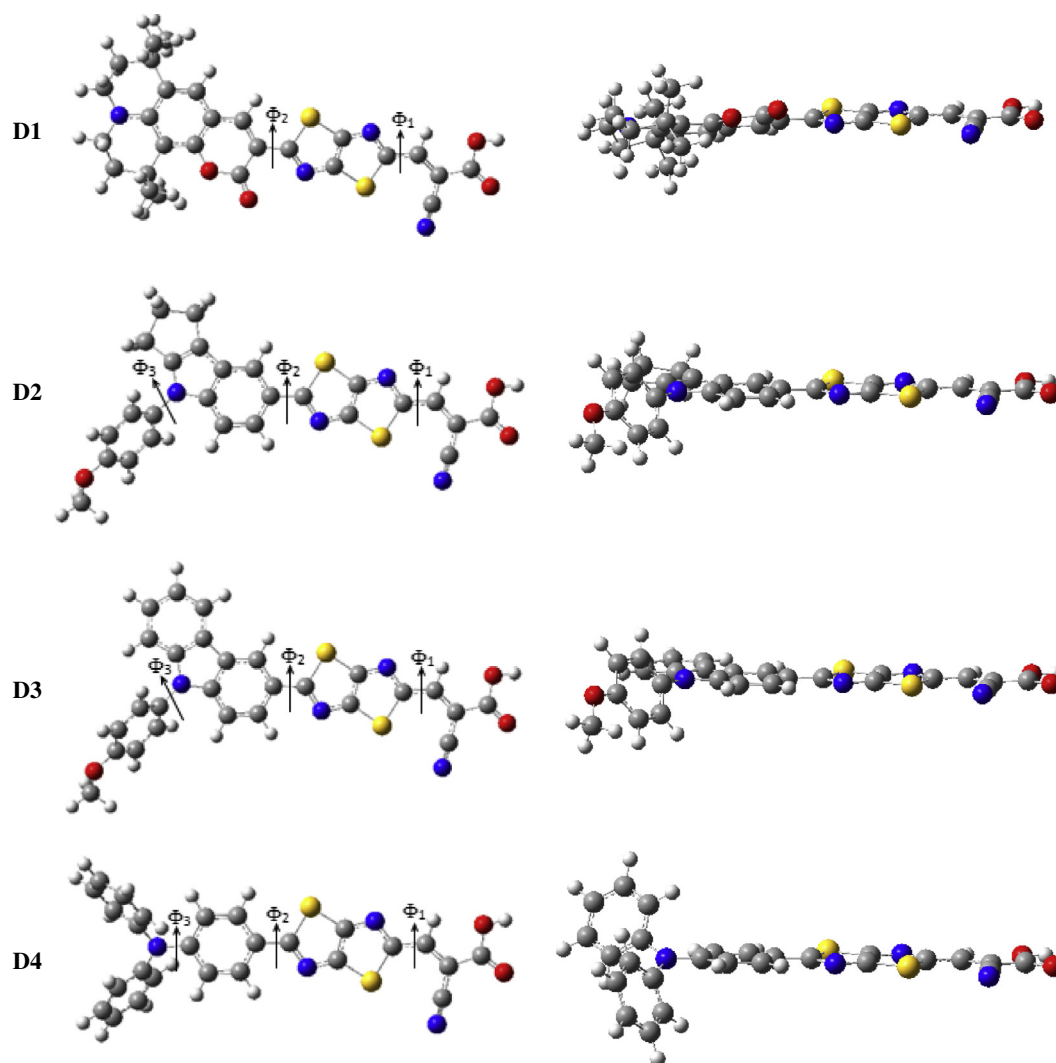


Fig. 2. Optimized geometries of D1, D2, D3, and D4.

Table 1
Critical parameters in both S_0 and S_1 states for all dyes.

Dyes	S_0				S_1			
	L_{B1}	L_{B2}	Φ_1	Φ_2	L_{B1}	L_{B2}	Φ_1	Φ_2
D1	1.432	1.454	0.5	23.9	1.422	1.439	0.4	0.9
D2	1.431	1.457	0.1	0.7	1.421	1.445	0.0	0.3
D3	1.431	1.456	0.1	0.1	1.421	1.445	0.1	0.1
D4	1.429	1.452	0.1	2.4	1.419	1.439	0.0	0.6

LUMOs are mainly localized on the π -spacer and acceptor units (mostly on the anchoring group), which indicates that there are good electron-separated states between HOMOs and LUMOs. Therefore, we could expect that there would be intramolecular charge transfer when the transition occurs, which is beneficial for the photoexcitation electrons injection. The anchoring group ($-\text{COOH}$) of all dyes has considerable contribution to the LUMOs which could lead to a strong electronic coupling with TiO_2 surface and thus improve the electron injection efficiency, and subsequently enhance the short-circuit current density J_{sc} .

To afford deeper insight about the dependence of the electronic properties on the molecular structure, the analysis of the energy levels of the frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO) and the related energy gap (E_g) of these dyes, is provided in Fig. 4. As expected, the LUMO energies of dyes D1–D4 are relatively

unaffected by the changes in molecular structure, due to the same acceptor group (2-cyanoacrylic acid). While the HOMO energies of studied dyes are obviously different owing to the different electron-donating abilities of the electron donors, which increase in the order of $D3 < D2 < D1 < D4$. The results indicate that stronger electron-donating units lead to smaller HOMO and LUMO gaps. The ranges of E_g are about 2.39–2.65 eV, we may conclude that these dyes have the potential to be employed in the DSSC application. In addition, the HOMO energies of all dyes are lower than that of Γ/Γ_3 (*ca.* -4.8 eV) [66], therefore, these molecules that lose electrons could be restored by getting electrons from electrolyte. Simultaneously, the LUMO energy levels of all dyes are much higher than that of TiO_2 conduction band edge (*ca.* -4.0 eV) [51], which is responsible for an effective injection of excited electrons. Thus, electron injection of excited molecules and, subsequently, regeneration the oxidized species is energetically permitted. This allows the application of the studied dyes in DSSC.

NBO analysis

In order to analyze the charge distribution and the electron-transfer mechanism of D- π -A dyes, the Natural Bond Orbital (NBO) analysis has been performed based on the optimized structure of the ground state (S_0) obtained at DFT/B3LYP/6-31G (d, p)

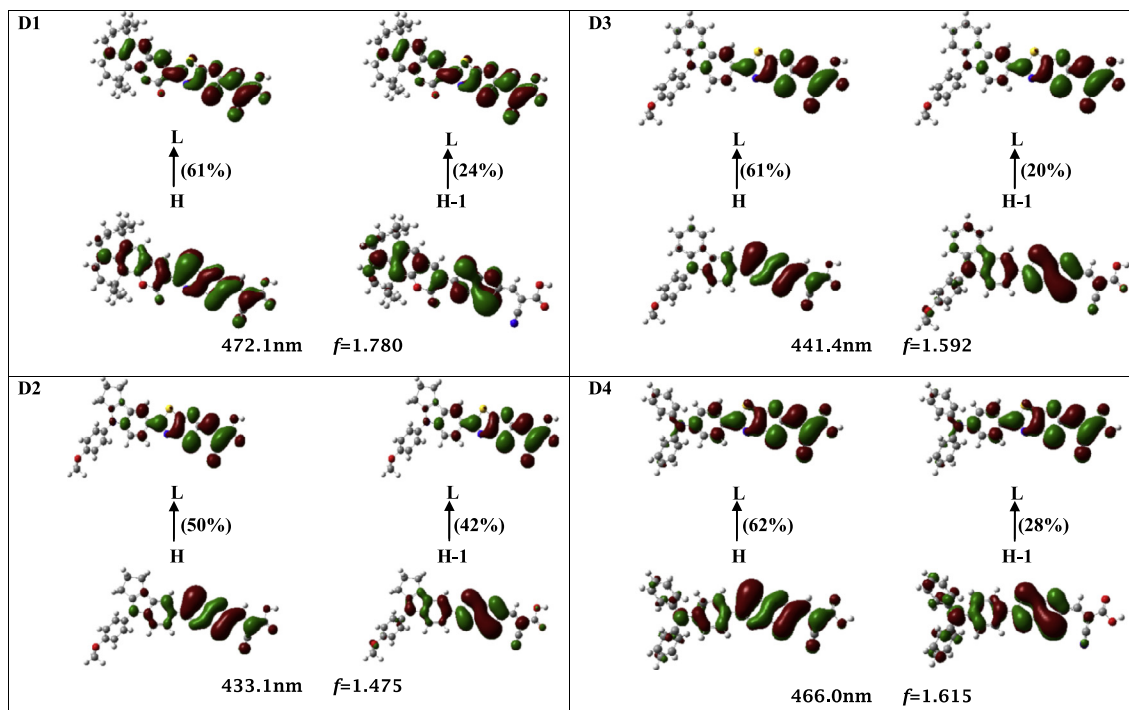


Fig. 3. The frontier molecular orbitals for main configuration of all dyes (assignment: H = HOMO, L = LUMO, H-1 = HOMO-1).

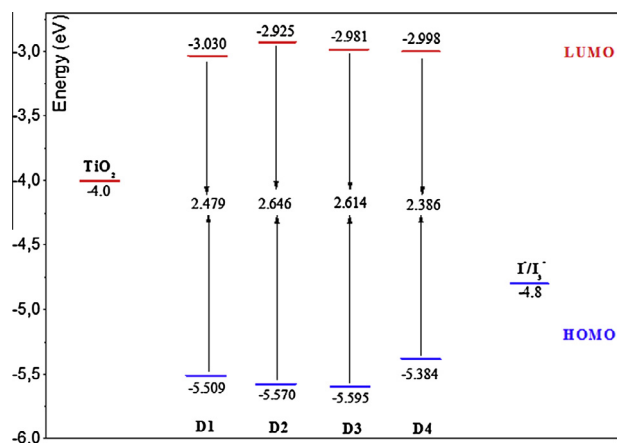


Fig. 4. Schematic energy diagram of all dyes, TiO_2 and electrolyte (I^-/I_3^-).

Table 2

The NBO analysis (atomic charge) of all dyes (in a.u.).

Dye	Donor	Linker	Acceptor
D1	0.176	-0.078	-0.098
D2	0.225	-0.117	-0.108
D3	0.219	-0.115	-0.104
D4	0.223	-0.117	-0.106

level. The electron donor units of the thiazolothiazole based dyes in this work are the coumarin, indoline, carbazole and triphenylamine, while the electronic acceptor is 2-cyanoacrylic acid. The calculated NBO charges that populated in the electron donor, conjugate bridge and electron acceptor groups are listed in Table 2. Comparing the calculated NBO results of dyes D1–D4, the NBO charges of the electron donor are 0.176, 0.225, 0.219 and 0.223, respectively. It represents that the indoline in dye D2 exhibits a strong electron pushing ability as compared to other electron donor groups. The positive charges of the donor group of all dyes demonstrated they being an effective electron pushing unit.

Contrarily, the negative charges in the π -conjugated linker and acceptor/anchoring group may trap the electron in the molecular backbone. During the photo-excitation, the electrons on the donor group of dyes are transferred to the acceptor group, and the charge separation state was formed in dyes. That is, upon binding on the TiO_2 film, the electrons could be successfully transferred from the donor group to the acceptor group, finally injected into the conduction band of TiO_2 .

Optical properties

To gain insight of the optical property and electronic transition, the excitation energy and UV/Vis absorption spectra for the singlet-singlet transition of all sensitized dyes were simulated using TDDFT with CAM-B3LYP functional in chloroform solution. Based on the previous works, the chloroform was used as solvent in the UV/Vis absorption spectra on the thiazolothiazole based molecules [36,39,41]. The computed vertical excited singlet states, transitions energies and oscillator strength of all sensitized dyes are summarized in Table 3, and the simulated absorption spectra is shown in Fig. 5. The spectra show similar profile for all dyes which present a main intense band at higher energies from 433 to 472 nm, and were assigned to the ICT transitions. For the four dyes, the strongest absorption peaks arise from S_0 to S_1 , which correspond to the dominant promotion of an electron from HOMO to LUMO, together with the minor promotion from HOMO-1 to LUMO (Fig. 3). On the other hand, the position and the width of the first band in the spectrum are the two first parameters that can be related to the dye efficiency, since the absorption shift to lower energies favors the light harvesting process. From Table 3, we could find that as the donor group changing, the first vertical excitation energies (E) were changed in decreasing order: $D2 > D3 > D4 > D1$ showing that there is a red shift when passing from D2 to D1. These results indicate that the dye D1 could harvest more light at the longer-wavelength, which is beneficial to further increase the photo-to-electric conversion efficiency of the corresponding solar cells.

Table 3

Calculated wavelengths (λ_{\max}), excitation energies (E) and oscillator strengths (f) for all dyes in chloroform solution. (H = HOMO, L = LUMO, L+1 = LUMO+1, etc.).

