جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDALLAH DE FES

كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MEHRAZ FES

N° d'Ordre : **30 /2023**

Centre des Etudes Doctorales : **Sciences et Thechnologies**

Formation Doctorale **: Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable**

Discipline **: Chimie**

Spécialité **: Chimie-physique Appliquée**

Laboratoire **: Laboratoire d'Ingénierie, Modélisation et Analyse des Systèmes(LIMAS)**

Thèse de DOCTORAT

Contribution à l'étude de nouveaux matériaux semi-conducteurs organiques π-conjugués à base de coumarine pour des appplications en DSSC.

Présentée par : **SOUILAH Mohammed**

Soutenue le 13 / 05 / 2023 devant le jury :

Nom et Prénom	Grade	Etablissemnt	Qualité
Pr MCHARFI Mohammed	PES	Faculté des sciences Dhar El Mahraz - Fès	President
Pr BOUACHRINE Mohammed	PES	Ecole Supérieure de Technologie - Khénifra	Rapporteur
Pr MAGHAT Hamid	PES	Faculté des Sciences de Meknès- Meknès	Rapporteur
Pr BENZAKOUR Mohammed	PES	Faculté des sciences Dhar El Mahraz - Fès	Rapporteur
Pr SFAIRA Mouhcine	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès	Examinateur
Pr EL KHATTABI Souad	PES	Ecole Nationale des Sciences Appliquées - Fès	Examinatrice
Pr ZGOU Hsaine	PES	Faculté polydisciplinaire – Ouarzazate	Co-Directeur de thèse
Pr TOUIMI BENJELLOUN Adil	PES	Faculté des sciences Dhar El Mahraz - Fès	Directeur de thèse

Année universitaire : 2022-2023

Dédicace

A mes chers parents que dieu les préserve

A mon épouse, ma fille Salma et mes fils Safoine et Abdellah

A tous les membres de ma famille

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'ingénierie, Modélisation et Analyse des Systèmes (LIMAS) avec l'équipe de Chimie Informatique et de Modélisation (ECIM) du Département de chimie de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz (FSDM) à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah (USMBA).

Tout d'abord, je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur **Adil TOUIMI BENJELLOUN** Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès et mon co-directeur Monsieur **Hsaine ZGOU** Professeur à la Faculté polydiscplinaire de Ouarzazate, pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires ainsi que pour leurs gentillesses, leurs disponibilités et leurs encouragements permanentes. Leurs compétences et leur efficacité ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur **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 les professeurs : **Mohammed BOUACHRINE**, Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie, Khénifra, **Hamid MAGHAT**, Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès, et **Mohammed BENZAKOUR**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Mes remerciements vont également adressés à Monsieur **Mouhcine SFAIRA**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, et à Madame **EL KHATTABI Souad**, Professeur à l'école Nationale des Sciences Appliquées de Fès, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie profondément mes parents, mon épouse, mes enfants mes frères et mes sœurs pour l'intérêt qu'ils ont toujours eu pour mes travaux.

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

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

Table des matières

Production Scientifique ____ **iii**

Résumé ____ **iv**

Abstract ____ **v**

Liste des Figures ____ **vi**

Liste des Tableaux ____ **viii**

Liste des abréviations ____ **x**

Introduction Générale ____ **1**

Chapitre I: Généralités et état de l'art sur les cellules photovoltaïques organiques ____ **5**

1. Introduction ____ **6**

2. Généralités ____ **7**

2.1. Le rayonnement solaire ____ 7

2.2. Effet photovoltaïque ____ 8

3. Principales technologies de cellules photovoltaïques ____ **10**

3.1. Les cellules au silicium cristallin ____ 10

3.1.1. Les cellules au Silicuim monocristallin (mono-Si) ____ 10

3.1.2. Les cellules au silicium polycristallin (poly-Si) ____ 11

3.2. Les cellules solaires en couches minces ____ 11

3.2.1. Les cellules à base du silicium amorphe (a-Si) ____ 11

3.2.2. Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe) ____ 12

3.2.3. Les cellules à base de CIS ou CIGS ____ 13

3.2.4. Les cellules à base d'arséniure de gallium (GaAs) ____ 13

3.3. Cellules photovoltaïques organiques ____ 14

3.3.1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique ____ 14

3.4. Structure des cellules photovoltaïques organiques ____ 16

3.4.1. Structure monocouche (Cellules Schottky) ____ 16

3.4.2. Cellules bicouches à hétérojonction plane (PHJ) ____ 16

3.4.3. Cellules à hétérojonction en volume (BHJ) ____ 17

3.5. Cellules solaires pérovskites ____ 18

3.6. Les cellules solaires à colorants (DSSCs) 19
3.6.1. Concept 19
3.6.2. Principe de fonctionnement 20
3.6.3. Les constituants de cellule solaire à colorant (DSSC) 21
a. La photoanode 21
b. Le semiconducteur 21
c. Le colorant sensibilisateur 21
d. L'électrolyte 22
e. La contre électrode 23

4. Paramètres caractéristiques d'une cellule solaire organique 23

4.1. Tension en circuit ouvert (V_{oc}) 24
4.2. Densité de courant de court-circuit (J_{sc}) 24
4.3. Facteur de forme (FF) 25
4.4. Rendement photovoltaïque (η) 25

Chapitre II: Méthodes de calculs DFTet TD-DFT 24

1. Introduction 24

2. Equations et principes fondamentaux 24

2.1. Équation de Schrödinger 24
2.2.1. Approximation monoélectronique 27
2.3. Approximation de Hartree-Fock 28
2.3.1. Limite de Hartee-Fock et l'énergie de corrélation 28

3. Méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 29

3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn 30
3.1.1. Premier théorème 30
3.1.2. Deuxième théorème 31
3.2. Méthode de Kohn et Sham 32
3.3. Méthodes de la densité locale (LDA) 33
3.4. Méthode du gradient généralisé (GGA) 34
3.4.1. Fonctionnelles non hybrides 34
3.4.2. Fonctinnelles hybrides 35

4. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) 36

5. Les Bases d'orbitales atomiques 38

5.1. Bases minimales 39
5.2. Bases étendues 39
5.3. Bases contractées 40

5.3.1. Fonctions de polarisation 40
5.3.2. Fonctions diffuses 41

6. Description du solvant 41

7. Conclusion 42

Chapitre III: Étude par la DFT et TD-DFT de l'influence des différents espaceurs sur les propriétés photovoltaïques des colorants à base de coumarine de type D-π-A. 46

1. Introduction 47

2. Méthodologie 49

2.1. Contexte théorique 49
2.2. Méthode de calcul 50

3. Résultats et discussion 51

3.1. Choix de l'espaceur π 51
3.2. Les structures optimisées des colorants. 52
3.3. Orbitales moléculaires de frontière (FMO) 54
3.4. Analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO) 56
3.5. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) 57
3.6. Propriétés électroniques 58
3.7. Concepts chimiques de la réactivité 60
3.8. Propriétés optiques 61
3.9. Propriétés photovoltaïques 62

4. Conclusions 64

Chapitre IV: Etude structurale des systèmes D-A-π-A de dérivés de coumarine avec le diketopyrrolopyrrole comme accepteur auxiliaire destinés aux DSSCs 68

1. Introduction 69

2. Méthodologie de travail 71

2.1. Contexte théorique 71
2.2. Détails calculatoires 72

3. Résultats et discussion 73

3.1. Structures optimisées des colorants a l'état isolé 73
3.2. Propriétés électroniques et orbitales moléculaires de frontière (FMO) 76
3.3. Analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO) 78

3.4. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) 79
3.5. Paramètres de la chimie quantique 80
3.6. Injection et régénération électronique des colorants 81
3.7. Énergie libre et Potentiel d'ionisation 82
3.8. Propriétés optiques des colorants 84
3.9. Matrice de densité de transition et énergie de liaison des excitons 86

4. Adsorption sur la surface de TiO_2 89

4.1. FMOs et PDOS du colorant adsorbé sur TiO_2 90
4.2. Propriétés optiques du colorant adsorbé sur le TiO_2 94

5. Conclusions 95

Chapitre V: Etude structurale des systèmes D- π-A-π-A de dérivés de coumarine destinés aux DSSCs 100

1. Introduction 101

2. Méthodologie du travail 102

3. Résultats et discussion 102

3.1. Structures optimisées de colorants à l'état isolé 102
3.2. Propriétés électroniques et orbitales moléculaires de frontière (FMO) 104
3.3. Analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO) 106
3.4. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) 107
3.5. Paramètres chimiques de la réactivité 108
3.6. Paramètres influençant les performances du DSSC 109
3.7. Énergie libre et potentiel d'ionisation 110
3.8. Propriétés optiques d'absorption 112
3.9. Matrice de densité de transition (TDM) 114
3.10. Energie de liaison des excitons 116

4. Conclusion 116

Conclusion Générale & perspective 120

ANNEXE 124

Publications 125

Production Scientifique

Publications Internationales :

1. **Mohammed Souilah**, Mohamed Hachi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, and Hsaine Zgou, Coumarin-based D-π-A dyes for efficient DSSCs: DFT and TD-DFT study of the π-spacers influence on photovoltaic properties, Research on Chemical Intermediates 47 (2021) 875–893.
2. **Mohammed Souilah**, Mohamed Hachi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Hsaine Zgou, Efficient tuning of various coumarin based donor dyes with diketopyrrolopyrrole by forming D-A′-π-A structure for high-efficiency solar cells: A DFT/ TD-DFT study, Chemical Data Collections 45 (2023) 101017.