Dye	E (eV)	λ_{\max} (nm)	f	Composition		
D1	2.63	472.1	1.780	H-0 → L+0(+61%)	H-1 → L+0(24%)	
	3.56	348.7	0.055	H-0 → L+1(+51%)	H-1 → L+0(+42%)	
	3.89	318.6	0.114	H-1 → L+0(+45%)	H+1 → L+0(36%)	
	4.02	308.4	0.032	H-2 → L+0(+51%)	H-2 → L+0(+40%)	
	4.30	288.1	0.016	H-3 → L+0(+33%)	H-4 → L+0(+32%)	
				H-6 → L+0(+34%)		
	4.35	285.1	0.149	H-3 → L+0(+59%)	H-4 → L+0(24%)	
	D2	2.86	433.1	1.475	H-0 → L+0(+50%)	H-1 → L+0(+42%)
		3.32	373.6	0.044	H-0 → L+0(+42%)	H-1 → L+0(50%)
		4.13	300.2	0.023	H-3 → L+0(+40%)	H-2 → L+0(+37%)
4.39		282.2	0.156	H-5 → L+0(+63%)	H-2 → L+0(19%)	
4.43		279.7	0.002	H-7 → L+0(+62%)	H-9 → L+0(22%)	
4.45		278.4	0.035	H-0 → L+1(+48%)	H-2 → L+0(27%)	
				H-1 → L+1(+20%)		
D3	2.81	441.4	1.592	H-0 → L+0(+61%)	H-1 → L+0(+20%)	
	3.80	326.6	0.011	H-1 → L+0(+59%)	H-0 → L+0(22%)	
	3.98	311.2	0.001	H-2 → L+0(+43%)	H-3 → L+0(+31%)	
				H-0 → L+1(+23%)		
	4.34	285.6	0.127	H-6 → L+0(+52%)	H-0 → L+2(+40%)	
	4.39	282.2	0.127	H-0 → L+1(+55%)	H-2 → L+0(23%)	
	4.43	279.7	0.002	H-8 → L+0(+62%)	H-11 → L+0(22%)	
D4	2.66	466.0	1.615	H-0 → L+0(+62%)	H-1 → L+0(+28%)	
	3.70	334.9	0.020	H-1 → L+0(+58%)	H-0 → L+1(25%)	
	4.12	301.0	0.229	H-0 → L+1(+59%)	H-1 → L+0(25%)	
	4.34	285.8	0.096	H-7 → L+0(+46%)	H-5 → L+0(42%)	
	4.42	280.3	0.007	H-8 → L+0(+61%)	H-11 → L+0(21%)	
	4.43	279.9	0.037	H-0 → L+2(+51%)	H-8 → L+0(+26%)	

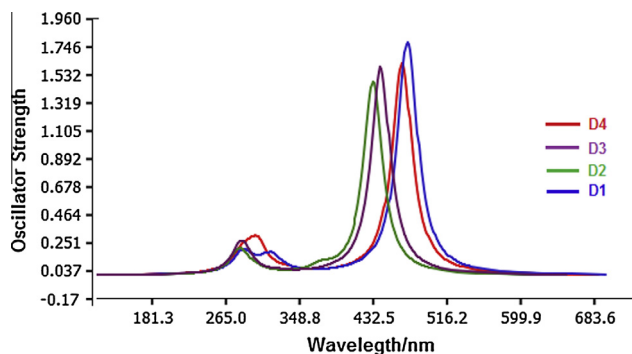


Fig. 5. Simulated absorption spectra of all dyes in chloroform.

Photovoltaic properties

As discussed above, the light harvesting ability (LHE) and the electronic injection free energy (ΔG^{inject}) are the two main influencing factors on J_{sc} (Eq. (1)). The LHE is a very important factor for the organic dyes considering the role of dyes in the DSSC, i.e. absorbing photons and injecting photoexcited electrons to the conduction band of the semi-conductor (TiO_2). In order to give an intuitional impression of how the donor groups affect the LHE, we simulated the UV/Vis absorption spectra of the four dyes. We could

Table 4

Estimated electrochemical parameters for all dyes.

Dye	E^{dye} (eV)	E^{dye^*} (eV)	ΔG^{inject} (eV)	LHE	λ_h (eV)	λ_e (eV)	λ_{total} (eV)
D1	5.51	2.88	-1.12	0.98	0.23	0.38	0.61
D2	5.57	2.71	-1.29	0.97	0.20	0.34	0.54
D3	5.60	2.79	-1.22	0.97	0.19	0.34	0.53
D4	5.38	2.72	-1.28	0.98	0.12	0.44	0.56

find that as the donor group changing, the oscillator strengths were changed slightly. As shown in Table 4, the LHE values for these dyes are in narrow range (0.97–0.98). This means that all the sensitizers give similar photocurrent.

Another way for enhancing J_{sc} is to improve the electronic injection free energy ΔG^{inject} . As mentioned above, the calculation details for the determination of ΔG^{inject} have been described in Eq. (3). Based on Koopman's theorem, ground state oxidation potential energy is related to ionization potential energy. E^{dye} can be estimated as negative E_{HOMO} [67]. E^{dye^*} is calculated based on Eq. (4). The results displayed in Table 4 reveal that the electron donor significantly influences on E^{dye^*} . We could find that for these dyes, they have negative ΔG^{inject} , implying that the electron injection process is spontaneous, and the calculated ΔG^{inject} is decreased in the order of D2 > D4 > D3 > D1. Among these dyes, dye D2 with indoline donor has the larger ΔG^{inject} . Thus, just from LHE and ΔG^{inject} related to J_{sc} , we could expect that the cell based on dye D2 should have the highest J_{sc} due to its relative large LHE and injection driving force compared to the dyes D1, D3 and D4.

As we know, besides LHE and ΔG^{inject} , the reorganization energy λ_{total} could also affect the kinetics of electron injection. So, the calculated λ_{total} is also important to analyze the relationship between the electronic structure and the J_{sc} . As mentioned in section 'Theoretical background', the small λ_{total} which contains the hole and electron reorganization energy could enhance the J_{sc} . As seen from Table 4, the calculated λ_{total} of all dyes are increased in the order: D3 < D2 < D4 < D1. It shows that D3 and D2 possess the smallest total reorganization energy while D4 and D1 have the largest. Furthermore, balanced transport of both holes and electrons are important for high efficient DSSCs, that is, the more balanced reorganization energy of hole and electron obtained, the more higher luminous efficiency will have [50,68]. It distinctly shows that the differences between λ_h and λ_e of the designed dyes D1–D4 are 0.15, 0.14, 0.15 and 0.32 eV, respectively. Thus, the differences of D2 result in a more balanced transport rates than other D- π -A system investigated in this work. As a result, combing with the discussion of the electron injection driving force, light harvesting efficiency, and the reorganization energies of the studied organic dyes, we could predict that dye D2 exhibits a favorable J_{sc} than other dyes.

Conclusions

In this paper, we have designed a series of thiazolothiazole-based dyes containing different electron donors to obtain novel high performance dyes for DSSCs. The electronic structures, absorption spectra and electronic transition characteristics of designed systems were investigated by using DFT and TDDFT methods. We have discussed the key factors affecting the short-circuit current density (J_{sc}) of the cell with the goal of finding potential sensitizers for use in DSSCs. The results show that the designed systems are possible as DSSC dyes as their LUMO energy levels are much higher than that of TiO_2 conduction band edge and their HOMO energies are lower than that of the V/I_3 . It can be concluded that this class of selected thiazolothiazole dyes shows good photophysical properties related to DSSC use but in different outstanding properties. In summary, dye D2, with indoline donor group, is expected to be the best photosensitizer for use in DSSC as it possesses narrow energy gap, appropriate FMO energy levels, higher LHE and ΔG^{inject} , and smallest λ_{total} . A DSSC using dye D2 may show a higher J_{sc} comparing with other dyes, and thus the overall energy conversion efficiency would be improved. This theoretical approach presents a guiding tool to the synthesis process and helps to understand the structure-properties relationship of these new systems.

Acknowledgment

This work was supported by Volubilis Program (N° MA/11/248).

References

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 353 (1991) 737–740.
- [2] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 269–277.
- [3] M. Grätzel, *Nature* 414 (2001) 338–344.
- [4] A. Yella, H.W. Lee, H.N. Tsao, C.Y. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.G. Diau, C.Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* 334 (2011) 629–634.
- [5] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L.C. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6595–6663.
- [6] A. Mishra, M.K.R. Fischer, P. Bauerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2474–2499.
- [7] L. Etgar, J. Park, C. Barolo, V. Lesnyak, S.K. Panda, P. Quagliotto, S.G. Hickey, M.K. Nazeeruddin, A. Eychmuller, G. Viscardi, M. Grätzel, *RSC Adv.* 2 (2012) 2748–2752.
- [8] K. Funabiki, H. Mase, Y. Saito, A. Otsuka, A. Hibino, N. Tanaka, H. Miura, Y. Himori, T. Yoshida, Y. Kubota, M. Matsui, *Org. Lett.* 14 (2012) 1246–1249.
- [9] S.Z. Wang, Y. Cui, K. Hara, Y. Dan-Oh, C. Kasada, A. Shinpo, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1138–1141.
- [10] B.M. Wong, J.G. Codaro, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 214703–214711.
- [11] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchid, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12218–12219.
- [12] W. Wu, J. Yang, J. Hua, J. Tang, L. Zhang, Y. Long, H. Tian, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 1772–1779.
- [13] M. Marszalek, S. Nagane, A. Ichake, R. Humphry-Baker, V. Paul, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 889–894.
- [14] M.-H. Tsao, T.-Y. Wu, H.-P. Wang, I.W. Sun, S.-G. Su, Y.-C. Lin, C.-W. Chang, *Mater. Lett.* 65 (2011) 583–586.
- [15] Z. Wan, C. Jia, J. Zhang, Y. Duan, Y. Lin, Y. Shi, *J. Power Sources* 199 (2012) 426–431.
- [16] J. Chunyang, W. Zhongquan, Z. Jiaqiang, L. Zi, Y. Xiaojun, S. Yu, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 86 (2012) 387–391.
- [17] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 11023–11033.
- [18] W.D. Zeng, Y.M. Cao, Y. Bai, Y.H. Wang, Y.S. Shi, P. Wang, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1915–1925.
- [19] G. Li, Y. Zhou, X. Cao, P. Bao, K. Jiang, Y. Lin, *Chem. Commun.* 16 (2009) 2201–2203.
- [20] D.P. Hagberg, J.H. Yum, H.J. Lee, F.D. Angelis, T. Marinado, K.M. Karlsson, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 6259–6266.
- [21] S. Ferrere, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 4490–4493.
- [22] S. Ferrere, B. Gregg, *New J. Chem.* 26 (2002) 1155–1160.
- [23] M. Bourass, A. Touimi Benjelloun, M. Hamidi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira, et al., *J. Saud. Chem. Soc.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2013.01.003>.
- [24] K. Hara, Z.-S. Wang, Y. Cui, A. Furube, N. Koumura, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 1109–1114.
- [25] C. Chen, J.-Y. Liao, Z. Chi, B. Xu, X. Zhang, D.-B. Kuang, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 8994–9005.
- [26] H. Lai, J. Hong, P. Liu, C. Yuan, Y. Li, Q. Fang, *RSC Adv.* 2 (2012) 2427–2432.
- [27] Y. Hao, X. Yang, J. Cong, A. Hagfeldt, L. Sun, *Tetrahedron* 68 (2012) 552–558.
- [28] T.A. Heimer, E.J. Heilweil, C.A. Bignozzi, G. Meyer, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 4256–4262.
- [29] M.K. Nazeeruddin, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 1161–1164.
- [30] P.V. Kamat, M. Haria, S. Hotchandani, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5166–5170.
- [31] J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Ruehle, A. Zaban, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8106–8118.
- [32] A. Furube, R. Katoh, T. Yoshihara, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa, et al., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12583–12592.
- [33] J. Preat, A. Hagfeldt, E. Perpète, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 4537–4549.
- [34] J. Preat, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 16716–16725.
- [35] Y. Lin, H. Fan, Y. Li, X. Zhan, *Adv. Mater.* 24 (2012) 3087–3106.
- [36] (a) S. Ando, J. Nishida, Y. Inohue, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1787–1790;
(b) *Idem. Synth. Met.* 156 (2006) 327–31.
- [37] S. Subramanian, H. Xin, F.S. Kim, S. Shoaee, J.R. Durrant, S.A. Jenekhe, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 854–860.
- [38] S. Van Mierloo, A. Hadipour, M.J. Spijkman, N. Van den Brande, B. Ruttens, J. Kesters, et al., *Chem. Mater.* 24 (2012) 587–593.
- [39] C. Hu, Z. Wu, K. Cao, B. Sun, Q. Zhang, *Polymer* 54 (2013) 1098–1105.
- [40] P. Dutta, H. Park, W.H. Lee, I.N. Kang, S.H. Lee, *Org. Electron.* 13 (2012) 3183–3194.
- [41] P. Cheng, Q. Shi, Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Org. Electron.* 14 (2013) 599–606.
- [42] A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Hamidi, et al., *Res. Chem. Interim.* 39 (2013) 2679–2695.
- [43] A. Dessì, G.B. Consiglio, M. Calamante, G. Reginato, A. Mordini, M. Peruzzini, et al., *Eur. J. Org. Chem.* (2013) 1916–1928.
- [44] A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.052>.
- [45] D. Casanova, *ChemPhysChem* 12 (2011) 2979–2988.
- [46] B. Peng, S. Yang, L. Li, F. Cheng, J. Chen, *J. Chem. Phys.* 132 (2010).
- [47] X. Wang, J. Xu, M. Li, D. Fang, B. Chen, L. Wang, W. Xu, *RSC Adv.* 3 (2013) 5227–5237.
- [48] S.M. Bouzzine, M. Hamidi, M. Bouachrine, F. Serien-Spirau, J.-P. Lère Porte, J.-M. Sotiropoulos, et al., *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 9730–9738.
- [49] M. Bourass, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, F. Serein-Spirau, T. Jarrosson, J.P. Lère-Portec, J.M. Sotiropoulos, M. Bouachrine, *Der Pharm. Chem.* 5 (2013) 144–153.
- [50] Z.L. Zhang, L.Y. Zou, A.M. Ren, Y.F. Liu, J.K. Feng, C.C. Sun, *Dyes Pigm.* 96 (2013) 349–363.
- [51] J.B. Asbury, Y.Q. Wang, E. Hao, H. Ghosh, T. Lian, *Res. Chem. Intermed.* 27 (2001) 393–406.
- [52] J. Preat, D. Jacquemin, C. Michaux, E.A. Perpète, *Chem. Phys.* 376 (2010) 56–68.
- [53] J. Zhang, H.B. Li, S.L. Sun, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 568–576.
- [54] J. Zhang, Y.H. Kan, H.B. Li, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su, *Dyes Pigm.* 95 (2012) 313–321.
- [55] W.L. Ding, D.M. Wang, Z.Y. Geng, X.L. Zhao, W.B. Xu, *Dyes Pigm.* 98 (2013) 125–135.
- [56] W. Sang-aron, S. Saekow, V. Amornkitbamrung, *J. Photochem. Photobiol. A* 236 (2012) 35–40.
- [57] M.P. Balanay, D.H. Kim, *J. Mol. Struct. Theochem.* 910 (2009) 20–26.
- [58] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, et al., *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009.
- [59] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372–1377.
- [60] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100.
- [61] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789.
- [62] J.P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7211–7218.
- [63] (a) T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57;
(b) Y. Xue, A. Li, Y. Zheng, L. Zhang, X. Gong, Y. Qian, et al., *Comput. Theoret. Chem.* 981 (2012) 90–99;
(c) A.W. Lange, M.A. Rohrdanz, J.M. Herbert, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 6304–6308;
(d) M.A. Rohrdanz, J.M. Herbert, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 34107–34115;
(e) J. Toulouse, F. Colonna, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 14110–14119.
- [64] M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 4708–4717.
- [65] C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000) 152–160.
- [66] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49–68.
- [67] R.G. Pearson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734–740.
- [68] M.P. Balanay, D.H. Kim, *J. Mol. Struct. Theochem.* 910 (2009) 20–26.



Theoretical studies of the master factors influencing the efficiency of thiazolothiazole-based organic sensitizers for DSSC

Asmae Fitri ^a, Adil Touimi Benjelloun ^a, Mohammed Benzakour ^a, Mohammed Mcharfi ^a,
Mohammed Hamidi ^b, and Mohammed Bouachrine ^c

^a ECIM/LIMME, Faculty of sciences Dhar El Mahraz, University Sidi Mohamed Ben Abdallah, Fez, Morocco

^bURMM/UCTA, FST Errachidia, University Moulay Ismaïl, Errachidia, Morocco

^cESTM, (LASMAR), University Moulay Ismaïl, Meknes, Morocco

Received 31 July 2015, Revised 23 Dec 2015, Accepted 04 January 2016

*For correspondence: Email: bouachrine@gmail.com (M. Bouachrine); Phone: +212 5 35 73 31 71, +212 6 60 73 69 21;

Fax: +212 5 35 73 31 71

Abstract

Four thiazolothiazole based dyes used for DSSCs with difference only in donor group were investigated via DFT and TDDFT approaches to shed light on how the π -conjugation order influence the performance of the dyes. Key parameters in close connection with the open-circuit photovoltage (V_{oc}) and the short-circuit current density (J_{sc}) including the light harvesting efficiency (LHE), injection driving force (ΔG^{inject}), reorganization energy (λ_{total}), vertical dipole moment (μ_{\perp}), energy differences between E_{LUMO} and E_{CB} (V_{oc}) as well as the extent of electron recombination were discussed. The theoretical results reveal that all dyes can be used as potential sensitizers for TiO_2 nanocrystalline solar cells.

Keywords: DSSCs; thiazolothiazole; DFT; photovoltaic parameters; TiO_2 nanocrystalline solar cells.

1. Introduction

Dye Sensitized Solar Cells (DSSC) [1, 2] based on organic dyes adsorbed on nanocrystalline TiO_2 electrodes have attracted considerable attention in recent years because of their high incident solar light-to-electricity conversion efficiency and low cost of production [3]. A typical DSSC based on organic dyes is constructed with a wide band gap semi-conductor (typically TiO_2) sensitized with molecular dyes, electrolyte containing Iodide/triiodide (I^-/I_3^-) redox couple, and a platinum counter electrode [4]. The photochemical properties of different organic sensitizers have extensively been investigated in an attempt to design dyes with maximal visible light absorption coupled to long-lived excited states. However, major effort is still needed in both developing new sensitizers and finding optimal working conditions to improve the photon-to-current conversion efficiencies. At present, ruthenium complexes and metal porphyrins photosensitizers have an overall solar to energy conversion efficiency more than 12% for small area devices [5]. In view of the limited availability and environmental issues associated with ruthenium dyes, metal-free organic dyes are considered to be an alternative for use in DSSCs. Therefore, enormous progress has been made in this field, and several organic photosensitizers based on coumarin [6], indoline [7], carbazole [8], and triphenylamine [9] derivatives have been developed as promising candidates with the power conversion efficiency closing to ruthenium dyes. Up to now, the short-circuit current density (J_{sc}) and open-circuit photovoltage (V_{oc}) of metal-free organic dyes-based DSSCs are still lower than that of Ru(II)-based polypyridyl complexes. The main reason for this could be attributed to the relatively lower V_{oc} of organic DSSCs, arising from faster charge recombination rate and lower electron injection efficiency [10]. To further improve V_{oc} of DSSCs based on organic sensitizers, great efforts such as modifications on sensitizer, use of additives,

coadsorbents, novel redox couples, and tandem DSSCs have been made. The basic guidelines and strategies for improving V_{oc} have also been systematically discussed in Tian's review [11]. Given the key role of the sensitizer played in the cell, such as determining the light harvesting efficiency (LHE), the interfacial properties and the charge transfer process, there is no doubt that the modification on sensitizer is an effective way to enhance V_{oc} of the cell [11, 12]. However, the relationship between the sensitizer structure and V_{oc} is still unclear and intricate, although considerable experimental and theoretical studies have been conducted to resolve this problem in a trial and error way. Nonetheless, two important factors related to the sensitizer were considered to exert influences on the V_{oc} of the cell. One is the charge recombination dynamics through dye electrolyte interaction. For example, the relationship between dye-iodine interaction and cell voltage was investigated by Asaduzzaman et al. from the theoretical point [13] and by O'Regan et al. from the experimental point [14]. Miyashita et al. also demonstrated experimentally that the molecular structure of sensitizer and electrolyte could affect the interfacial electro-transfer kinetic in the DSSC [10]. The other is the TiO_2 conduction band energy shift (ΔE_{CB}) upon the sensitizer adsorption. Herein, we will account for both factors to design and screen efficient dyes by modulating dye/ TiO_2 /electrolyte interfacial interaction through DFT (Density Functional Theory) calculations, because there is no doubt that quantum chemical methods manifest themselves as a reliable and suitable avenue to rapid design and screen out efficient organic dyes reasonably, saving economical cost and synthesis efforts [15, 16].

The most extensively studied organic dyes usually adopt the donor- π spacer-acceptor (D- π -A) structural motif in order to improve the efficiency of the UV/Visible (UV/Vis) photoinduced intramolecular charge transfer (ICT). In this structure, the ICT from D to A at the photoexcitation will inject the photoelectron into the conduction band of the semiconductor through the electron accepting group at the anchoring unit. Considering lots of advantages of the thiazolothiazole as π -spacer [17–21] together the most commonly used cyanoacrylic acid acceptor, and the excellent electron donating ability of coumarin, indoline, carbazole and triphenylamine, we decided in this work to design new four organic D1, D2, D3 and D4 thiazolothiazole-based dyes. Figure 1a represents the optimized structures of these thiazolothiazole dyes used in this work and Figure 1b shows a simple dye- TiO_2 model [22–25] to simulate the interfacial interaction between the sensitizer and the semiconductor. It has been demonstrated that this simple model is appropriate for investigate geometries, electronic structures, and excitations of organic sensitizers after attaching to TiO_2 surface [22, 25]. In this work, theoretical calculations on key parameters controlling the open-circuit photovoltage (V_{oc}) and the short-circuit current density (J_{sc}) were performed to shed light on how and why the conjugation sequences of the donor group affect the performance of the dyes. And these parameters are: (i) light harvesting efficiency (LHE); (ii) injection driving force ($\Delta G_{inject.}$); (iii) reorganization energy (λ_{total}); (iv) the extent of charge recombination between the photoinjected electrons in the conduction band of semiconductor and the electron acceptors in the electrolyte, (v) vertical dipole moment (μ_{\perp}); and (vi) energy differences between ELUMO and ECB (V_{oc}). These theoretical criteria have been successfully used to evaluate the performance of the dyes used in DSSCs [22–24].

2. Computational Methods

All the calculations were performed with the Gaussian 09 packages [26]. The ground-state geometries of all organic dyes were optimized using density functional theory (DFT) with the hybrid functional B3LYP [27–29], coupled with the 6-31 G (d, p) basis set for C, H, O, N, S atoms, and a LANL2DZ basis set [30] which includes an effective core potential (ECP) for Ti atom. Frequency calculations were performed at the same level of theory as the optimizations to confirm the nature of the minima. Based on the optimized ground-state geometries, the UV-vis spectra of dyes were obtained by performing single-point time-dependent DFT (TDDFT) calculations with the long-range corrected CAM-B3LYP functional [31] with solvation effects included using an integral equation formalism polarizable continuum model (IEF-PCM) [32, 33]. The chloroform solvent was employed throughout this investigation. The cationic and anionic states of dyes were optimized at the B3LYP/6-31+G (d, p) level to calculate the total reorganization energies (λ_{total}). The natural bond orbital (NBO) analysis [34] was carried out at the B3LYP/6-31G(d, p) level for non-metal atoms and LANL2DZ level for Ti atom using NBO 3.1 program included in the Gaussian package program. To investigate dye-iodine intermolecular interaction, extra

DFT calculations were performed by the B3LYP functional using LANL2DZ basis set for I atom and 6-31G (d, p) basis set for other atoms.

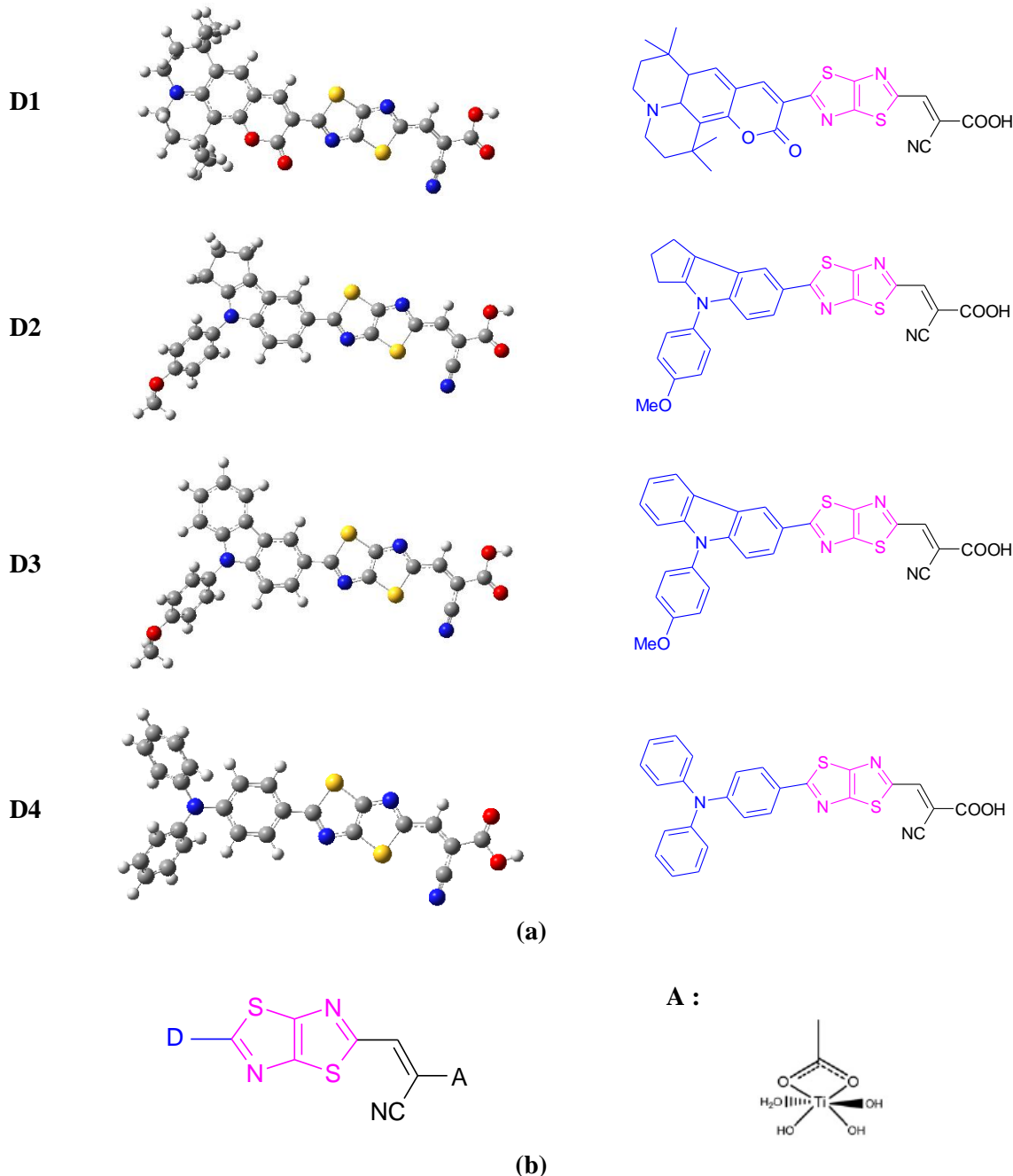


Figure 1: (a) Molecular structures of dyes D1-D4. (b) Simple model for all dyes binding on TiO₂ film (unit D are the donor groups in (a))

3. Results and discussion

3.1. Electronic absorption spectra

To gain insight of the optical property and electronic transition, the excitation energy and UV/Vis absorption spectra for the singlet-singlet transition of all sensitized dyes were simulated using TDDFT with CAM-B3LYP functional in chloroform solution before and after adsorption on TiO₂. Based on the previous works, the chloroform was used as solvent in the UV/Vis absorption spectra on the thiazolothiazole based molecules [17, 35]. The calculated data of maximum absorption wavelength, electronic vertical transition energy and oscillator strength of these dyes are summarized in Table 1a and Table 1b, and the corresponding simulated absorption spectra is shown in Figure 2.

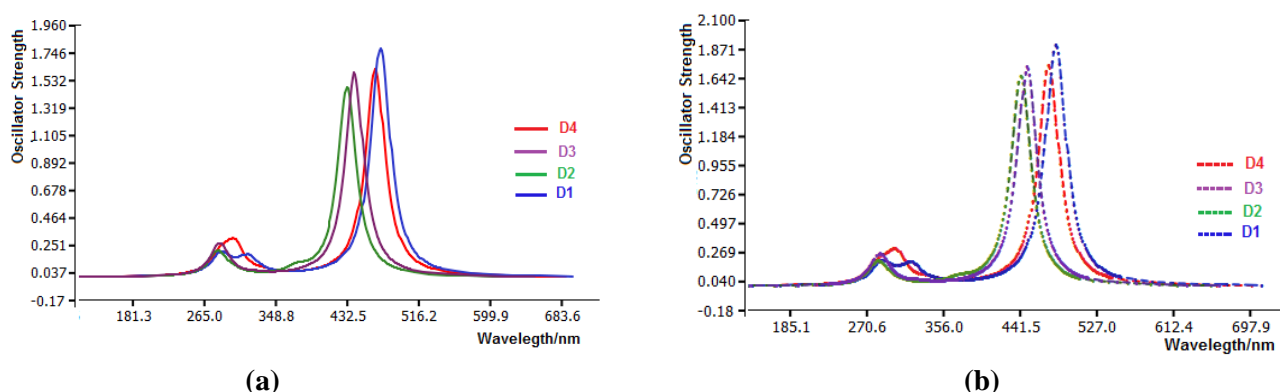


Figure 2: Simulated absorption spectra in chloroform for all: (a) free dyes, (b) adsorbed dyes on TiO₂ film.