Communications Orales :

1. **Souilah Mohammed**, Hachi Mohamed, Fitri Asmae, Touimi Benjelloun Adil, Khattabi Souad, Benzakour Mohammed, Mcharfi Mohammed, Coumarin-based donor-π-acceptor dyes for a dye sensitized solar cell: DFT and TD-DFT studies of the π-bridge influence on photovoltaic properties, EVF 2018 25-26 Octobre 2018 - Fes.
2. **Souilah Mohammed**, Hachi Mohamed, Fitri Asmae, Touimi Benjelloun Adil, Khattabi Souad, Benzakour Mohammed, Mcharfi Mohammed, Hsaine Zgou, Etude théorique par la DFT et TD-DFT des nouveaux matériaux organiques à base de coumarine pour le photovoltaïque, ERVD'6 22-23 Mars 2019

Communications Affichées :

1. **Souilah, Mohammed**, Hachi, Mohamed, Fitri, Asmae, Touimi Benjelloun Adil, Khattabi Souad, Benzakour Mohammed, Mcharfi Mohammed, El khattabi Souad, Nouveaux matériaux organiques à base de coumarine pour le photovoltaïque, V3D 11-12 Mai 2018 Fès.

Résumé

Les cellules solaires sensibilisées à colorant (DSSC) sont des dispositifs photovoltaïques prometteurs et respectueux de l'environnement pour la conversion de la lumière du soleil à l'électricité, elles se caractérisent par un faible coût des matériaux, un temps de récupération de l'énergie réduit, un processus de fabrication facile et un rendement à la hausse.

Les matériaux organiques, polymères et molécules π-conjuguées, sont des matériaux qui peuvent présenter des propriétés optiques et électroniques intéressantes pour des applications dans le domaine de l'énergie solaire. Ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir être déposés sur des substrats flexibles et légers comme le fullerène (PCBM) et ses dérivés ou sur des surfaces monocristallines de TiO_2.

C'est dans ce contexte, que notre travail est basé sur l'étude théorique, en faisant appel à des méthodes de calcul de chimie quantique (DFT et TD-DFT), des nouvelles molécules π-conjugués à base de coumarine, qui se caractérisent par une forte absorption des photons de la lumière dans le domaine UV visible du spectre solaire. Les systèmes de type D-π-A sont conçus en remplaçant le thiophène par différentes espaceurs tels que le benzothiadiazole (BTD), le diketopyrrolopyrrole (DPP) et la quinoxaline (QX). Les structures de type D-A-π-A ont été construites en introduisant un accepteur auxiliaire avec différentes groupements donneurs dans les structures D-π-A. Les systémes D-π-A-π-A ont été obtenus en introduisant un accepteur auxiliaire entre les deux espaceurs avec différentes unités donneurs dans les structures D- π -π-A. les résultats obtenus telles que le gap énergétique, les spectres UV-Vis, efficacité de la récolte de la lumière (LHE), et la force motrice de l'injection d'électrons (ΔG^{inject}) et l'énergie totale de réorganisation (λ_{total}) montrent clairement laissent proposés ces systèmes étudiés pour d'applications du DSSC.

Mots clés : Dérivées de coumarine ; DFT ; TD-DFT ; DSSC ; photovoltaïque, Propriétés optoélectroniques.

Abstract

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) are promising photovoltaic devices and environmentally friendly for the conversion of sunlight to electricity, low cost material, reduced energy recovery time, easy fabrication process and increasing efficiency.

Organic materials, polymers and conjugated molecules can present interesting optical and electronic properties for solar energy applications. These materials have advantage that they are easily deposited on flexible and light substrates such as fullerene (PCBM) and its derivatives or on single crystal TiO_2 surfaces.

In this context, this work is based on the theoretical study using quantum chemical methods (DFT and TD-DFT), of new coumarin-based molecules, which are characterized by a strong absorption of sunlight in the visible UV range. The D-π-A, D-A-π-A and D-π-A-π-A systems have been designed by modifying the spacer for the D-π-A structure and the donor moiety and introducing an auxiliary acceptor for the D-A-π-A and D-π-A-π-A structures. The obtained results such as energy gap, UV-Vis spectra, light harvesting efficiency (LHE), and electron injection driving force (ΔG^{inject}) and total reorganization energy (λ_{total}) clearly show let proposed these studied systems for DSSC applications

Keywords: Coumarin derivatives; DFT; TD-DFT; DSSC; photovoltaics, optoelectronic properties.

Liste des Figures

Figure I-1: Les spectres du Soleil, théorique, sur, et sous l'atmosphère.....7
Figure I-2: Absorption d'un photon par un semi-conducteur.....8
Figure I-3 : Représentation schématique des bandes de valence et de conduction d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un conducteur. 9
Figure I-4: Plaque de silicium monocristallin (à gauche), Plaque de silicium polycristallin (à droite). 10
Figure I-5: Plaque de cellule solaire en silicium amorphe. 12
Figure I-6: Structure de cellule solaire en CdTe.....12
Figure I-7 : Structure de cellule solaire en CIGS. 13
Figure I-8 : Structure générale d'une cellule solaire organique 15
Figure I-9 : Schéma représentant le processus de conversion d'un photon en électricité dans une cellule solaire organique 15
Figure I-10: Structure d'une cellule de type Schottky.....16
Figure I-11 : Structure d'une cellule bicouche (hétérojonction plane).....16
Figure I-12 : Structure d'une cellule à réseau interpénétré (BHJ) et mécanisme de transfert de charge 17
Figure I-13 : Structure cubique de pérovskite 18
Figure I-14 : Structure de cellule perovskite et Mécanisme de fonctionnement en configuration p-i-n 19
Figure I-15 : Shéma de principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant 20
Figure I-16 : Schéma de la structure D-π-A d'un colorant organique.....22
Figure I-17 : Structures chimiques de différents colorants organiques utilisés dans les cellules ssolaire à colorant.....22
Figure I-18: Courbes (J/V) dans le noir et sous illumination et paramétres caractéristiques des cellules solaires. 24
Figure I-19: Structure chimique des colorants étudiés. 49
Figure I-20 : : Structures optimisées de tous les composés étudiés obtenues par B3LYP/6-31G (d,p) 52
Figure I-21 : Longueurs de liaison (L_1 - L_2) et angles dièdres (Φ_1 - Φ_2) des colorants de structure D-π-A**.** 53
Figure I-22: la densité électronique des orbitales moléculaires frontières HOMOs et LUMOs de tous les colorants étudiées 55
Figure I-23: Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) calculé des colorants étudiés. 58
Figure I-24: Schéma du diagramme énergétique de l'HOMO et LUMO de tous les colorants, de la BC de TiO_2 et de l'HOMO de l'électrolyte ($\boldsymbol{I-I3-}$).....60
Figure I-25: Spectres d'absorption des composés étudiés calculés par TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p).....61
Figure I-26: Paramètres critiques influençant Jsc le long des sensibilisateurs étudiés : (a) l'énergie de réorganisation λ_{total} , (b) l'efficacité de capture de la lumière et (c) l'énergie libre d'injection électronique.....63

Figure IV-1: Structure chimique des colorants étudiés. 70
Figure IV-2: La structure D-A-π-A indique les longueurs des liaisons (L_1, L_2 et L_3) et les angles dièdres (Φ_1, Φ_2 et Φ_3) 73
Figure IV-3: Structures optimisées de tous les composés étudiés obtenues par DFT/B3LYP/6-31G (d. p).....75
Figure IV-4: Densité électronique des orbitales HOMOs et LUMOs de tous les colorants étudiées. 76
Figure IV-5: Diagramm énergetique des niveaux HOMO et LUMO et gap énergetituque de tous les colorants. 77
Figure IV-6: Surfaces de potentiel électrostatique calculées de tous colorants étudiés. 80
Figure IV-7: Paramètres critiques influençant Jsc l des systèmes étudiés : (a) énergie de réorganisation, (b) le transfert intégral de charge, (c) potentiel d'ionisation et (d) affinité électronique. 84
Figure IV-8: Spectres d'absorption des composés étudiés calculés par TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p).....85
Figure IV-9: TDM de tous les colorants conçus. 88
Figure IV-10: Les structures optimisées, les longueurs de liaison (Å) et l'énergie d'adsorption (eV) des systèmes colorant@TiO_2....90
Figure IV-11: Orbitales moléculaires de frontières de tous les colorant@ $(TiO_2)_8$....91
Figure IV-12: Graphiques des densités partielles d'états (PDOS) pour tous les colorants adsorbés sur le cluster $(TiO_2)_8$. 93
Figure IV-13: Les spectres UV-Vis de tous les composés après liaison avec l'interface $(TiO_2)_8$....94
Figure V-1: Structures moléculaires des molécules étudiées à l'état isolé.....102
Figure V-2: Structure D-π-A-π-A indique la longueur des liaisons (L_1, L_2, L_3 et L_4) et les angles dièdres (Φ_1, Φ_2 , Φ_3 et Φ_4). 103
Figure V-3: Structures optimisées des composés étudiés à l'état isolé. 103
Figure V-4: Densité électronique des orbitales HOMOs et LUMOs de tous les colorants étudiées. 104
Figure V-5: Diagramme énergetique des niveaux HOMO et LUMO et gap énergetituque de tous les colorants. 105
Figure V-6 : Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) calculé pour les composés étudiés 108
Figure V-7 : Paramètres critiques influençant Jsc l des systèmes étudiés : intégrale de transfert de charge (a), énergie de réorganisation (b), potentiel d'ionisation (c) et affinité électronique(d). 112
Figure V-8 : Spectres d'absorption des composés étudiés calculés par TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p). ..113
Figure V-9 : TDM de tous les composés conçus. 115