The computed results show that the strongest absorption peaks for all free dyes mainly related to the transition from the HOMO to LUMO. The maximum absorption are all blue-shift drastically, and the oscillator strength (f) are decreased by a large extent, to the detriment of the light capturing in the longer wavelength region. The spectra show similar profile for free dyes (Figure 2a) which presents a main intense band at higher energies from 433 to 472 nm, and was assigned to the ICT transitions. From Table 1a, we could find that as the donor group changing in free dyes, the first vertical excitation energies (E) were changed in decreasing order: D2>D3>D4>D1 showing that there is a red shift when passing from D2 to D1.

Table 1a. TD-CAM-B3LYP/6-31 G(d,p) computed absorption maxima (λ_{\max}), excitation energies (E) and oscillator strengths (f) for free dyes in chloroform.

Dye	Main composition (HOMO=H, LUMO=L)	HOMO -1 (H-1)	HOMO (H)	LUMO (L)	E (eV)	λ_{\max} (nm)	f																																
D1	H → L	0.61			2.63	472.1	1.780																																
	H-1 → L	0.24						D2	H → L	0.41			2.86	433.1	1.475	H-1 → L	0.50			D3	H → L	0.61			2.81	441.4	1.592	H-1 → L	0.20			D4	H → L	0.62			2.66	466.0	1.615
D2	H → L	0.41			2.86	433.1	1.475																																
	H-1 → L	0.50						D3	H → L	0.61			2.81	441.4	1.592	H-1 → L	0.20			D4	H → L	0.62			2.66	466.0	1.615	H-1 → L	0.28										
D3	H → L	0.61			2.81	441.4	1.592																																
	H-1 → L	0.20						D4	H → L	0.62			2.66	466.0	1.615	H-1 → L	0.28																						
D4	H → L	0.62			2.66	466.0	1.615																																
	H-1 → L	0.28																																					

As we all know, the absorption spectrum properties could be affected when the dyes adsorb onto the semiconductor due to the interaction between them. Compared with the absorption properties of the free dyes, we prefer to get insight into the corresponding properties of the dyes after binding to semiconductor. Thus we also simulated the UV/Vis absorption spectra of the four dyes after binding to TiO₂ at the same level of theory for the free dyes except that the LANL2DZ basis set was used for Ti atom. The results are listed in Table 1b and Figure 2b. Apparently, after binding, the simulated optical spectra of the dye adsorbed onto the TiO₂ show similar profile where the maximum absorption wavelengths are red shifted, and f were improved due to the interaction between the dyes and the semiconductor comparing with the free dyes.

3.2. NBO analysis

In order to analyze the charge distribution and the electron–transfer mechanism of D– π –A dyes, the Natural Bond Orbital (NBO) analysis has been performed based on the optimized structure of the ground state (S_0) obtained at DFT/B3LYP/6–31G (d, p) level before and after binding on TiO₂.

Table 1b. TD-CAM-B3LYP/6-31 G(d,p) computed absorption maxima (λ_{\max}), excitation energies (E) and oscillator strengths (f) for adsorbed dyes in chloroform.

Dye	Main composition (HOMO=H, LUMO=L)	HOMO -1 (H-1)	HOMO (H)	LUMO (L)	E (eV)	λ_{\max} (nm)	f
D1	H \rightarrow L	0.61			2.57	482.0	1.907
	H-1 \rightarrow L	0.25					
D2	H \rightarrow L	0.41			2.80	443.1	1.659
	H-1 \rightarrow L	0.50					
D3	H \rightarrow L	0.61			2.75	450.2	1.733
	H-1 \rightarrow L	0.20					
D4	H \rightarrow L	0.62			2.61	474.2	1.740
	H-1 \rightarrow L	0.28					

The electron donor units of the thiazolothiazole based dyes in this work are the coumarin, indoline, carbazole and triphenylamine, while the electronic acceptor is 2-cyanoacrylic acid. The calculated NBO charges that populated in the electron donor, conjugate bridge, electron acceptor groups and TiO_2 are listed in Table 2. Comparing the calculated NBO results of dyes D1–D4, the NBO charges of the electron donor are 0.176, 0.225, 0.219 and 0.223, respectively for free dyes, while they found 0.184, 0.248, 0.241 and 0.244, respectively for adsorbed dyes. The positive charges of the donor group of all dyes demonstrated they being an effective electron pushing unit. Contrarily, the negative charges in the π -conjugated linker and acceptor/anchoring group, shows that they are effective electron-pulling unit which trap the electron in the molecular backbone. During the photo-excitation, the electrons on the donor group of dyes are transferred to the acceptor group, and the charge separation state was formed in dyes. Furthermore, the NBO charges of the acceptor/anchoring group are prominent in the adsorbed dyes, especially for D2. That is, upon binding on the TiO_2 film, the electrons could be successfully transferred from the donor group to the acceptor group, finally injected into the conduction band of TiO_2 .

Table 2: The natural bond orbital analysis (atomic charge) of the ground state of all dyes before and after adsorbed on TiO_2 film (in a.u.)

Dye	Free dyes			Adsorbed dyes			TiO_2
	D	π	A	D	π	A	
D1	0.176	-0.078	-0.098	0.184	-0.086	-0.538	0.441
D2	0.225	-0.117	-0.108	0.248	-0.103	-0.571	0.425
D3	0.219	-0.115	-0.104	0.241	-0.104	-0.559	0.386
D4	0.223	-0.117	-0.106	0.244	-0.114	-0.549	0.418

3.3. Factors influencing J_{sc}

3.3.1. Injection driving force

In order to better study the electrochemical properties of the dyes in their excited state, we introduce electron injection driving force ΔG^{inject} . We know that the electron injection efficiency Φ_{inject} could influence the short-circuit current density J_{sc} , which is closely related to the driving force of the electron injection from the photoinduced excited states of organic dyes to TiO_2 clusters surface. Consequently, we focus on the investigation of the injection driving force of the dyes in their excited state. It can be expressed as [36]:

$$\Delta G^{\text{inject}} = E^{\text{dye}^*} - E_{CB} \quad (1)$$

where E^{dye^*} is the oxidation potential energy of the dye in the excited state and E_{CB} is the reduction potential of the conduction band of TiO_2 . There, we use in this work $E_{CB} = -4.0$ eV for TiO_2 [36], which is widely used in some papers [22–25]. There are two schemes to evaluate the E^{dye^*} value, that is on the basis of the unrelaxed and relaxed geometries of the excited states by means of vertical and adiabatic excitation energy, respectively. However, it is justifiable to utilize the latter conveniently for future fast screening of photosensitizers, and there is also substantial experimental and theoretical evidence that the primary electron transfer event in DSSCs occurs

much faster than vibrational relaxation of the photoexcited dyes [22, 23]. In this case, E^{dye*} is estimated using unrelax path closer to the experimental value, and it can be estimated by [19–24,37]:

$$E^{dye*} = E^{dye} - E \quad (2)$$

where E^{dye} is the oxidation potential energy of the dye in the ground state, while E is an electronic vertical transition energy corresponding to λ_{max} . Based on Koopman's theorem, ground state oxidation potential energy is related to ionization potential energy. Thus, E^{dye} can be estimated as negative E_{HOMO} [38].

According to Eq. (1) and Eq. (2), the results of E^{dye} and deduced E^{dye*} and ΔG^{inject} are displayed in Table 3. The theoretical results reveal that the electron donor significantly influences on E^{dye*} . We could find that for these dyes, they have negative ΔG^{inject} , implying that the electron injection process is spontaneous, and $-\Delta G^{inject}$ is decreased in the order of D2(1.29 eV)>D4(1.28 eV)>D3(1.22 eV)>D1(1.12 eV), respectively. On the other hand, previous research has demonstrated that the driving force of -0.20 eV was necessary for efficient dye regeneration [39, 40].

Table 3: Estimated electrochemical parameters for all dyes.

Dye	E^{dye} (eV)	E^{dye*} (eV)	ΔG^{inject} (eV)	LHE	λ_h (eV)	λ_e (eV)	λ_{total} (eV)
D1	5.51	2.88	-1.12	0.98	0.24	0.39	0.63
D2	5.57	2.71	-1.29	0.97	0.20	0.35	0.55
D3	5.60	2.79	-1.22	0.97	0.18	0.34	0.53
D4	5.38	2.72	-1.28	0.98	0.12	0.45	0.57

3.3.2. Light harvesting ability

The light harvesting ability (LHE) and the electronic injection free energy (ΔG^{inject}) are the two main influencing factors on J_{sc} . To obtain a high J_{sc} , the efficient sensitizers applied in DSSCs should have a large LHE, which can be expressed as [41]:

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad (3)$$

where f is the oscillator strength of the dye associate to the wavelength λ_{max} . We noticed that the larger f obtained, the higher LHE will have. The LHE is a very important factor for the organic dyes considering the role of dyes in the DSSC, i.e. absorbing photons and injecting photoexcited electrons to the conduction band of the semi-conductor (TiO_2). In order to give an intuitional impression of how the donor groups affect the LHE, we simulated the UV/Vis absorption spectra of the four dyes. We could find that as the donor group changing, the oscillator strengths were changed slightly. As shown in Table 3, the LHE values for these dyes are in narrow range (0.97–0.98). This means that all the sensitizers give similar photocurrent.

3.3.3. Reorganization energy

As we know, besides LHE and ΔG^{inject} , the reorganization energy λ_{total} could also affect the kinetics of electron injection. So, the calculated λ_{total} is also important to analyze the relationship between the electronic structure and the J_{sc} . The small total reorganization energy (λ_{total}) which contains the hole and electron reorganization energy could enhance the J_{sc} . Namely, the smaller λ_{total} value obtained, the faster charge-carrier transport rates will be [41]. So we computed the hole and the electron reorganization energy (λ_h and λ_e) according to the following formula [42]:

$$\lambda_i = [E_0^\pm - E_\pm^\pm] + [E_\mp^0 - E_0] \quad (4)$$

where E_0^\pm is the energy of the cation or anion calculated with the optimized structure of the neutral molecule, E_\pm^\pm is the energy of the cation or anion calculated with the optimized cation or anion structure, E_\mp^0 is the energy of the neutral molecule calculated at the cationic or anionic state, and the E_0 is the energy of the neutral molecule at ground state. As seen from Table 3, the calculated λ_{total} of all dyes are increased in the order: D3 (0.53 eV) < D2 (0.55 eV) < D4 (0.57 eV) < D1 (0.63 eV). The smaller λ_{total} value obtained the faster charge-carrier transport rates will be. Furthermore, balanced transport of both holes and electrons are important for high efficient DSSCs, that

is, the more balanced reorganization energy of hole and electron obtained, the more higher luminous efficiency will have [41, 42]. It distinctly shows that the differences between λ_h and λ_e of the designed dyes D1–D4 are 0.16, 0.15, 0.15 and 0.33 eV, respectively. Thus, the differences of D2 and D3 result in a more balanced transport rates than other D– π –A system investigated in this work. As a result, combining with the discussion of the electron injection driving force, light harvesting efficiency, and the reorganization energies of the studied organic dyes, we could predict that all dyes exhibit a favorable J_{sc} especially D2.

3.4. Factors influencing V_{oc}

We know that besides the short circuit current density (J_{sc}), the overall power conversion efficiency (η) could also be influenced by the open-circuit photovoltage (V_{oc}). In the following, we propose a reasonable measurement based on the issues related to V_{oc} . Upon the adsorption of dyes onto the semiconductor, the shift of E_{CB} could be expressed as [43]:

$$\Delta E_{CB} = -\frac{q\mu_{\perp}\gamma}{\varepsilon_0\varepsilon} \quad (5)$$

where q is the electron charge, μ_{\perp} is the component of dipole moment of the individual molecule perpendicular to the surface of semiconductor surface, γ is the dye's surface concentration, ε_0 and ε are the permittivity of the vacuum and the dielectric constant of the organic monolayer. Thus, according to Eq. (4), it is obvious that a dye with a large μ_{\perp} will induce a significant variation of V_{oc} . In this sense, we computed μ_{\perp} to elucidate which dye might possess relative larger V_{oc} . Considering the bidentate binding mode of the dyes, we made the C_2 axis of the carboxylate in the dye parallel to the x-axis, and the semiconductor surface is parallel to the yz plane (Figure 3). Table 4 summarized all computed results.

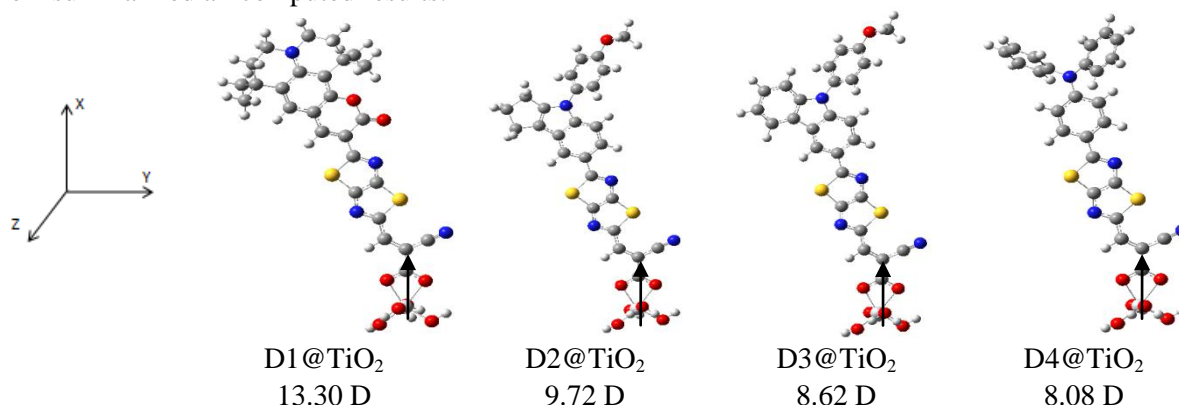


Fig. 3: Calculated vertical dipole moment of dyes adsorbed on TiO_2 . The semiconductor surface is parallel to the yz plane.

Table 4: Critical parameters influencing V_{oc} .

Dye	μ_{\perp} /D	V_{oc} /eV	Atomic charge on the atom interacting with I_2 (in a.u.)	
			I_1 - I_2	I_3 - I_4
D1	13.30	0.97	-0.078	-0.039
D2	9.72	1.08	-0.080	-0.009
D3	8.62	1.02	-0.080	-0.061
D4	8.08	1.00	-0.079	-0.059

From Table 4, the μ_{\perp} of these dyes decreased in the order of D1 (13.30 D) > D2 (9.72 D) > D3 (8.62 D) > D4 (8.08 D). In addition, V_{oc} can be approximately estimated by the energy difference between E_{LUMO} and E_{CB} in theoretically [37]:

$$V_{oc} = E_{LUMO} - E_{CB} \quad (6)$$

Certainly, it is obvious that the higher E_{LUMO} will cause a significant larger V_{oc} . Table 4 presents the calculated V_{oc} data. The computed change tendency followed by the decreased order: D2 (1.08 eV) > D3 (1.02 eV) > D4 (1.00 eV) > D1 (0.97 eV), respectively. It demonstrates that the LUMO energy level could influence the V_{oc}

remarkably. Thus, take the vertical dipole moment (μ_{\perp}) and the difference value of E_{LUMO} and E_{CB} (V_{oc}) into account, dye D2 should exhibit the larger V_{oc} theoretically. On the other hand, a large μ_{\perp} and a suitable LUMO energy level could not guarantee always a high V_{oc} because the injected electron in the CB of the semiconductor could recombine with the redox couple (I^{-}/I_3^{-}) in the electrolyte and the oxidized organic dyes, and the former one is the main route of electron photovoltage losses [44-45]. The accepted knowledge is that the higher iodine concentration close to the TiO_2 surface, the shorter electron lifetime in the CB, which is related to lower V_{oc} values. Herein, to investigate the different molecular constructions effect on the recombination kinetics of the cell, we also investigated the dye- I_2 interaction by modeling the binding of I_2 to the various electron-donating sites in the dyes. Nitrogen, oxygen, and sulfur atoms in the organic dyes could form the halogen bonding through a non-covalent interaction, and the formation of dye- I_2 complex has also been reported in the experiment [46]. It is worth noting that I_3^{-} could also accept the electrons in the TiO_2 besides I_2 , while Green et al. [45] have demonstrated that the rate of electron recombination with I_2 is two orders of magnitude faster than with I_3^{-} , thus here we consider I_2 as the main electron acceptor for electron combination in the electrolyte. The optimized molecular structures of the various adducts of dyes D1-D4 with I_2 and the distances of I-X (with X = N, O and S) are listed in Figure 4.

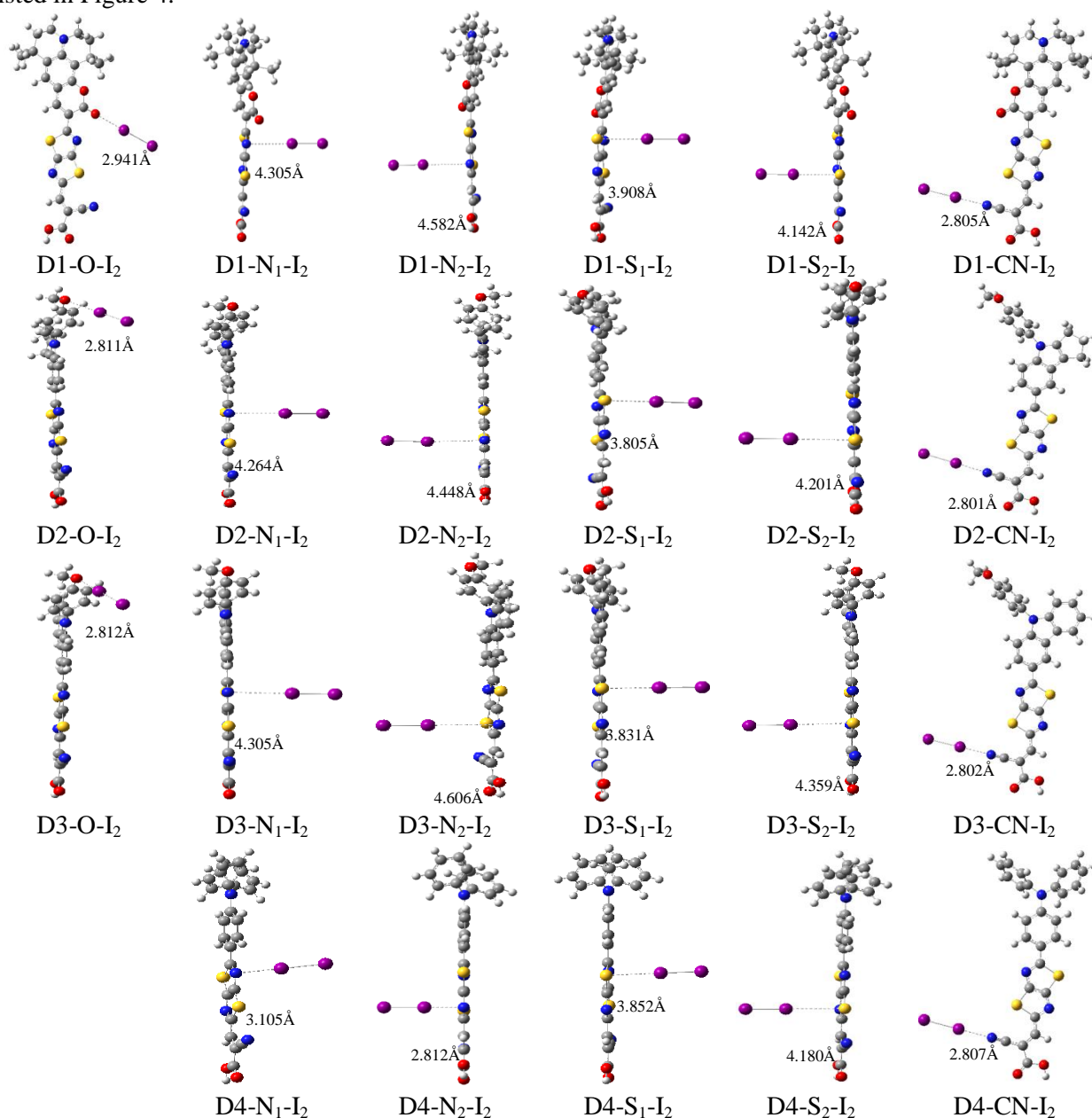


Figure 4: Geometries of the dyes- I_2 complex

It clearly depicts that I₂ preferred binding two sites for these dyes which are found to be at N of CN, O of donor group for D1-D3 and N of thiazolothiazole for D4 forming the halogen bonding through a non-covalent interaction. For these adducts, I₂ bonding through the N of the CN moiety are labeled as I₁-I₂, bonding through the O of the donor group or the N of the thiazolothiazole are labeled as I₃-I₄. It is obvious although the conjugation order changed, the most preferred binding site for each organic dye is the same, i.e. dye-CN-I₂ has the smallest distance for each dye as listed in Figure 4. The distances of the first preferred binding site at CN group (CN-I₂) are smaller than the net Van der Waals radii (3.53 Å) of the binding atoms, but larger than the net covalent radii (2.03 Å) [47]. At the same time, the second preferred binding site for dyes D1-D3 was found to be at donor group and at thiazolothiazole for D4, where the distances being significantly smaller than other binding sites. These results provide evidence that all the investigated dyes formed intermolecular charge-transfer complexes with I₂ indeed. Also, the distances of all binding sites in dyes D2 and D3 are significantly smaller than other dyes. Furthermore, the NBO analysis was carried out to obtain an initial evidence to explain the charge recombination mechanism. The corresponding calculations (Table 4) reflect that the negative atomic charges of I₂ in different electron-donating sites in dye-I₂ complex decreased in the order: D2<D1<D4<D3, that is, D2 possesses less electron donating sites with redox couple in the electrolyte which help to less electron losses. As noticed that, based on the μ_{\perp} , V_{oc} , and electron recombination govern the photovoltage V_{oc} mostly, dye D2 is outstanding in all investigated dyes.

Conclusions

In this paper, we have designed a series of thiazolothiazole-based dyes containing different electron donors to obtain novel high performance dyes for DSSCs. The absorption spectra and electronic transition characteristics of designed systems were investigated by using DFT and TDDFT methods. We have discussed the key factors affecting the short-circuit current density (J_{sc}) and the open-circuit photovoltage (V_{oc}) of the cell including the light harvesting efficiency (LHE), injection driving force (ΔG^{inject}), reorganization energy (λ_{total}), vertical dipole moment (μ_{\perp}), energy differences between E_{LUMO} and E_{CB} (V_{oc}), intermolecular interaction of dye-I₂ complexes as well as the NBO charges of dye-TiO₂ with the goal of finding potential sensitizers for use in DSSCs. It can be concluded that this class of selected thiazolothiazole dyes shows good photophysical properties related to DSSC use but in different outstanding properties. In summary, the theoretical results reveal that all dyes can be used as potential sensitizers for TiO₂ nanocrystalline solar cells because they possess high J_{sc} and V_{oc} , and thus the overall energy conversion efficiency would be improved. This theoretical approach presents a guiding tool to the synthesis process and helps to understand the structure-properties relationship of these new systems.

References

1. Grätzel M. *Nature* 414 (2001) 338.
2. Duncan W. R., Prezhdo O. V. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 58 (2007) 143.
3. Mishra A., Fischer M. K. R., Bäuerle P., *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 2474.
4. Furube A., Katoh R., Yoshihara T., Hara K., Murata S., Arakawa H. et al., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 12583.
5. Yella A., Lee H.W., Tsao H.N., Yi C.Y., Chandiran A.K., Nazeeruddin M.K., Diao E.W.G., Yeh C.Y., Zakeeruddin S.M., Gratzel M., *Science* 334 (2011) 629.
6. Wong B.M., Codaro J.G., *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 214703.
7. Horiuchi T., Miura H., Sumioka K., Uchid S., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12218.
8. Srinivas K., Kumar C.R., Reddy M.A., Bhanuprakash K., Rao V.J., Giribabu L., *Synth Met* 161 (2011) 96.
9. Chunyang J., Zhongquan W., Jiaqiang Z., Zi L., Xiaojun Y., Yu S., *Spectrochim Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 86 (2012) 387.
10. Miyashita M., Sunahara K., Nishikawa T., Uemura Y., Koumura N., Hara K. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 17874.
11. Ning Z., Fu Y., Tian H., *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1170.
12. Cui Y., Wu Y., Lu X., Zhang X., Zhou G., Miaphe F.B. et al., *Chem Mater* 23 (2011) 4394.
13. Asaduzzaman A.M., Chappellaz G.A.G., Schreckenbach G., *J Comput Chem* 33 (2012) 2492.
14. O'Regan B., Walley K., Juozapavicius M., Anderson A., Matar F., Ghaddar T. et al., *J Am Chem Soc* 131 (2009) 3541.
15. Martsinovich N., Troisi A., *Energy Environ Sci* 4 (2011) 4473.

16. Bourass M., Touimi Benjelloun A., Hamidi M., Benzakour M., Mcharfi M., Sfaira M. et al., *J. Saud. Chem. Soc.* (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.Jscs.2013.01.003>
17. Ando S., Nishida J., Inohue Y., Tokito S., Yamashita Y., *J. Mater Chem.* 14 (2004) 1787.
18. Subramaniyan S., Xin H., Kim F.S., Shoaee S., Durrant J.R., Jenekhe S.A., *Adv. Energy Mater* 1 (2011) 854.
19. Fitri A., Touimi Benjelloun A., Benzakour M., Mcharfi M., Sfaira M., Hamidi M., Bouachrine M., *Res. Chem. Interim.* 39 (2013) 2679.
20. Fitri A., Touimi Benjelloun A., Benzakour M., Mcharfi M., Hamidi M., Bouachrine M., **Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.** 124 (2014) 646.
21. Fitri A., Touimi Benjelloun A., Benzakour M., Mcharfi M., Hamidi M., Bouachrine M. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 132 (2014) 232.
22. Preat J., Jacquemin D., Michaux C., Perpète E.A., *Chem. Phys.* 376 (2010) 56.
23. Zhang J., Li H.B., Sun S.L., Geng Y., Wu Y., Su Z.M., *J. Mater Chem.* 22 (2012) 568.
24. Liu D.S., Ding W.L., Zhu K.L., Geng Z.Y., Wang D.M., Zhao X.L., *Dyes Pigm.* 105 (2014) 192.
25. Agrawal S., English N.J., Ravindranathan T.K., MacElroy J.M.D., *Phys. Chem. Chem. Phys* 14 (2012) 12044.
26. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R. et al. Gaussian 09, revision A.02. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc; (2009).
27. Becke A.D., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
28. Becke A.D., *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098.
29. Lee C., Yang W., Parr R.G., *Rev. B* 37 (1988) 785–89.
30. Yao B.Q., Sun J.S., Tian Z.F., Ren X.M., Gu D.W., Shen L.J., et al. *Polyhedron* 27 (2008) 2833.
31. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51.
32. Cossi M., Barone V. *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 4708.
33. Adamo C., Barone V. *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000)152.
34. Foster J.P., Weinhold F. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980)7211.
35. Hu C., Wu Z., Cao K., Sun B., Zhang Q. *Polymer* 54 (2013) 1098.
36. Asbury J.B., Wang Y.Q., Hao E., Ghosh H., Lian T. *Res. Chem. Intermed.* 27 (2001) 393.
37. Sang-aroon W., Saekow S., Amornkitbamrung V. *J. Photochem. Photobiol. A* 236 (2012) 35.
38. Pearson R.G. *Inorg. Chem.* 27 (1988) 734.
39. Zhu W., Wu Y., Wang S., Li W., Li X., Chen J., et al. *Adv. Funct. Mater* 21 (2011) 756.
40. Hara K., Sato T., Katoh R., Furube A., Ohga Y., Shinpo A., et al. *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 597.
41. Zhang Z.L., Zou L.Y., Ren A.M., Liu Y.F., Feng J.K., Sun C.C. *Dyes Pigm.* 96 (2013) 349.
42. Balanay M.P., Kim D.H. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 910 (2009) 20.
43. Chen P., Yum J.H., Angelis F.D., Mosconi E., Fantacci S., Moon S.J. et al. *Nano. Lett* 9 (2009) 2487.
44. Liu J., Zhou D., Wang F., Fabregat-Santiago F., Miralles S.G., Jing X., Bisquert J., Wang P. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14425.
45. Green A.N.M., Palomares E., Haque S.A., Kroon J.M., Durrant J.R. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 12525.
46. Tuikka M., Hirva P., Rissanen K., Korppi-Tommola J., Haukka M. *Chem. Comm* 47 (2011) 4499.
47. Kusama H., Sugihara H., Sayama K., *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 9267.