Liste des Tableaux

Tableau I-1: la longueur d'onde d'absorption (λmax) des colorants R1 et R2 calculée par differentes fonctionnelles en presence du solvant chloroforme et la longueur d'onde experimentale de R. et R2. _____ 51

Tableau I-2: Paramètres géométriques calculés pour les composés étudiés dans leurs états fondamentaux (S_0) et leurs premiers états excités (S_1), longueurs de liaison en (Å) et angles dièdres en degrés (°). _____ 53

Tableau I-3: Analyse de l'orbitale naturelle de liaison NBO et contribution des unités (D), (π) et (A) de tous les colorants, calculé au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p)_____ 57

Tableau I-4: Valeurs énergétiques en (eV) de l'HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}) et gap (E_{gap}) _____ 59

Tableau I-5 : Les énergies des HOMO, LUMO et gap, le potentiel chimique (μ), la dureté chimique (η), la molesse (S) et l'électronégativité (χ). _____ 60

Tableau I-6 : Longueurs d'onde d'absorption (λmax), forces d'oscillateur (f) et la nature des transitions des molecules étudiées au niveau du TD-DFT/CAM-B3LYP / 6-31+G (d, p) dans le solvant chloroforme. _____ 62

Tableau I-7 : Paramètres électrochimiques estimés pour tous les colorants _____ 63

Tableau IV-1 :Paramètres géométriques calculés pour toutes les structures optimisées dans leur état fondamental (S0), longueurs de liaison en angströms (Å) et angles dièdres en degrés (°). _____ 74

Tableau IV-2 : Les valeurs d'énergie HOMO, LUMO et le gap énergétique calculés pour tous les colorants étudiés en (eV) _____ 77

Tableau IV-3 : Charge atomique NBO et Contribution à la densité électronique de tous les colorants étudiés _____ 79

Tableau IV-4 : Potentiel chimique (μ), dureté chimique (η), molesse (S), électronégativité (χ), indice d'électrophilie (ω) et quantité totale de transfert de charge (ΔN_{max}) de la référence (R) et des colorants conçus (D1-D7). _____ 81

Tableau IV-5 : L'énergie d'injection libre, l'énergie de régénération libre, la tension en circuit ouvert (eV) et l'efficacité de récolte de la lumière (LHE) calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p)_____ 82

Tableau IV-6 : Le potentiel d'ionisation (eV), l'affinité électronique (eV), l'intégrale de transfert de charge (eV) et l'énergie de réorganisation totale (eV) calculés au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p). _____ 83

Tableau IV-7 : Longueur d'onde d'absorption (λ_{max}), force d'oscillation (f) et transitions electronique de tous colorants étudiés au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP / 6-31+G (d. p) dans le solvant chloroforme._____ 86

Tableau IV-8 : Calcul de l'énergie de liaison des excitons (E_b) à partir de l'énergie des bandes interdites (E_{gap}) et de l'énergie de première excitation (E_{opt}) de **R** et **(D1-D7)**. _____ 87

Tableau IV-9 : Les niveaux d'énergie HOMO, LUMO et gap énergétique en (eV) pour tous les colorants étudiés après liaison avec $(TiO_2)_8$. _____ 92

Tableau IV-10 : Longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), forces d'oscillation (f) et transition électronique de tous les colorants@TiO_2 sous l'effet du solvant chloroforme. _____ 95

Tableau V-1 : Paramètres géométriques calculés pour toutes les structures optimisées dans leur état fondamental (S0), longueurs de liaison en angströms (Å) et angles dièdres en degrés (°). _____ 103

Tableau V-2 :Les valeurs d'énergie HOMO, LUMO et le gap énergétique calculés pour tous les colorants étudiés en (eV) _____ 105

Tableau V-3 : Les orbitales naturelles de liaison (NBO) et Contribution à la densité électronique de tous les colorants. _____ 107

Tableau V-4 :Potentiel chimique (μ), dureté chimique (η), molesse (S), électronégativité (χ), indice d'électrophilie (ω) et quantité totale de transfert de charge (ΔN_{max}) de la référence (R) et des colorants conçus (D1-D7). _____ 109
Tableau V-5 : L'énergie d'injection libre, l'énergie de régénération libre, la tension en circuit ouvert (eV) et l'efficacité de récolte de la lumière (LHE) calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p)_____ 110
Tableau V-6 : Le potentiel d'ionisation (eV), l'affinité électronique (eV), l'intégrale de transfert de charge (eV) et l'énergie de réorganisation totale (eV) calculés au niveau du DFT/B3LYP/6-31G (d,p).____ 111
Tableau V-7 : Longueur d'onde d'absorption (λ_{max}), force d'oscillation (f) et transitions electronique de tous colorants étudiés au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP / 6-31+G (d. p) dans le solvant chloroforme.____ 114
Tableau V-8 : Calcul de l'énergie de liaison des excitons (E_b) à partir de l'énergie des bandes interdites (E_{gap}) et de l'énergie de première excitation (E_x) de **R** et **(C1-C6)**. _____ 116

Liste des abréviations

A : accepteur

AE : Affinité Electronique

AM: masse d'air

B3LYP: Becke three parameters Lee-Yang-Parr

BC : bande de conduction

BTD : benzothiadiazole

BV : bande de valence

CAM-B3LYP : Coulomb-attenuating method

CdTe : Tellurure de Cadmium

CIGS : Cuivre Indium Gallium Sélénium

D : donneur

DFAC : difluorénylaminocoumarine

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

DPAC : diphénylaminocoumarine

DPP : dicétopyrrolopyrrole

DSSC : cellule solaire à colorant (*dye sensitized solar cell*)

FF : facteur de forme

FTO : fluorine doped tin oxide ou oxyde d'étain dopé fluor

HOMO : orbitale moléculaire la plus haute occupée (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

ITO : Oxyde d'indium et d'étain

Jsc : densité de courant de court-circuit

LHE : Efficacité de la récolte de la lumière (*Light Harvesting Efficiency*)

LUMO : orbitale moléculaire la plus haute occupée (*lowest unoccupied molecular orbital*)

MEP: molecular electrostatic potential

NBO: Natural bond orbital

PCE : rendement de conversion d'energie (*power conversion efficiency*)

PCM: Polarizable Continuum Model

PDOS: Partial densities of states

PI : Potentiel d'Ionisation

PV : photovoltaïque

QX : quinoxaline

TD-DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

TDM : Transition Density Matrix

TCI : transfert de charge intramoléculaire

TiO_2 : Oxyde de titane

SC : semi-conducteur

V_{oc} : tension de circuit ouvert

UV : Ultra-Violet

Vis : Visible

Introduction Générale

L'augmentation de la consommation mondiale en énergie, les ressources limitées des énergies fossiles telles que le charbon, le gaz et le pétrole, ainsi que l'opposition croissante à la production d'énergie nucléaire, motivées par des préoccupations relatives à la sécurité et à l'élimination des déchets radioactifs, ont provoqué une demande croissante de production d'énergie propre et renouvelable pour répondre aux futurs besoins énergétiques du monde.

Pour faire face à ce défi, la communauté scientifique mondiale, s'est orientée vers la recherche de sources énergétiques renouvelables, non inépuisables, mais surtout, écologiques et non polluantes : rayonnement solaire, force du vent, de l'eau, ...etc.

La technologie photovoltaïque figure Parmi ces énergies renouvelables comme une alternative majeure et connait un développement extrêmement rapide à l'échelle mondiale. A ce jour, les cellules à base de silicium cristallin dominent actuellement le marché du photovoltaïque, grâce à leurs faibles coûts de fabrication et à la grande fiabilité de leurs matériaux et de leurs processus de fabrication. Les dernières années ont été marquées par une augmentation de la recherche d'autres systèmes photovoltaïques à base de matériaux autres que le silicium, motivés à l'origine par la possibilité de fournir des technologies photovoltaïques fondamentalement moins coûteuses que le silicium. Dans ce sens, Les cellules photovoltaïques organiques, en particulier les cellules solaires sensibilisées par colorants (DSSC), se présentent comme des dispositifs alternatifs efficaces offrant des perspectives attrayantes plus faciles et moins chères à produire.

Jusqu'à présent, les sensibilisateurs sont globalement divisés en deux classes, les colorants à base de métaux (Ru et Zn) et les colorants organiques sans métal. Il est rapporté que l'efficacité de conversion de puissance (PCE) pour les DSSC à base de métal atteint jusqu'à 13% pour la porphyrine de Zn et 11,5% pour le complexe polypyridyl ruthénium (Ru). Néanmoins, ces colorants à base de métaux ont un effet nuisible sur l'environnement et des processus de purification complexes conduisent à leurs applications limitées dans les DSSC. Pour surmonter ce problème, les chercheurs se concentrent sur les colorants organiques sans métal qui sont plus faciles dans la conception moléculaire. Le PCE rapporté pour ces colorants organiques sans métal a atteint jusqu'à 14%. L'un des avantages majeurs des colorants organiques sans métal est que leur préparation est relativement facile et moins coûteuse.

La chimie quantique est un outil très puissant pour appréhender les propriétés de molécules organiques, telles que les propriétés structurales, électroniques et optiques et leurs réactivités. En effet, Le développement des méthodes de la chimie quantique au cours des dernières années, en particulier celui des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a permis aux calculs de la chimie

quantique d'atteindre des précisions comparables à celles obtenues par l'expérience pour des molécules de taille moyenne. En outre, la DFT présente l'avantage de fournir une étude préliminaire pour prédire et modéliser des propriétés moléculaires avant de passer au stade de la synthèse organique de différents fragments qui conduisent à des propriétés optimales en termes de rendement de photoconversion.