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosci.com/>

New materials based on thiazolothiazole and thiophene candidates for optoelectronic device applications: theoretical investigations

A. Fitri · A. Touimi Benjelloun · M. Benzakour ·
M. Mcharfi · M. Sfaira · M. Hamidi · M. Bouachrine

Received: 22 June 2012 / Accepted: 23 August 2012 / Published online: 12 September 2012
© Springer Science+Business Media B.V. 2012

Abstract We report theoretical analysis on the geometries and electronic properties of new conjugated compounds based on thiazolothiazole synthesized by Ando et al. (Synth. Met., 156:327 [13]). The theoretical ground-state geometry and electronic structure of the studied molecules were investigated by the density functional theory (DFT) method at Becke's three-parameter functional and Lee–Yang–Parr functional (B3LYP) level with 6-31G(d,p) basis set. The effects of the ring structure and the substituents on the geometries and electronic properties of these materials are discussed to investigate the relationship between molecular structure and optoelectronic properties. This investigation was used to drive further syntheses towards compounds more useful as active optoelectronic materials. Theoretical knowledge of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels of the components is basic in studying organic solar cells, so the HOMO, LUMO, and gap energy V_{oc} (open-circuit voltage) of the studied compounds are calculated and discussed. These properties suggest these materials as good candidates for use in organic dye-sensitized solar cells.

Keywords π -Conjugated molecules · Thiazolothiazole · Organic solar cells · DFT · Low bandgap · Electronic properties · Open-circuit voltage

A. Fitri · A. T. Benjelloun · M. Benzakour · M. Mcharfi · M. Sfaira
LIMME, Faculty of Sciences Dhar El Mahraz, University Sidi Mohamed Ben Abdallah,
Fez, Morocco

M. Hamidi
URMM/UCTA, FST Errachidia, University Moulay Ismail, Errachidia, Morocco

M. Bouachrine (✉)
EST Meknes, (LASMAR) University Moulay Ismail, Meknes, Morocco
e-mail: bouachrine@gmail.com

Introduction

Since their discovery, organic materials based on conjugated molecules have attracted continuing interest as a result of their suitability in a broad range of applications, such as in batteries [1, 2], electroluminescent devices [3], field-effect transistors [4], and photovoltaics [5].

Conjugated molecules or polymers containing thiophene moieties in either the main or side chains have attracted much attention because of their unique electronic properties, high photoluminescence quantum efficiency, thermal stability, and facile color tenability [6, 7]. These properties depend on the degree of electronic delocalization in these materials and on the modification of the chemical structure through the incorporation of charge carriers. To obtain materials with improved capability, development of novel structures is now being undertaken following molecular engineering guidelines. Many researchers have become interested in synthesizing short-chain compounds based on conjugated molecules because they are not amorphous and can be synthesized as well-defined structures [6, 7]. Moreover, short conjugated molecule units have attracted much attention because of their unique electronic properties, high photoluminescence quantum efficiency, and thermal stability [8–10]. Many studies have been carried out recently on integration of conjugated heterocycles and the effect on the optoelectronic properties [11, 12]. Ando et al. [13] developed new materials based on thiazolothiazole and thiophene co-oligomers for applications such as organic field-effect transistors (OFETs). The introduction of thiazolothiazole units into thiophene oligomers leads to strong intermolecular interactions between donor–acceptor units, and resulting fabricated transistors show high stability to oxygen and excellent field-effect mobility.

In this context, a novel series of organic molecules containing a thiazolothiazole and a five-membered heterocycle or phenylene compounds were successfully synthesized by Ando et al. [13]. Better understanding of the electronic and optical properties of these materials requires knowledge of their conformations and electronic structures. More importantly, these properties can be tuned by incorporating different charge carriers in the thiazolothiazole unit. On the other hand, theoretical calculations provide a lot of useful information that helps chemists understand the relationship between the structure and properties of these materials. Theoretical analysis on the electronic structures of various conjugated polymers and oligomers has been extensively reported, and we have successfully used the DFT method to predict properties of polythiophene and polyparaphenylene [14, 15]. Theoretical studies on the electronic structures of π -conjugated compounds have made great contributions to the rationalization of the properties of known materials and to the prediction of properties of yet unknown ones. In this context, quantum-chemical methods have been increasingly applied to predict the bandgap of conjugated systems [16]. Among electronic applications of these materials is their use in organic solar cells, and we note that theoretical knowledge of the HOMO and LUMO energy levels of the components is crucial in studying organic solar cells. So, we can save time and money by choosing adequate organic materials to optimize photovoltaic device properties. The HOMO and LUMO energy levels of the donor and acceptor components used in photovoltaic devices are very important

factors determining whether effective charge transfer will happen between donor and acceptor. The offset of the band edges of the HOMO and LUMO levels proves to be responsible for the improvement of all the photovoltaic properties of organic solar cells.

In this study, theoretical analysis on the geometries and electronic properties of these new conjugated compounds based on thiazolothiazole (C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, and C10) is reported, as shown in Fig. 1. The central thiazolothiazole is attached through conjugation to two donor (heterocyclic or phenylene) groups, forming Di- π -Di. These new series of organic compounds have been successfully synthesized by Ando et al. [13]. The theoretical ground-state geometry and electronic structure of the studied molecules were investigated by the DFT method at B3LYP level with 6-31G(d,p) basis set. The effects of the ring structure and the substituents on the geometries and electronic properties of these materials are discussed with the aim of revealing the relationship between molecular structure and optoelectronic properties. This investigation was used to drive next syntheses towards compounds more useful as active optoelectronic materials. Theoretical knowledge of the HOMO and LUMO energy levels of the components is fundamental in study of organic solar cells, so the HOMO, LUMO, and gap energy V_{oc} (open-circuit voltage) of the studied compounds are calculated and reported.

Computational methods

Two basic aims of theoretical computations are (i) to interpret experimental results, and (ii) to predict properties of unknown molecules or materials, which is very useful for design and screening of better molecules and materials. High-accuracy and complicated models are more important than computational efficiency in the interpretation of experimental data, for which results from a few samples can be

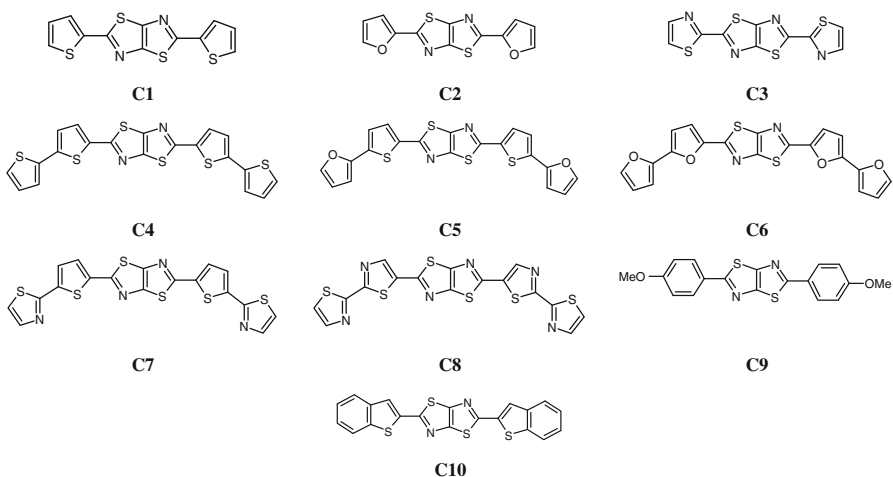


Fig. 1 Sketch map of the studied structures

subjected to computation over a long time with powerful computers. Balancing accuracy and computational cost, density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TDDFT) calculations that were successfully used in previous research are adopted in this study.

Density functional theory (DFT) with Becke's three-parameter functional and Lee–Yang–Parr functional (B3LYP) [17] and 6-31G(d,p) basis set [18] was employed to investigate the geometry and electronic properties of all polymers. The calculations were performed with the Gaussian 03 program [19]. DFT-B3LYP/6-31G(d,p) has been found to be an accurate formalism for calculating the geometrical, electronic structure, absorption, and emission properties of many organic molecules [20–23]. The HOMO, LUMO, and gap (HOMO – LUMO) energies were also deduced for the stable structures. The excited-state energies and oscillator strengths (OS) were investigated using TDDFT [24–27] calculations on the fully DFT-optimized structure of the ground state. According to the calculated results, the ultraviolet–visible (UV–Vis) absorption and emission spectra were simulated using GaussView software [28]. Also, the molecular electrostatic potential (MEP) of the optimized structures and the HOMO and LUMO orbital density calculations were done at the same level of theory and plotted using the GaussView program. The Berny algorithm using redundant internal coordinates [29] was employed for energy minimization, with the default cutoffs used throughout.

Results and discussion

Potential energy surface (PES) scan studies

The potential energy surface (PES) scan about S6–C7–C16–S18 (denoted Φ) was performed at the B3LYP/6-31G(d,p) level of theoretical approximation for compound C1 in its ground state (Fig. 2). The torsional angle of S6–C7–C16–S18 is also a relevant coordinate for the conformational flexibility within the molecule. During the calculation all the geometrical parameters were simultaneously relaxed, while the S6–C7–C16–S18 torsional angle was varied from 0° to 180° in steps of 10° during the scan process. The PES diagram shows two stable planar conformers and clearly reveals that the minimum-energy (–2163.1348 a.u. at 180°) conformation corresponds to the one in which the S6 and S18 atoms are on opposite sides. The second conformation (–2163.1327 a.u. at 0°, where the S6 and S18 atoms are on the same side) was less favored due to the effect of steric hindrance between the two sulfur atoms.

The same methodology was adopted for the other compounds (C2–C10) to find their most stable conformation, followed by reoptimization at the B3LYP/6-31G(d,p) level to attempt to identify the fully optimized geometries (Fig. 3).

Molecular design and geometry structures

The chemical structures of all studied molecules in this work are displayed in Fig. 1. All the molecular geometries have been calculated with the hybrid B3LYP function

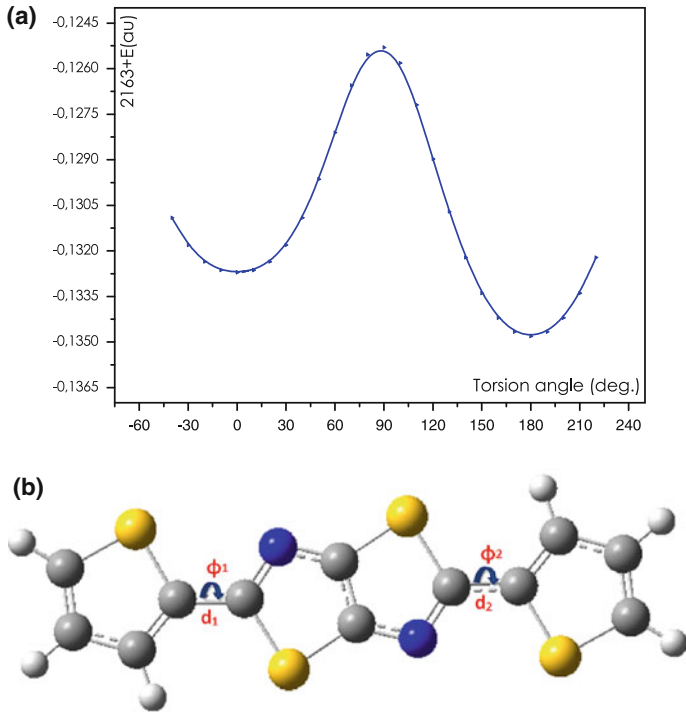


Fig. 2 **a** Torsional energy curves of compound C1 as obtained by B3LYP calculations using 6-31G(d,p), and **b** its most stable optimized structure

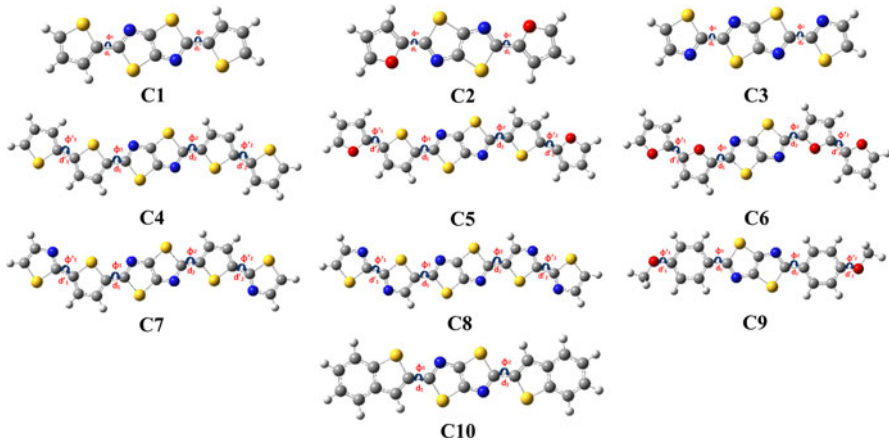


Fig. 3 Optimized structure at B3LYP/6-31G(d,p) level for compounds C_i ($i = 1-10$)

combined with 6-31G(d,p) basis sets using the Gaussian 03 program suite. The calculated bond lengths of studied molecules C_i ($i = 1-10$) are listed in Table 1. For each model, two interring bond lengths d_1 and d_2 and two dihedral angles Φ_1