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire d'Ingénierie, Modélisation et Analyse des Systèmes (LIMAS) de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz (FSDM), Université Sidi Mohamed Ben Abdallah (USMBA), Fès. Ce manuscrit porte principalement sur l'étude théorique de nouvelles molécules organiques à base de coumarine pour des applications en photovoltaïque et s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre offre une introduction sur le rayonnement solaire, ainsi que la description des cellules photovoltaïques et ces caractéristiques et leur évolution au fil du temps. Nous mentionnerons en particulier le développement technologique des différentes générations.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des différentes méthodes de la chimie quantique, en particulier, le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et de la (TD-DFT) que nous avons utilisées pour réaliser notre calcul théorique sur les molécules organiques π-conjuguées de différentes type D-π-A, D-A-π-A et D-π -A-π-A avant et après l'adsorption sur la surface de TiO_2.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons théoriquement l'impact des différents changements effectués au niveau de l'espaceur π (le Benzothiadiazole, le Dicétopyrrolopyrrole et la Quinoxaline) de la structure des colorants organiques à base de derivées de la coumarine de type D-π-A, sur les propriétés optoélectroniques et sur les propriétés photovoltaïques. Les calculs effectués ont été réalisés par le biais des méthodes de chimie quantique, de type DFT. La fonctionnelle hybride d'échange et de corrélation utilisée est B3LYP avec la base 6-31G (d,p). Nous avons aussi simulé le spectre UV-Visible avec TD-DFT en utilisant la fonctionnelle CAM B3LYP et la base 6-31+G (d,p) en présence de solvant (chloroforme).

Dans le quatrième chapitre, nous étudions des nouvelles systémes à base de coumarine, de type D-A-π-A. Notre analyse sera portée sur l'influence des différents groupements donneurs d'électrons (D1-D7) avec le dicétopyrrolopyrrole (DPP) sur les propriétés structurales, électroniques, photovoltaïques et des spectres d'absorption de cette famille de derivées de la coumarine par l'utilisation de la (DFT) et la (TD-DFT). Nous étudions aussi l'interaction de ces colorants organiques avec la surface

de l'oxyde de titane (TiO_2), dans le but de déterminer leurs propriétés optoélectroniques à l'état adsorbé afin de trouver le meilleur sensibilisateur pour une application dans les cellules solaires DSSC.

Le cinquième chapitre, regroupe les résultats de notre étude structurells d'une nouvelle famille colorants de type D-π-A-π-A fondée sur un allongement de la chaine en introduisant le dicétopyrrolopyrrole entre deux espaceurs (thiophene) dans les systémes etudiées dans le chapitre 4. 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.

Finalement, nous terminerons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous décrivons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus dans ce travail.

Chapitre I: Généralités et état de l'art sur les cellules photovoltaïques organiques

1. Introduction

Le développement de sources d'énergie propre et renouvelable, telles que l'hydroélectricité, la biomasse, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, est en forte progression au cours des derniers années afin de réduire l'impact environnemental dû à notre consommation excessive d'énergie. L'énergie solaire est extrêmement intéressante, car cette source d'énergie est très peu exploitée par rapport à son plein potentiel de production. Cette énergie est utilisée comme source d'énergie électrique, Plus précisément, le principe est de transformer l'énergie portée par des rayonnements du soleil, en électricité par l'intermédiaire d'une cellule photovoltaïque ; elle présente de nombreux avantages, tels que, aucune émission toxique ou polluante dans l'air, l'abondance et la durabilité

Tout de même, la surface de la terre reçoit une quantité importante d'énergie solaire estimée à environ 14 TW/h de rayonnement solaire suffisante pour la consommation mondiale d'énergie pendant un an. L'agence internationale de l'énergie (AIE) a déterminé qu'une surface de 147 000 Km² (4% des surfaces des déserts les plus arides) est suffisante pour satisfaire la totalité des besoins énergétiques de la planète [1]. Des avancées significatives ont été réalisées ces dernières années dans le domaine du photovoltaïque rendant cette filière prometteuse pour l'avenir. Le développement du secteur photovoltaïque repose non seulement sur les progrès réalisés dans le domaine de la conversion de la lumière en électricité mais aussi dans celui du stockage de l'énergie afin de pouvoir la fournir à la demande des sonsomateur. On s'intéressera ici au problème de la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire.1 Découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel, l'effet photovoltaïque résulte de l'absorption de photons dans un matériau semi-conducteur qui génère alors des paires électrons-trous créant une tension ou un courant électrique continu. En 1954 Daryl Chapin, Calvin Fuller et Gerald Pearson ont élaboré la première cellule photovoltaïque à base de silicium pour la conversion photovoltaïque avec un rendement de 6% obtenu pour ces cellules réalisées par les laboratoires Bell Labs aux Etats-Unis [2]. Depuis, nombreuses recherches ont été realisées dans le but d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques, cette dynamique a permet d'obtenir des rendements de conversion atteignant les 25% en laboratoire. Malheureusement ces dispositifs à base de silicium monocristallin sont très couteux et leur recyclage reste difficile. Plusieurs recherches ont été amenées afin de trouver d'autres filières technologiques basées sur d'autres matériaux semi-conducteurs inorganiques ou bien organiques, constituent des technologies d'avenir car moins onéreuses que celle du silicium cristallin

Parallèlement à ces avancées liées à des procédés technologiques, les matériaux organiques pour les cellules solaires constituent aussi une filière d'avenir en raison de leur plus faible coût et des simplifications potentielles du processus de fabrication de ces dispositifs.

Les cellules solaires organiques (Organic PhotoVoltaics) à base de molécules ou de polymères conjugués sont donc intéressantes comme alternative aux cellules solaires à base de silicium. L'efficacité des cellules solaires organiques a augmenté de façon extraordinaire ces denieres années passant de 0.001% à 13.6% aujourd'hui [3-9]. Ces succès considérables conduit à multiplié les recherches qui joue un rôle important surtout dans la compréhension de la physique des cellules photovoltaïques organiques et dans le développement de nouvelles classes de molécules actives.

Dans ce chapitre, nous abordons les notions fondamentales concernant les principes physiques qui gouvernent la conversion photovoltaïque et un apperçu bref des différents types de cellules photovoltaïques et aussi des notions générales qui seront utilisées dans la suite de ce travail.

2. Généralités

2.1. Le rayonnement solaire

Le rayonnement solaire désigne l'ensemble des ondes électromagnétiques émises par le Soleil. Il se compose donc d'ultraviolets, de la lumière visible, mais également d'ondes radio en plus de rayons cosmiques. L'émission d'ondes électromagnétiques par le Soleil est convenablement modélisée par un corps noir à 5 800 kelvins, et peut donc être décrit par la loi de Planck [10]. Un rayonnement solaire parvenant sur terre représente plus de 10 000 fois plus d'énergie que celle consommée par toute la population mondiale.

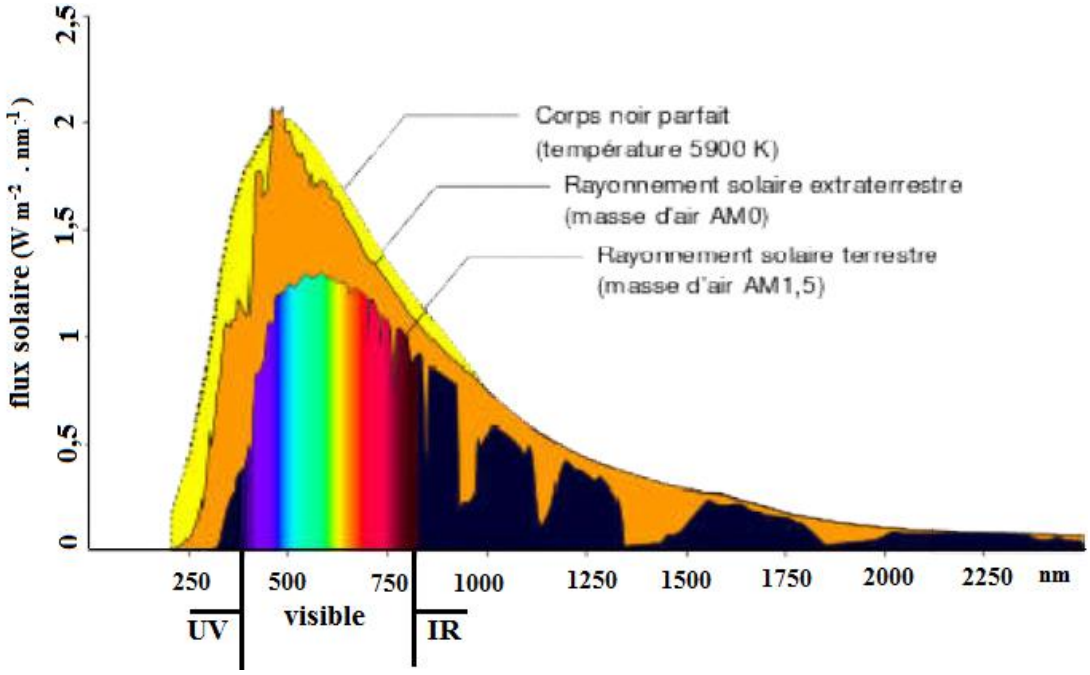


Figure I-1: Les spectres du Soleil, théorique, sur, et sous l'atmosphère.

Le rayonnement solaire total reçu sur la Terre est pondéré par l'absorption des molécules (O_3, CO_2, H_2O,…) présentes dans l'atmosphère. Les conditions climatiques ainsi que la présence de particules influencent également la valeur réelle du spectre. On introduit la notion « d'Air Masse » notée AM, qui correspond à la perte de l'énergie solaire par l'absorption atmosphérique. Sa valeur dépend de la pression, de l'altitude et de l'angle d'incidence (θ) des rayons lumineux. Pour simplifier on utilise les notations suivantes : AM0 : la valeur de l'irradiation solaire en dehors de l'atmosphère. AM1 : se réfère au Soleil qui brille directement au-dessus de la mer au niveau de la mer (θ = 0°). AM1.5 : Une autre valeur très utile qui correspond à l'angle θ = 48°. Cette valeur AM1.5 représente l'irradiation solaire moyenne annuelle globale. C'est donc un indicateur important pour les mesures photovoltaïques (Figure I-1).

2.2. Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque désigne la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique et est mis en œuvre en particulier dans les cellules photovoltaïques. Ce phénomène physique, a été découvert en 1839 par le physicien Alexandre-Edmond Becquerel [11]. Par la suite, Albert Einstein à découvert, en travaillant sur l'effet photoélectrique, que la lumière n'avait pas qu'un caractère ondulatoire, mais que son énergie était portée par des particules, les photons. [12]. Concrètement, L'absorption d'un photon se fera par excitation d'un électron d'un niveau permis occupé (BV ou HOMO) à un niveau permis vide (BC ou LUMO), tandis qu'il laissera derrière lui un « trou » d'électron dans la BV ou l'HOMO. Le transfert de l'énergie du photon se fait alors intégralement sous forme d'énergie potentielle électrique. Si on arrive à récupérer l'électron excité, c'est-à-dire placé dans un potentiel plus négatif (réducteur), dans un circuit extérieur, cela crée un photocourant qui, associé à la tension à l'état excité, correspondant idéalement à la bande interdite entre les niveaux (figure I-2).

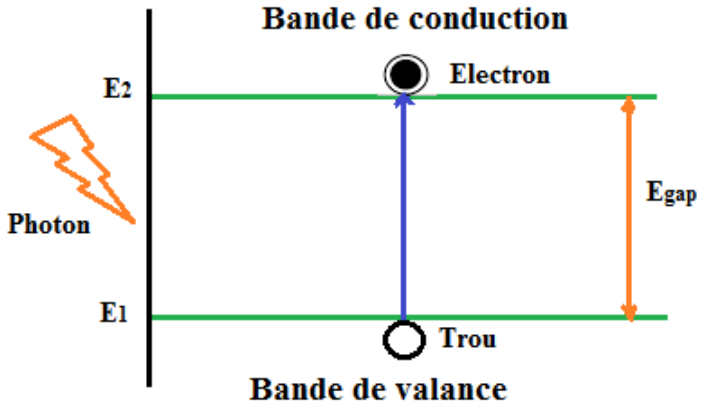


Figure I-2: Absorption d'un photon par un semi-conducteur.

De plus, le photon pour pouvoir interagir avec la matière, il doit présenter une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite du matériau. Ainsi, ce phénomène ne peut être mis en jeu que dans les matériaux semi-conducteurs.

Pour les isolants, ayant un gap très large dépassant 5 eV, il est quasi impossible d'engendrer d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction. L'énergie de transition correspond à la longueur d'onde de 250 nm, qui est la limite du spectre d'émission du visible.

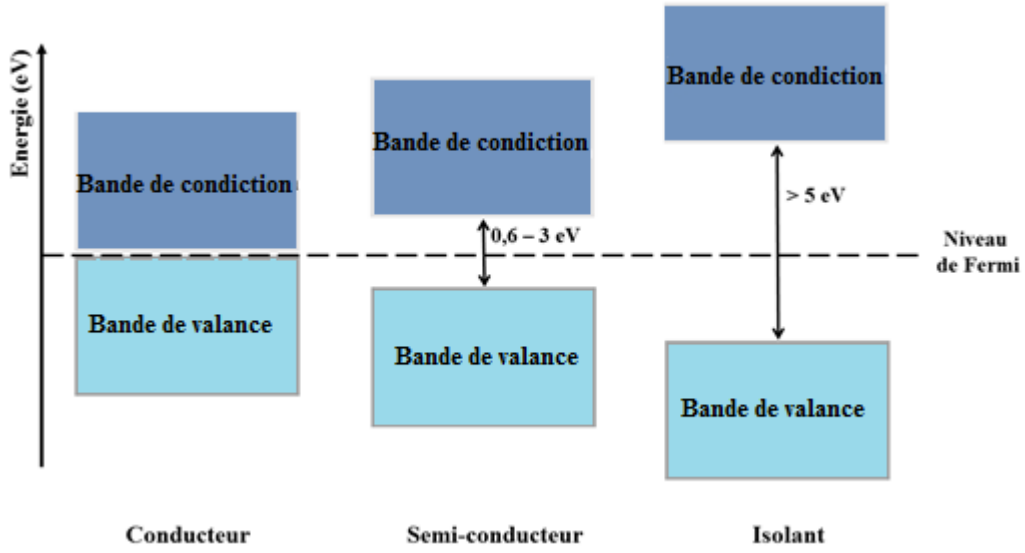


Figure I-3 : Représentation schématique des bandes de valence et de conduction d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un conducteur.

Dans les matériaux conducteurs, les charges libérées, électron-trou, se recombinent quasi-instantanément et peuvent difficilement être collectées. L'usage de certains matériaux semi-conducteurs permet de réduire ces recombinaisons et de produire l'électricité par l'application de l'effet photovoltaïque. Cette production nécessite un dispositif qui permet de convertir la lumière qu'il reçoit en électricité. Elle doit donc, être constituée d'un matériau susceptible d'absorber les photons qui composent le spectre lumineux. Ce dispositif est nommé : cellule photovoltaïque ou cellule solaire. Suivants les matériaux utilisés pour la fabrication de la cellule photovoltaïque, on distingue différentes catégories de cellules photovoltaïques.

3. Principales technologies de cellules photovoltaïques

3.1. Les cellules au silicium cristallin

Les cellules photovoltaique à base du silicium cristallin souvent appelées cellules du premiére géneration, sont fabriquées à partir de silicium pur, matériau dans lequel sont insérés en quantité infime des atomes de bore et de phosphore afin de créer des zones chargées différemment et de former la jonction donneur-accepteur. La limite théorique de rendement de ce type de cellule est de ±27%. Cette famille regroupe les filières du silicium monocristallin (mono-Si) lorsque les cellules proviennent d'un lingot dont la maille cristalline (l'arrangement des atomes) est homogène, et celles du silicium polycristallin (poly-Si) lorsqu'il existe plusieurs réseaux cristallins juxtaposés formant des grains dans une même cellule.

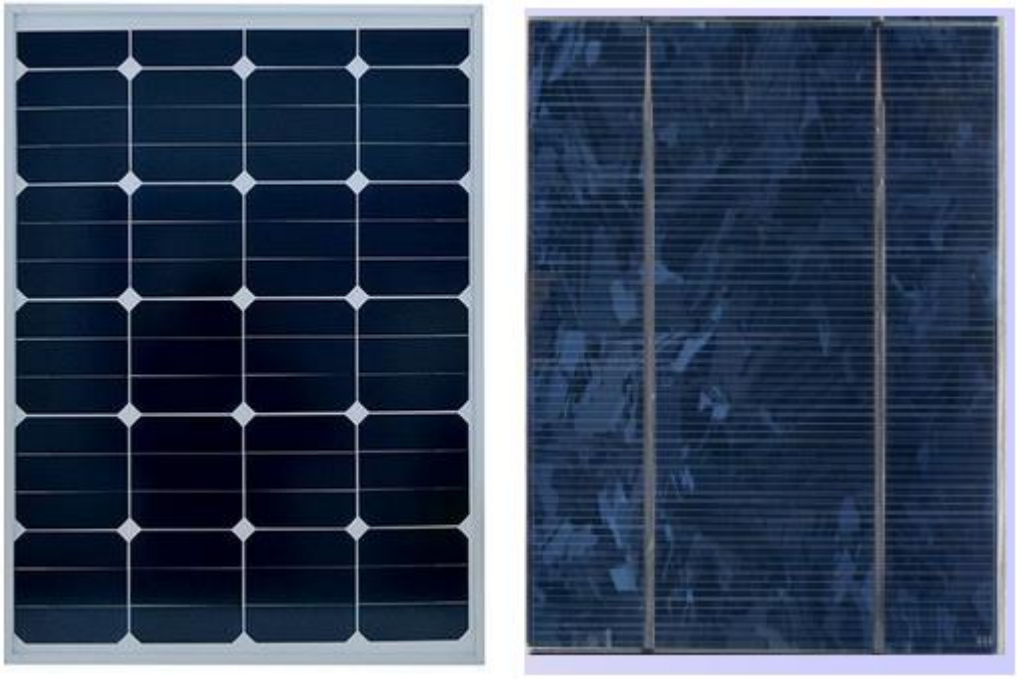


Figure I-4: Plaque de silicium monocristallin (à gauche), Plaque de silicium polycristallin (à droite).

3.1.1. Les cellules au Silicuim monocristallin (mono-Si)

Ce type de cellule photovoltaïque est l'une des plus répandues. Elle est obtenue à partir de silicium monocristallin, au sein d'un même module solaire, tous les cristaux de silicium sont orientés dans le même sens. Possédant un rendement de conversion moyen de 25% [13], Le rendement de ce matériau est supérieur à celui du silicium polycristallin, mais il est également vendu plus cher, car sa fabrication est plus délicate. On reconnaît les cellules monocristallines grâce à leur couleur très foncée.

3.1.2. Les cellules au silicium polycristallin (poly-Si)

Elles sont composées de cristaux orientés dans différentes directions : c'est la raison pour laquelle leur couleur n'est pas homogène. On reconnaît ces cellules à leur couleur bleutée. À l'échelle mondiale, c'est le matériau photovoltaïque le plus utilisé, car il offre à ce jour le meilleur rapport qualité/prix. Les coûts de fabrication sont en effet inférieurs au silicium monocristallin. L'inconvénient majeur des cellules en silicium polycristallin est qu'elles affichent un rendement de l'ordre de 20% [14] inférieur à celle en silicium monocristallin. De ce fait, il est nécessaire d'en installer davantage pour produire une même quantité d'énergie.