Table 1 Selected parameters (distances (Å) and angles (°)) from the optimized geometries of compounds C1–C10 in the ground (S_0) and excited (S_1) states from DFT and TDDFT calculations at B3LYP/6-31G(d,p) level

	d_1		d_2		d_1'		d_2'		ϕ_1		ϕ_2		ϕ_1'		ϕ_2'	
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
C1	1.443	1.408	1.443	1.408	***	***	***	***	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	***	***
C2	1.442	1.411	1.442	1.411	***	***	***	***	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	***	***
C3	1.446	1.410	1.446	1.410	***	***	***	***	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	***	***
C4	1.438	1.407	1.438	1.407	1.446	1.428	1.446	1.428	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C5	1.438	1.408	1.438	1.408	1.439	1.424	1.439	1.424	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C6	1.437	1.410	1.437	1.410	1.434	1.419	1.434	1.419	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C7	1.440	1.408	1.440	1.408	1.446	1.427	1.446	1.427	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C8	1.440	1.408	1.440	1.408	1.447	1.427	1.447	1.427	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C9	1.462	1.425	1.462	1.425	1.361	1.358	1.361	1.358	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C10	1.443	1.409	1.443	1.409	***	***	***	***	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	***	***

*** This parameter does not exist in this compound note

Table 2 Geometrical parameters of compound Ci ($i = 1-10$) obtained by B3LYP/6-31G(d,p) in their doped (excited) state

	d_1			d_2			d_1			d_2		
	M	M ⁺	M ⁻	M	M ⁺	M ⁻	M	M ⁺	M ⁻	M	M ⁺	M ⁻
C1	1.443	1.411	1.417	1.443	1.411	1.417	***	***	***	***	***	***
C2	1.442	1.410	1.419	1.442	1.410	1.419	***	***	***	***	***	***
C3	1.446	1.418	1.414	1.446	1.418	1.414	***	***	***	***	***	***
C4	1.438	1.411	1.413	1.438	1.411	1.413	1.446	1.428	1.433	1.446	1.428	1.433
C5	1.438	1.412	1.413	1.438	1.412	1.413	1.439	1.421	1.430	1.439	1.421	1.430
C6	1.437	1.410	1.414	1.437	1.410	1.414	1.434	1.416	1.426	1.434	1.416	1.426
C7	1.440	1.412	1.414	1.440	1.412	1.414	1.446	1.434	1.426	1.446	1.434	1.426
C8	1.440	1.413	1.415	1.440	1.413	1.415	1.447	1.431	1.429	1.447	1.431	1.429
C9	1.462	1.429	1.434	1.462	1.429	1.434	1.361	1.333	1.386	1.361	1.333	1.386
C10	1.443	1.415	1.414	1.443	1.415	1.414	***	***	***	***	***	***

M neutral molecule; *M*⁺ cation; *M*⁻ anion

*** This parameter does not exist in this compound note

and Φ_2 , which greatly contribute to the internal energy, are compared in Table 1. It was found in other works [30, 31] that the DFT-optimized geometries were in excellent agreement with data obtained from X-ray analyses. The results of the optimized structures for all studied compounds show that they have similar conformation (quasiplanar conformation) (Fig. 3). We found that the consecutive units have similar dihedral angles (180°) and the interring distances d_1 and d_2 are in the range 1.437–1462 Å. We note firstly a slight increase of the interring double bonds d_1 and d_2 on going from C4 to C9. This is probably due to greater extension of conjugation in the case of compound C4. These modifications can explain the gap variations found in the next part.

Indeed, in this Di- π -Di system, the π -conjugated group is employed as the bridge of intramolecular charge transfer (ICT). Thus, the bond length between the Di moieties and π -spacer can elucidate the real interaction in the system. We also note that a short bond length favors intramolecular charge transfer. Data in Table 1 show that d_1 and d_2 are the shortest bonds, showing especially more C=C character for all studied compounds. These results indicate that the connection of two Di moieties via a π -bridge (thiazolothiazole) is crucial for highly enhanced ICT character, which is important for the absorption spectra red-shift.

On the other hand, it is interesting to study how the p -doped π -conjugated molecule ultimately becomes responsible for the charge transport. As said before, to obtain oxidized optimized structure, we started from the optimized structure of the neutral form. We can conclude that, during the doping process and for all studied compounds, the simple bonds become shorter while the double ones become longer. The interring bonds are longer than normal double bonds. A quinoid-like distortion

Table 3 Values of HOMO (eV), LUMO (eV), and E_g (eV) energies calculated for the studied molecules (Ci, $i = 1-10$)

Compound	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	μ (D)	E_T (u.a.)	IP (v) ^a (eV)	IP (a) ^b (eV)	EA (v) ^c (eV)	EA (a) ^d (eV)
C1	-5.468	-2.186	3.282	0.000	-2,163.134814	6.872	6.699	-0.818	-0.942
C2	-5.389	-2.007	3.382	0.000	-1,517.169688	6.847	6.682	-0.558	-0.689
C3	-5.896	-2.594	3.301	0.000	-2,195.225059	7.321	7.153	-1.193	-1.348
C4	-5.117	-2.409	2.708	0.001	-3,266.772073	6.223	6.081	-1.305	-1.412
C5	-5.045	-2.324	2.721	0.000	-2,620.816995	6.170	6.034	-1.180	-1.285
C6	-4.963	-2.128	2.835	0.000	-1,974.858239	6.126	5.997	-0.926	-1.038
C7	-5.362	-2.613	2.748	0.000	-3,298.863358	6.485	6.485	-1.507	-1.632
C8	-5.696	-2.846	2.852	0.000	-3,330.951197	6.842	6.691	-1.728	-1.844
C9	-5.198	-1.729	3.469	0.002	-1,750.683490	6.490	6.304	-0.424	-0.574
C10	-5.523	-2.406	3.118	0.000	-2,470.442719	6.721	6.581	-1.204	-1.330

^a Vertical ionization potential

^b Adiabatic ionization potential

^c Vertical electron affinity

^d Adiabatic electron affinity

Table 4 Energy values (eV) of E_{LUMO} , E_{HOMO} , and the open-circuit voltage V_{oc}

Compound	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	V_{oc} (eV)	α_i (eV)
C1	-5.468	-2.186	1.942	1.040
C2	-5.389	-2.007	1.863	1.219
C3	-5.896	-2.594	2.370	0.632
C4	-5.117	-2.409	1.591	0.817
C5	-5.045	-2.324	1.519	0.902
C6	-4.963	-2.128	1.437	1.098
C7	-5.362	-2.613	1.836	0.613
C8	-5.696	-2.846	2.370	0.380
C9	-5.198	-1.729	1.672	1.497
C10	-5.523	-2.406	1.997	0.820

emerges as a result of the oxidation. These results are consistent with the ab initio Hartree–Fock (HF) and DFT calculations performed by Casado et al. [32] and Bouzzine et al. [33] for substitutions and derivatives. The optimized geometry of the cationic compound indicates the formation of a positive polaron defect localized in the middle of the molecule and extending over the adjacent repeat units. The charged species are characterized by a reversal of the single and double Carbon–Carbon bond pattern; the geometry process thus induces the appearance of a strong quinoid character within the molecule (Table 2).

Frontier molecular orbitals and electronic properties

Among the electronic applications of these materials is their use in organic solar cells; we note that theoretical knowledge of the HOMO and LUMO energy levels of the components is crucial in studying organic solar cells. So, we can save time and money in choosing adequate organic materials to optimize photovoltaic device properties. The HOMO and LUMO energy levels of the donor and acceptor components of photovoltaic devices are very important factors in determining whether effective charge transfer will happen between donor and acceptor. Experiment has shown that HOMO and LUMO energies can be obtained using an empirical formula based on the onset of the oxidation and reduction peaks measured by cyclic voltammetry. However, in theoretical analysis, the HOMO and LUMO energies can be calculated by DFT calculations [34]. However, it is noticeable that solid-state packing effects are not included in the DFT calculations, which tend to affect the HOMO and LUMO energy levels in a thin film compared with an isolated molecule as considered in the calculations. Even if these calculated energy levels are not accurate, it is possible to use them to obtain information by comparing similar oligomers or polymers. The calculated frontier orbital energies and energy gaps between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are listed in Table 3.

As shown in Tables 3 and Fig. 4, the calculated electronic parameters (HOMO, LUMO, and E_{g} gap energies) of compounds C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, and






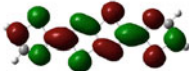




compound	Frontier orbitals	
	HOMO	LUMO
1		
2		
3		
4		
5		

Fig. 4 Contour plots of HOMO and LUMO orbitals of the studied compounds C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, and C10

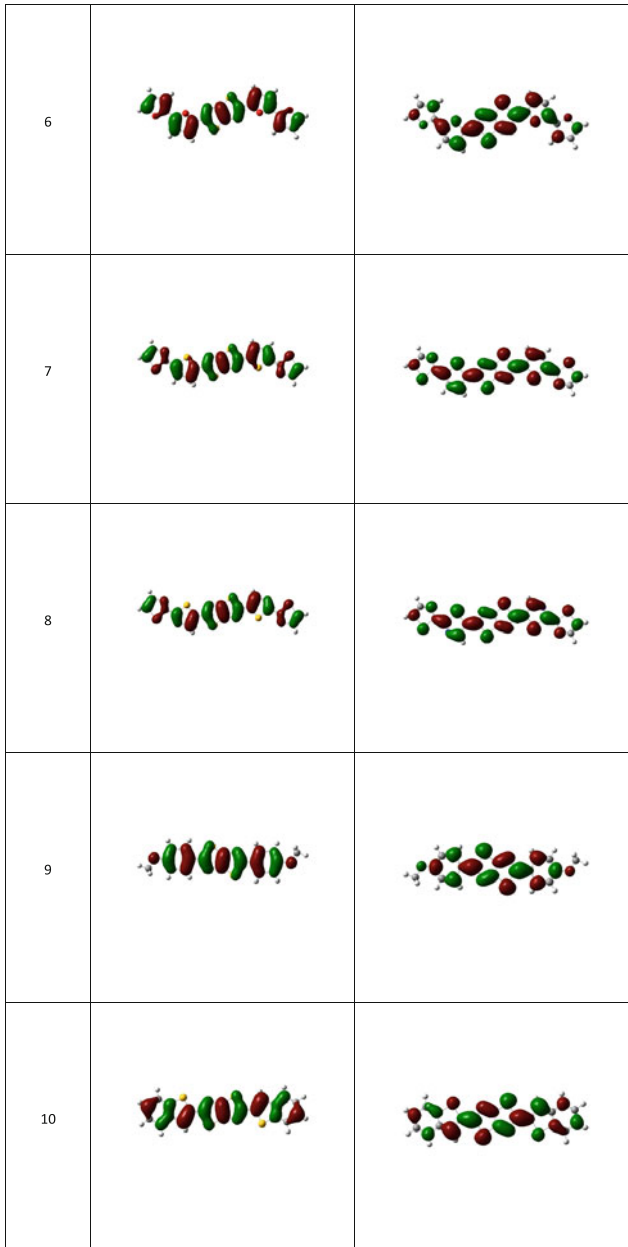


Fig. 4 continued

C10 are (−5.468, −2.186, and 3.282 eV), (−5.389, −2.007, and 3.469 eV), (−5.896, −2.594, and 3.301 eV), (−5.117, −2.409, and 2.708 eV), (−5.045, −2.324, and 2.721 eV), (−4.963, −2.128, and 2.835 eV), (−5.362, −2.613, and 2.748 eV), (−5.696, −2.846, and 2.852 eV), (−5.198, −1.729, and 3.328 eV), and (−5.523,

−2.406, and 3.118 eV) respectively. Comparing molecules C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, and C10, the increased ICT character stabilizes the HOMO and LUMO energies while the energy gap between the HOMO and LUMO decreases, which would make the absorption spectra red-shifted. Also we can remarked that the order of the energy gap between the HOMO and LUMO is as follows: C4 < C5 < C7 < C6 < C8 < C10 < C1 < C3 < C2 < C9. Comparing the energies of these symmetric Di- π -Di compounds, we note that the energy gap decreases on going from C4 to C9. This is probably due to the effect of electron-donor groups of methoxy benzene, which is stronger than that of the other groups. Finally, the energy gap of C4 is much smaller than that of the other compounds. Molecule C4, with this lowest energy gap, is expected to have the most outstanding photophysical properties.

On the other hand, it is important to examine the HOMO and LUMO of these studied molecules because the relative ordering of occupied and virtual orbitals provides a reasonable qualitative indication of the excitation properties [35]. In general, and as plotted in Fig. 4 (LUMO, HOMO), the HOMO possesses an antibonding character between consecutive subunits. On the other hand, the LUMO of all oligomers generally shows a bonding character between the subunits.

Photovoltaic properties

Generally, the most efficient solar cells are based on a bulk heterojunction structure using a blend of π -conjugated molecular or polymer donors and fullerene derivative acceptors [36–39]. Here, we studied the photovoltaic properties of the compounds *C_i* as donors, blended with [6.6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), which is the most broadly used acceptor in solar cell devices.

The HOMO and LUMO energy levels of the donor and acceptor components are very important factors in determining whether effective charge transfer will happen between donor and acceptor. Table 4 presents detailed data of the absolute energy of the frontier orbitals for the study compounds, with PCBM included for comparison purposes. It is deduced that the nature of the donor or acceptor pushes up/down the HOMO/LUMO energies in agreement with their electron character. To evaluate the possibilities of electron transfer from the excited studied molecules to the conductive band of PCBM, the HOMO and LUMO levels were compared.

As shown in Table 4, both HOMO and LUMO levels of the studied molecules agreed well with the requirement for an efficient photosensitizer. On the one hand, the difference in the LUMO energy levels of the studied compounds *C_i* and PCBM (denoted α_i in Table 4) was in the range of 1.497–0.380 eV, suggesting that photoexcited electron transfer from *C_i* to PCBM may be sufficiently efficient to be useful in photovoltaic devices [40, 41].