3.2. Les cellules solaires en couches minces

Les cellules photovoltaiques en couches minces, souvent désignées comme cellules de deuxième génération, regroupent la filière du silicium amorphe, celle du CdTe (tellurure de cadmium), les cellules à base d'alliages Cu (In, Ga) Se_2 (diséléniure de cuivre, d'indium et de gallium) notée (CIGS) et celle à base de l'Arséniure de Gallium (Ga-As). Elles peuvent respectivement atteindre des rendements record pour des cellules photovoltaïques de 13 %, 20 %, 23.2 % et 31.6%. L'intérêt de ces filières réside dans la faible quantité de matériaux requis et l'utilisation de procédés d'élaboration compatibles avec des grandes surfaces sur tout type de substrat souple ou rigide ; avec à la clé, une réduction des coûts de production. En effet, ces matériaux sont beaucoup plus absorbants que le silicium cristallin (avec des coefficients d'absorption jusqu'à 100 fois supérieurs) et ne nécessitent donc que quelques microns d'épaisseur (contre ~ 200 µm pour le silicium cristallin) pour absorber tous les photons d'énergie supérieure au gap.

3.2.1. Les cellules à base du silicium amorphe (a-Si)

Le silicium intégré dans les cellules a-Si n'a pas fait l'objet d'une cristallisation. Ses atomes sont donc agencés sans réel organisation, ce qui leur permet de mieux capter la lumière (par rapport au silicium cristallin). Contrairement aux deux cellules précédentes, le silicium amorphe peut être déposé en couche mince sur de grandes surfaces et de nombreuses variétés de substrats à une température de 75°C uniquement. Elles présentent des caractéristiques d'absorption meilleures que celle du mono-Si et poly-Si. Son principal inconvénient est son rendement de conversion qui ne dépasse pas les 13% [15]. Ces cellules ont l'avantage d'être moins chères que les deux technologies précédentes, notamment, au niveau du coût de fabrication

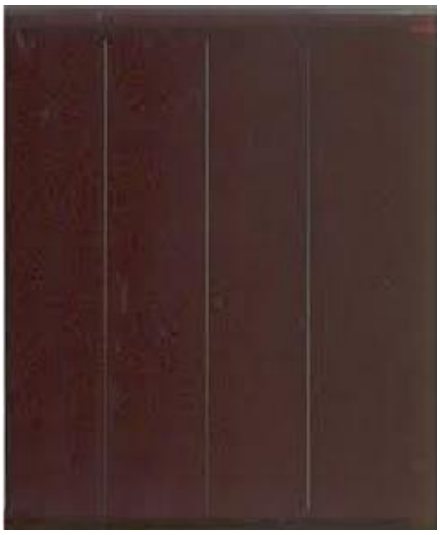


Figure I-5: Plaque de cellule solaire en silicium amorphe.

3.2.2. Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)

La technologie CdTe a connu un développement fulgurant ces dernières années, portée par sa compétitivité en termes de coût, de rendement de conversion et de procédé de fabrication. Actuellement, la filière CdTe est la technologie couches minces qui présente de bonnes performances, elle permet d'atteindre des rendements allant jusqu'à 20 % [16]. Le CdTe a un gap direct de 1,45 eV et est donc bien adapté au spectre solaire. Des techniques de dépôt simples et appropriées pour une production à bas coût ont été développées (telles que la sublimation ou l'électro dépôt). Le dépôt de CdTe se fait généralement par sublimation sous vide à partir de sources portées à 600 – 700 °C conduisant à des vitesses de dépôt de plusieurs microns par minute, le substrat de verre étant à 500 °C environ [17]. Les cellules Photovoltaïques au tellurure de cadmium présentent des avantages considérables en termes d'environnement. Comme d'autres technologies PV, une fois déployés, les modules au tellurure de cadmium génèrent de l'électricité sans produire d'émissions atmosphériques ni de déchets et sans utiliser d'eau. Cependant, elles présentent l'inconvénient de durée de vie moins grande que les cellules cristallines.

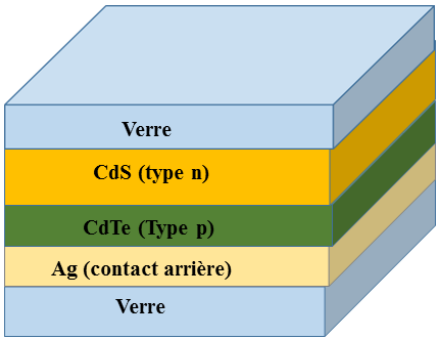


Figure I-6: Structure de cellule solaire en CdTe.

3.2.3. Les cellules à base de CIS ou CIGS

Cellule solaire CIGS, une cellule solaire à couche mince qui utilise des couches semi-conductrices de séléniure de cuivre indium gallium (CIGS) pour absorber la lumière solaire et la convertir en électricité. Bien que les cellules solaires CIGS soient considérées aux premiers stades de la commercialisation à grande échelle, elles peuvent être produites en utilisant un processus susceptible de réduire les coûts de production des dispositifs photovoltaïques. À mesure que les performances, l'uniformité et la fiabilité des produits CIGS s'améliorent, la technologie peut potentiellement accroître considérablement sa part de marché et devenir éventuellement une technologie «perturbatrice». De plus, compte tenu des risques liés à l'extraction et à l'utilisation de cadmium, les cellules solaires CIGS posent moins de problèmes de santé et d'environnement que les cellules solaires à tellurure de cadmium avec lesquelles elles entrent en concurrence.

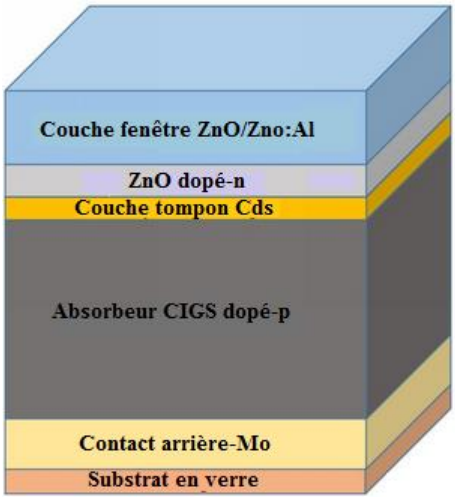


Figure I-7 : Structure de cellule solaire en CIGS.

Les cellules sont conçues pour que la lumière pénètre par le contact ohmique frontal transparent et soit absorbée par la couche CIGS. Des paires électron-trou sont formées. Une «région d'appauvrissement» est formée au niveau de l'hétérojonction des matériaux de type p et n de la surface dopée au cadmium de la cellule CIGS. Cela sépare les électrons des trous et leur permet de générer un courant électrique. Des expériences en laboratoire ont produit une efficacité record de 23,2% avec une cellule CIGS à structure de surface modifiée [18].

3.2.4. Les cellules à base d'arséniure de gallium (GaAs)

L'arséniure de gallium (GaAs) est un matériau semi-conducteur capable d'augmenter les rendements des cellules solaires photovoltaïques. Grâce à sa capacité à absorber la lumière et à ses caractéristiques électriques particulières. Mais l'arséniure de gallium est cher à mettre en œuvre.

La technologie de cellule solaire actuelle à un taux de conversion maximum de 31,6 %, et cette valeur a été reconnue par le National Renewable Energy Laboratory (NREL). Les avantages de l'arséniure de gallium sont : le rendement est élevé, presque deux fois plus élevé que celui du silicium cristallin, de la flexibilité, de la légèreté, de la couleur réglable et de la plasticité de la forme. Cependant, les inconvénients sont premierement le coût des matières premières GaAs est bien supérieur à celui du silicium. Le gallium est rare et l'arsenic est toxique, donc le coût sera élevé. Deuxièmement, l'atténuation de la cellule est également l'un des facteurs coûteux.

3.3. Cellules photovoltaïques organiques

Les premières cellules solaires organiques, ont fait leurs apparitions dans les années 1980. En effet, en 1982, la première cellule organique à base de polyacétylène est réalisée par Weinberger [19]. Néanmoins, le rendement de conversion photovoltaïque est très faible, de l'ordre de 0,1 %. Par la suite, des dispositifs mettant en évidence un effet photovoltaïque ont été réalisés avec une couche active à base de porphyrines ou de phtalocyanines [20]. En 1986, Tang publie ses travaux sur des cellules avec une couche active composé de deux couches de colorants superposés, la phtalocyanine de cuivre et un dérivé du pérylène [21]. Il faut attendre le début des années 2000 pour que les premières cellules de ce type ont été développés, ayant permis d'atteindre des rendements significatifs. De nombreux polymères ont été développés, en tant que donneur, permettant d'atteindre des performances toujours plus élevées, de l'ordre de 12 %. Actuellement, les recherches sur les matériaux pour le photovoltaïque organique sont centrées sur des nouveaux couples donneurs accepteurs d'électrons. Ainsi, les cellules atteignent des performances supérieures à 15 % [22]. Les performances obtenues permettent d'envisager une industrialisation à grande échelle de modules

3.3.1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique

Une cellule solaire organique est constituée d'une couche photoactive absorbante comprise entre des couches de transport et des électrodes comme illustré sur la Figure I-8. La couche active est composée d'un matériau accepteur et d'un donneur d'électrons. La couche active peut être dite à hétérojonction planaire ou à hétérojonction volumique. L'hétérojonction planaire consiste à déposer en bicouche le matériau donneur et le matériau accepteur. Dans le cas de l'hétérojonction volumique, les deux matériaux sont mélangés dans un solvant et déposés simultanément.