The power conversion efficiency (PCE) was calculated according to the following Eq. (1):

$$\text{PCE} = \frac{\text{FF} \times V_{\text{oc}} \times J_{\text{sc}}}{P_{\text{in}}}, \quad (1)$$

where P_{in} is the incident power density, J_{sc} is the short-circuit current, V_{oc} is the open-circuit voltage, and FF denotes the fill factor.

Table 5 Absorption spectra data obtained by TDDFT methods for compounds C1–C10 for B3LYP/6-31G(d,p)-optimized geometries

Compound	State	Excited state	Main composition	ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	f
C1	1A	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO \rightarrow LUMO	3.08	402.2	1.001
C2	1A	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO \rightarrow LUMO	0.71 3.22	385.5	1.027
C3	1A	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO \rightarrow LUMO	0.71 3.10	400.0	0.969
C4	1A	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO \rightarrow LUMO	0.71 2.49	498.7	1.781
C5	1A	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO \rightarrow LUMO	0.71 2.51	493.2	1.720
C6	1A	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO \rightarrow LUMO	0.71 2.62	472.5	1.586
C7	1A	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO \rightarrow LUMO	0.71 2.52	491.2	1.773
C8	1A	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO \rightarrow LUMO	0.71 2.60	477.3	1.695
C9	1A	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO \rightarrow LUMO	0.71 3.20	388.0	1.300
C10	1A	$S_0 \rightarrow S_1$	HOMO \rightarrow LUMO	0.71 2.88	430.0	1.491

The maximum open-circuit voltage (V_{oc}) of the bulk hetero junction (BHJ) solar cell is related to the difference between the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the electron donor and the LUMO of the electron acceptor, taking into account the energy lost during the photo-charge generation [42–44]. Theoretical values of open-circuit voltage V_{oc} were calculated from the following expression:

$$V_{oc} = E_{LUMO}(\text{Acceptor}) - E_{HOMO}(\text{Donor}) - 0.3. \quad (2)$$

The obtained values of V_{oc} for the studied molecules calculated according to Eq. (2) range from 1.437 to 2.370 eV (Table 4), being sufficient for a possible efficient electron injection. Therefore, all the studied molecules can be used as sensitizers, because the electron injection process from the excited molecule to the conduction band of PCBM and subsequent regeneration is possible in an organic sensitized solar cell.

Table 6 Emission spectra data obtained by TDDFT methods for the study compounds at B3LYP/6-31G(d,p)-optimized geometries

Compound	State	Excited state	Main composition	ΔE (eV)	λ_{\max} (nm)	f	Radiative lifetime (ns)
C1	1A	$S_1 \rightarrow S_0$	LUMO \rightarrow HOMO	0.61 2.71	457.3	1.056	2.98
C2	1A	$S_1 \rightarrow S_0$	LUMO \rightarrow HOMO	0.61 2.85	434.4	1.066	2.66
C3	1A	$S_1 \rightarrow S_0$	LUMO \rightarrow HOMO	0.60 2.73	454.3	1.036	2.99
C4	1A	$S_1 \rightarrow S_0$	LUMO \rightarrow HOMO	0.71 2.19	566.8	1.927	2.50
C5	1A	$S_1 \rightarrow S_0$	LUMO \rightarrow HOMO	0.61 2.23	555.1	1.857	2.50
C6	1A	$S_1 \rightarrow S_0$	LUMO \rightarrow HOMO	0.61 2.35	528.3	1.718	2.43
C7	1A	$S_1 \rightarrow S_0$	LUMO \rightarrow HOMO	0.71 2.21	561.1	1.920	2.46
C8	1A	$S_1 \rightarrow S_0$	LUMO \rightarrow HOMO	0.71 2.25	550.0	1.850	2.46
C9	1A	$S_1 \rightarrow S_0$	LUMO \rightarrow HOMO	0.71 2.80	442.9	1.371	2.15
C10	1A	$S_1 \rightarrow S_0$	LUMO \rightarrow HOMO	0.71 2.53	491.0	1.607	2.24

Table 7 Stokes shift (SS) (in nm) for all studied compounds

Compound	$\lambda_{\text{absorption}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emission}}$ (nm)	Stokes shift (SS) (nm)
C1	402.2	457.3	55.10
C2	385.5	434.4	48.90
C3	400.0	454.3	54.30
C4	498.7	566.8	68.10
C5	493.2	555.1	61.90
C6	472.5	528.3	55.80
C7	491.2	561.1	69.90
C8	477.3	550.0	72.70
C9	388.0	442.9	54.90
C10	430.0	491.0	61.00

Absorption and emission properties

Based on the molecular structures optimized with the B3LYP/6-31G(d,p) method, we calculated the UV–Vis spectra of the studied compounds C_i ($i = 1–10$) using TDDFT at B3LYP/6-31(d,p) level. As illustrated in Table 5, we found the values of calculated wavelength λ_{max} and OS. Excitation to the S_1 state corresponds almost exclusively to the promotion of an electron from the HOMO to the LUMO orbital. The absorption wavelengths arising from $S_0 \rightarrow S_1$ electronic transition increase progressively with increasing conjugation length. This is reasonable, since HOMO \rightarrow LUMO transition is predominant in $S_0 \rightarrow S_1$ electronic transition; the results are a decrease of the LUMO and an increase of the HOMO energy. These values were calculated by TDDFT method starting with the optimized geometry obtained at B3LYP/6-31G(d,p) level. Data in Table 5 show that there is a bathochromic shift when passing from C9 to C4 in the following order: C2, C9, C3, C1, C10, C6, C8, C7, C5, C4, which also can be seen respectively in C2 (385.5 nm), C9 (388.0 nm), C3 (400.0 nm), C1 (402.2 nm), C10 (430.0 nm), C6 (472.5 nm), C8 (477.3 nm), C7 (491.2 nm), C5 (493.2 nm), and C4 (498.7 nm). This effect is obviously due to insertion of different donor or acceptor into the π -spacer units. These interesting points are seen when studying both the electronic and absorption properties.

To study the emission photoluminescence properties of the studied compounds C_i ($i = 1–10$), the TDDFT/B3LYP method was applied to the geometry of the lowest singlet excited state optimized at the B3LYP/6-31(d,p) level, and the theoretical emission calculations with the strongest oscillator are presented in Table 6. The emission spectra arising from the S_1 state is assigned $\pi^* \rightarrow \pi$ and LUMO \rightarrow HOMO transition character for all molecules. By analyzing the transition configuration of the fluorescence, we found that the calculated fluorescence is just the reverse process of the lowest-lying absorption. Moreover, the observed red-shifted emission of the photoluminescence (PL) spectra when passing from C9 to C4 is in reasonable agreement with the obtained absorption results. The normalized PL spectrum of C4 shows a maximum at 566.8 nm with strongest

intensity (OS or $f = 1.927$). We can also note that relatively high values of Stokes shift (SS) are obtained for C4 (68 nm, Table 7). In fact, the Stokes shift, which is defined as the difference between the absorption and emission maximums (EVA–EVE), is usually related to the bandwidths of both absorption and emission bands [45].

The radiative lifetimes (in au) were computed for spontaneous emission using the Einstein transition probabilities according to the following formula (3) [46]:

$$\tau = c^3/2(E_{\text{Flu}})^2f, \quad (3)$$

where c is the velocity of light, E_{Flu} is the excitation energy, and f is the OS. The computed lifetimes, τ , for the title compounds are listed in Table 6. Short radiative lifetimes lead to high light-emitting efficiency, while long radiative lifetimes facilitate electron and energy transfer. The radiative lifetimes of the study compounds are from 2.15 to 2.99 ns and increase in the following order: C9 < C10 < C6 < C7 < C8 < C4 < C5 < C2 < C1 < C3.

Conclusions

In this study, quantum-chemical investigation on the geometries and electronic properties of various compounds based on thiazolothiazole was performed to reveal the effect of molecular structure on the optoelectronic properties and assess the possibility of use of these materials in organic solar cell applications. The following conclusions can be drawn:

- The results of the optimized structures for all studied compounds show that they have similar conformations (quasiplanar conformation). We found that modifications of several donor or acceptor groups did not change the geometric parameters.
- During the doping process and for all studied compounds the single bonds become shorter while multiple ones become longer. The interring bonds are longer than normal double bonds. A quinoid-like distortion emerges as a result of the oxidation.
- The calculated frontier orbital energies (HOMO and LUMO) and energy gaps showed that the energy gaps of the studied molecules range from 3.469 to 2.708 eV depending on the structure. The calculated bandgap E_{gap} of the studied compounds increases in the following order: C4 < C5 < C7 < C6 < C8 < C10 < C1 < C3 < C2 < C9.
- All the studied molecules can be used as sensitizers because the electron injection process from the excited molecule to the conduction band of PCBM and subsequent regeneration are feasible in organic sensitized solar cells.

This calculation procedure can be used as a model system for understanding the relationships between electronic properties and molecular structure, and also can be employed to explore the suitability of materials for use in electroluminescent devices and related applications. Presumably, the procedures of theoretical

calculations can be employed to predict electronic properties and of other compounds based on π -conjugated molecules, and further to design novel materials for use in organic solar cells.

Acknowledgments This work was supported by Volubilis Program (No. MA/11/248), and the convention CNRST/CNRS (Project chimie1009). We are grateful to the "Association Marocaine des Chimistes Théoriciens" (AMCT) for its pertinent help concerning the programs.

References

1. H.S. Nalwa (ed.), *Handbook of organic conductive molecules and polymer* (Wiley, New York, 1997)
2. V.C. Nguyen, K. Potje-Kamloth, *Thin Solid Films* **338**, 142 (1999)
3. R.E. Gill, G.G. Malliaras, J. Wildeman, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **6**, 132 (1994)
4. F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, *Adv. Mater.* **2**, 562 (1990)
5. G. Wang, S. Qian, J. Xu, W. Wang, X. Liu, X. Lu, F. Li, *Physica. Part B* **279**, 116 (2000)
6. N. Zheng, Bo Li, C. Ma, T. Chen, Y. Kan, B. Yin, *Tetrahedron* **68**, 1782 (2012)
7. K. Müllen, G. Wegner (eds.), *Electronic materials: the oligomers approach* (Wiley-VCH, Weinheim, 1998), pp. 105–197
8. H. Yanagi, T. Morikawa, S. Hotta, K. Yase, *Adv. Mater.* **13**(5), 313 (2001)
9. H. Yanagi, T. Morikawa, S. Hotta, *Appl. Phys. Lett.* **81**(8), 1512 (2002)
10. F. Martínez, G. Neculqueo, S.O. Vásquez, R. Letelier, M.T. Garland, A. Ibañez, J.C. Bernède, *J. Mol. Struct.* **973**, 56 (2010)
11. J. Cornil, D. Beljonne, J.L. Brédas, K. Müllen, G. Wegner (eds.), *Electronic Materials: The Oligomers Approach* (Wiley-VCH, Weinheim, 1998), pp. 432–447 (and the references therein)
12. N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* **258**, 1474 (1992)
13. S. Ando, J. Nishida, E. Fujiwara, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *Synth. Met.* **156**, 327 (2006)
14. S. Bouzakraoui, S.M. Bouzzine, M. Bouachrine, M. Hamidi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **725**, 39 (2005)
15. S.M. Bouzzine, A. Makayssi, M. Hamidi, M. Bouachrine, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **851**, 254 (2008)
16. A. Cravino, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **12**, 1931 (2002)
17. S. Roquet, A. Cravino, P. Leriche, O. Alevéque, P. Frere, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3459 (2006)
18. J.A. Mikroyannidis, D.V. Tsagkourmos, P. Balraju, G.D. Sharma, *J. Power Sources* **196**, 4152 (2001)
19. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, Jr., K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, *GAUSSIAN 03*, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 2009
20. R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 76 (1971)
21. W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 643 (1972)
22. P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Mol. Phys.* **27**, 209 (1974)
23. M.S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **76**, 33 (1980)
24. M. Casida, in *Recent Advances in Density Functional Methods*, vol. 1, ed. by D.P. Chong. (World Scientific, Singapore, 1995) p. 155
25. M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **108**, 4439 (1998)
26. R.E. Stratmann, G.E. Scuseria, M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **109**, 8218 (1998)

27. S. Hirata, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 375 (1999)
28. R.I.I. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView Version 4.1.2 (Semichem Inc., Shawnee Mission, 2007)
29. C. Peng, P.Y. Ayala, H.B. Schlegel, M.J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **17**, 49 (1996)
30. X.H. Zhang, L.Y. Wang, G.H. Zhai, Z.Y. Wen, Z.X. Zhang, *J. Mol. Struct.* **881**, 117 (2008)
31. M. Bouachrine, A. Echchary, S.M. Bouzzine, M. Amine, M. Hamidi, A. Amine, T. Zair, *Phys. Chem. News.* **58**, 61 (2011)
32. J. Casado, V. Hernández, F.J. Ramirez, J.T. López Navarrete, 463 (1999) 211
33. S.M. Bouzzine, S. Bouzakraoui, M. Bouachrine, M. Hamidi, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **726**, 271 (2005)
34. L. Yang, J. Feng, A. Ren, *Polymer* **46**, 10970 (2005)
35. J.-L. Bredas, M.D. McGehee, Z. Bao, *J. Mater. Chem.* **20**, 5823 (2010)
36. H. Derouiche, V. Djara, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1163 (2007)
37. L. Zhang, Q. Zhang, H. Ren, H. Yan, J. Zhang, H. Zhang, J. Gu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 581 (2008)
38. S. Gunes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **107**, 1324 (2007)
39. G. Dennler, M.C. Scharber, C. Brabec, *Adv. Mater.* **21**, 1323 (2009)
40. Y.J. He, H.-Y. Chen, J.H. Hou, Y.F. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1377 (2010)
41. F.B. Kooistra, J. Knol, F. Kastenberg, L.M. Popescu, W.J.H. Verhees, J.M. Kroon, J.C. Hummelen, *Org. Lett.* **9**, 551 (2007)
42. A. Gadisa, M. Svensson, M.R. Andersson, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1609 (2004)
43. M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, *Adv. Mater.* **18**, 789 (2006)
44. C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 374 (2001)
45. J.-S.K. Yu, W.-C. Chen, C.-H. Yu, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4268 (2003)
46. V. Lukès, A. Aquino, H. Lischka, *J. Phys. Chem. A* **109**, 10232 (2005)