Les éléments constituants cette cellule sont :

- ✓ Substrat : verre (rigidité) ou polymère, métal (flexiblité).
- ✓ Anode transparente : généralement composée d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)
- ✓ Couche active : composée des semi-conducteurs organiques. Lorsqu'il s'agit de petites molécules, elles sont déposées par sublimation sous vide ou par voie humide. Pour des polymères (molécules

plus grosses), elles sont déposées par voie humide, notamment des techniques de couchage rotatif ou de jet d'encre.

- ✓ Cathode : Fine couche déposée par évaporation sous vide et le plus souvent est composée d'aluminium ou d'argent.

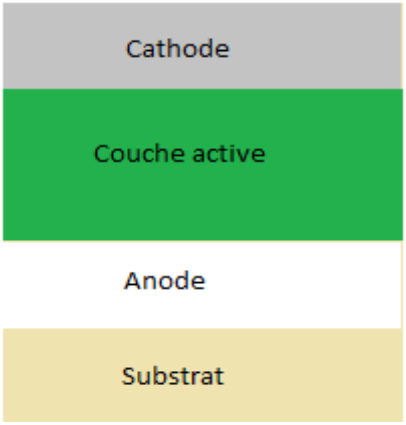


Figure I-8 : Structure générale d'une cellule solaire organique

Le processus photovoltaïque dans les cellules solaires organiques se déroule en quatre étapes : (figure I-9) : tout d'abord l'absorption d'un photon par la couche active donnant naissance à un exciton (une paire électron-trou liée), ensuite la migration de l'exciton, puis la dissociation de l'exciton et enfin le transport des porteurs de charges vers les électrodes. Le transport de l'électron vers la cathode est alors assuré par le matériau accepteur d'électrons et celui des trous vers l'anode par le matériau donneur d'électrons. Ces deux matériaux constituent la couche active de la cellule.

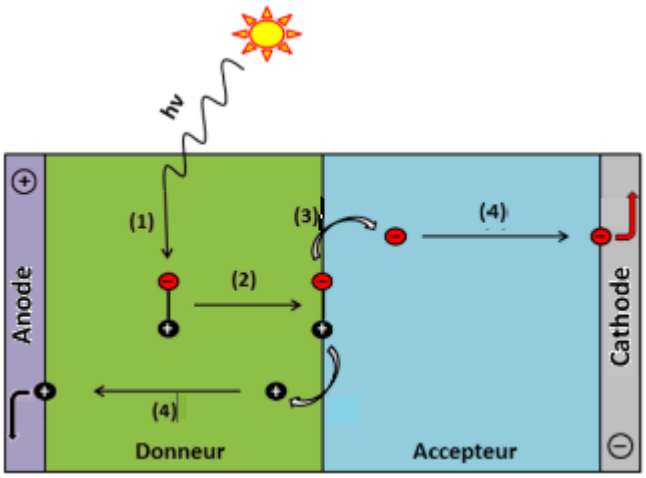


Figure I-9 : Schéma représentant le processus de conversion d'un photon en électricité dans une cellule solaire organique

3.4. Structure des cellules photovoltaïques organiques

3.4.1. Structure monocouche (Cellules Schottky)

Les cellules moléculaires monocouches décrites comme étant de type Schottky utilisent un semi-conducteur de type P (ou N) et se présentent sous la forme : métal - organique - métal, tel que le semi-conducteur est pris en sandwich entre deux électrodes en métal, l'une est transparent, généralement, il s'agit d'une électrode d'indium dopé à l'étain (ITO) utilisée comme anode et l'autre est une électrode à faible travail (Al, Mg, Ag, Ca) qui sert de cathode

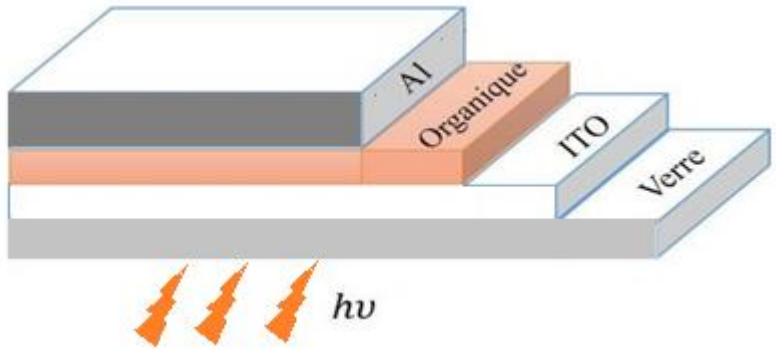


Figure I-10: Structure d'une cellule de type Schottky.

Le rendement de conversion photovoltaïque obtenus pour ces cellules est faible dû au fait que, le champ électrique généré par les électrodes n'est pas suffisant pour séparer efficacement les charges et le taux de recombinaison très élevé limite considérablement les performances de cette cellule.

3.4.2. Cellules bicouches à hétérojonction plane (PHJ)

Les cellules moléculaires bicouches (hétérojonction plane) utilisent deux couches ssuperposées, le materiau donneur de type P est en contact avec l'anode (ITO) et l'accepteur de type N est en contact avec l'électrode métallique, les deux couches (donneur/accepteur) sont en contact formant une jonction P-N. La zone active (zone de dissociation des excitons) se trouve à l'interface entre le donneur/accepteur (figure I-11).

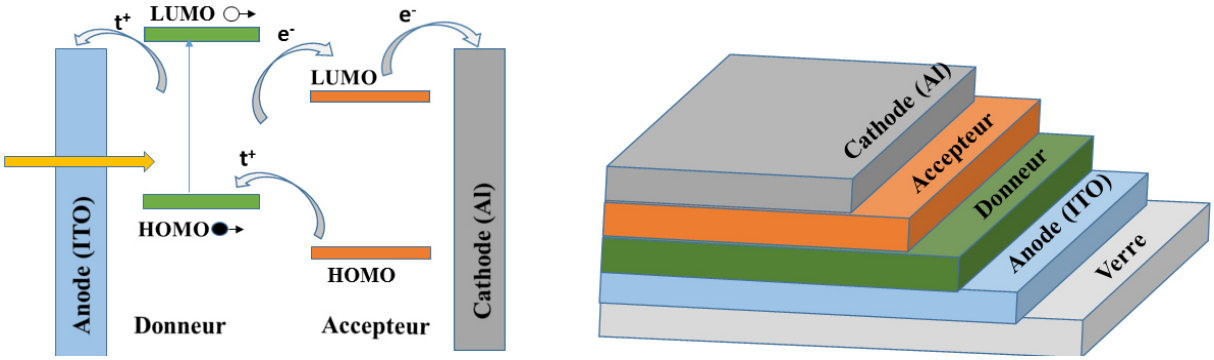


Figure I-11 : Structure d'une cellule bicouche (hétérojonction plane)

Cette structure possède une zone active plus importante à l'interface entre les deux semiconducteurs (donneur d'électrons/accepteur d'électrons) par rapport à la structure Schottky, en plus de cela, elle a l'avantage de l'amélioration de l'absorption lorsque celle du donneur d'électrons et celle de l'accepteur sont complémentaires [23].

Le champ électrique crée à cette interface est permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons à travers l'accepteur vers la cathode et les trous à travers le donneur d'électrons vers l'anode.

3.4.3. Cellules à hétérojonction en volume (BHJ)

Dans les cellules à hétérojonction volumique (réseaux interpénétrés), les deux semiconducteurs donneur et accepteur des électrons sont mélangés au sein d'une même couche et distribués dans tout le volume de la couche active [24]. La différence principale avec les cellules à hétérojonction plane est que l'interface donneur/accepteur (D/A) est beaucoup plus important dans les cellules à réseau interpénétré car les interfaces occupent la totalité du volume de la couche active. Les excitons atteignent également plus vite les sites de dissociation.

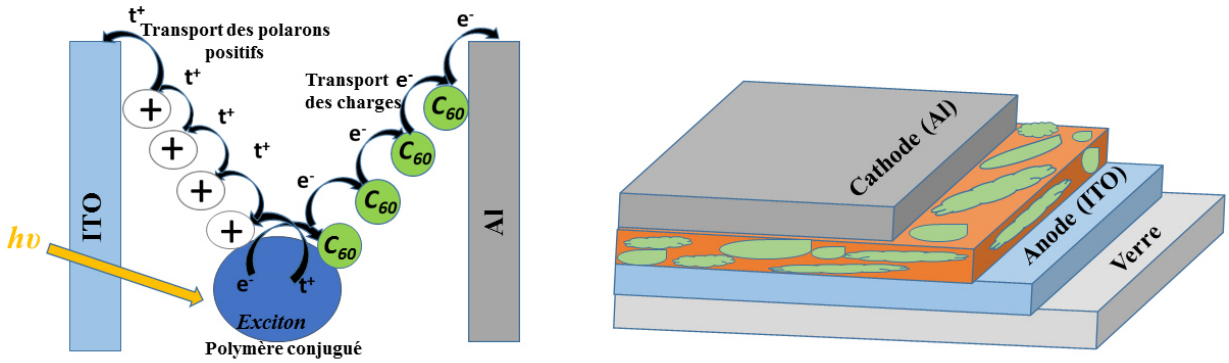


Figure I-12 : Structure d'une cellule à réseau interpénétré (BHJ) et mécanisme de transfert de charge

La séparation de paires électrons-trous à l'interface D-A est similaire à celle des hétérojonctions planaire, mais la zone active où la séparation se produit est largement augmentée, ce qui rend cette hétérojonction plus efficace au niveau de la dissociation des excitons, de la génération de charges libres, et donc du rendement des cellules. Un des systèmes D/A les plus étudiés est le couple P3HT/ PC61BM qui a conduit à des rendements de photoconversion de l'ordre de 6% [25].

3.5. Cellules solaires pérovskites

Les cellules solaires à pérovskite (PSC) sont principalement constituées par un matériau hybride de structure cristalline dite « pérovskite » contenant des molécules organiques et inorganiques. Ces cellules sont considérées comme étant les technologies les plus prometteuses des systèmes photovoltaïques solaires récents.

La première structure de cellule solaire à base du matériau pérovskite a été développée par le chimiste japonais Tsutomu Miyasaka et son équipe [26], adoptait la même structure que les cellules sensibilisée à colorant, dans laquelle le matériau à base de pérovskite a été déposé à la surface de TiO_2. Ainsi, au cours de la dernière décennie, les recherches scientifiques sur les cellules solaires à base de pérovskite ont connu un développement remarquable. Cependant, les cellules sensibilisées à colorant à base d'une couche solide de pérovskite $CsSnI_3$ ont montré un rendement d'environ 10%. Après cela, le domaine de pérovskite a connu un véritable avancement démontrant des rendements de conversion comparables à ceux de nombreux semi-conducteurs inorganiques à base de silicium [27]. De plus, le rendement de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans les cellules solaires de type pérovskite a été considérablement augmenté, atteignant 22.1%. Les panneaux de toit en silicium ont une efficacité de 16 à 20%; les cellules de type pérovskite pourraient théoriquement atteindre 31%, et des rendements plus élevés pourraient être obtenus en combinant des dispositifs en silicium et en pérovskite [28].

Généralement, les composés pérovskites ont une formule ABX_3, où : B est un métal cationique (Ti^{4+}, Cd^{4+}, Nb^{4+}, etc.), X est un anion (O^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , etc.) et A est un cation (Ca2+, Ba2+, Pb2+, etc.), mais avec une formule générale de AMX3 dans laquelle A présente un cation ammonium organique de taille appropriée (R-NH_3 ou NH_3-R-NH_3), M est un métal bivalent (Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{2+}, etc.) et X est un halogène (I^- , Cl^- , Br^- , F^- etc.).

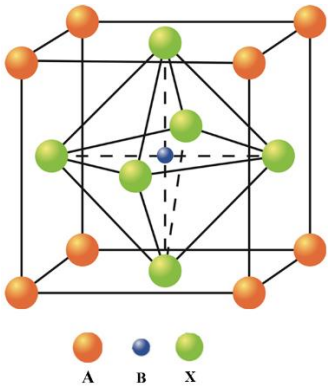


Figure I-13 : Structure cubique de pérovskite

Les cellules solaires pérovskites sont représentées par la configuration p-i-n, dont la couche active est prise en sandwich entre une couche de type p, également appelée HTM (Hole Transport

Material), et une couche de type n appelée ETL (Electron Transport Layer). Le principe de fonctionnement de la cellule solaire à base de pérovskite repose sur l'absorption de photons par la couche active de pérovskite qui génère les porteurs de charge libre. Ces porteurs de charge libres générés sont ensuite transportés vers les contacts d'interface (ETM pour les électrons et HTM pour les trous). Ces espèces porteuses de charges seront transportées vers un circuit externe et produiront un photocourant.

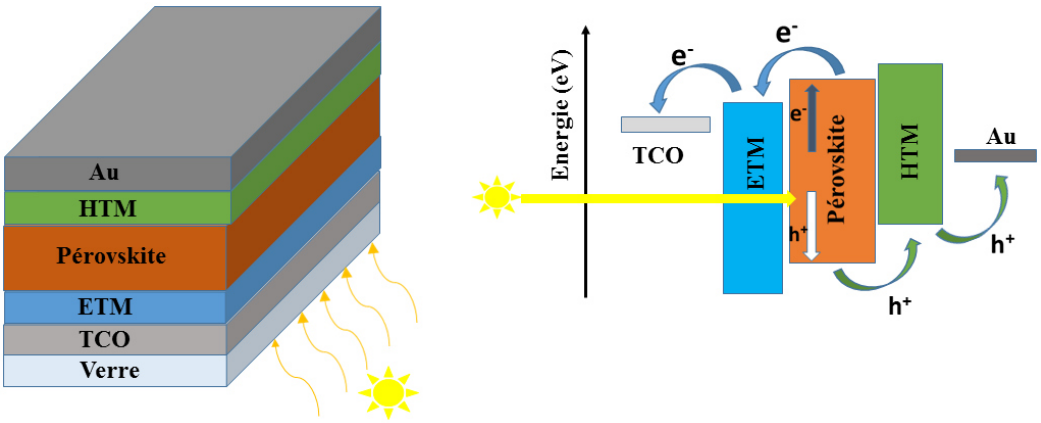


Figure I-14 : Structure de cellule perovskite et Mécanisme de fonctionnement en configuration p-i-n

3.6. Les cellules solaires à colorants (DSSCs)

3.6.1. Concept

Les cellules solaires sensibilisées aux colorants ou DSSCs (Dye Sensitized Solar Cells) ont été apparues en 1972 et affichaient de très faibles rendements à l'époque [29].Ces dispositifs sont basés sur l'échange d'électrons entre un semi-conducteur inorganique, chargé de collecter et transporter les électrons, et d'un colorant sensibilisateur pour absorber la lumière solaire [30]. La version moderne d'une cellule solaire à colorant a été inventée et publiée par Michael Grätzel et Brian O'Regan en 1991, cette découverte a permis une progression considérable de cette technologie grâce à l'utilisation d'un film de TiO_2 poreux composé de nanoparticules interconnectées en atteignant 7% de rendement de conversion des rayons solaires en électricité [31]. Depuis, de nombreuses études ont été menées et l'efficacité de conversion de ces cellules aujourd'hui sont à l'ordre de 14% [32–33]. Le DSSC présente un certain nombre de caractéristiques intéressantes, le faible coût des matériaux utilisés pour ces dispositifs, semi-flexible et semi-transparent, ce qui offre une variété d'utilisations non applicables aux systèmes à base semiconducteur inorganique. Ainsi, Les DSSCs sont une solution prometteuse aux problèmes énergétiques futurs en raison de leur matériau et de leur structure simple.

3.6.2. Principe de fonctionnement

Les cellules solaires sensibilisées aux colorants sont composées plusieurs éléments essentiels : un verre conducteur FTO, un semiconducteur TiO_2, un colorant, un électrolyte et une contre électrode (figure I-15).

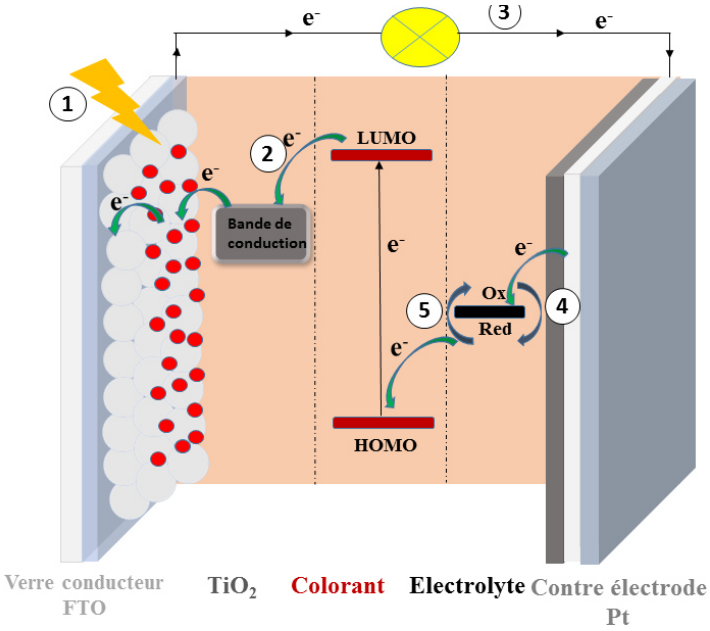


Figure I-15 : Shéma de principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant

Le principe de fonctionnement des cellules solaires à colorants est illustré sur la figure (I-15). . Lorsque la cellule est exposé au rayon lumineuse, le colorant sensibilisateur (S) absorbe un photon et passe alors de l'état fondamental S à l'état excité S* (1). autrement dit, l'excitation conduit au transfert d'un électron de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers l'orbitale moléculaire la plus basse vacante LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Après excitation le colorant est alors en mesure d'injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur (2). Ce processus considérablement rapide, de l'ordre de la picoseconde, l'électron injecté traverse la structure nanocristalline poreuse du semi-conducteur, puis le substrat conducteur transparent (FTO), ensuite l'électron continue sa course à travers le circuit extérieur jusqu'au à la contre électrode, produisant ainsi l'énergie électrique (3). Le colorant oxydé est réduit par le médiateur redox se trouvant dans l'électrolyte afin d'être régénéré. (4). La forme réduite du couple redox est à son tour régénérée au niveau de la contre-électrode qui ramène l'électron du circuit externe (5).

3.6.3. Les constituants de cellule solaire à colorant (DSSC)

a. La photoanode

La photoanode est constituée de plusieurs parties, soit un substrat conducteur transparent (TCO) en verre recouvert d'une couche fine conductrice d'oxyde d'étain dopé au fluor ou FTO (Fluorine Tin Oxide), sur lequel sont déposées plusieurs couches de films nanoparticulaires d'un semi-conducteur de type n, principalement le dioxyde titane TiO_2 [34]. Ce verre-TCO doit être à la fois très transparent pour laisser entrer le plus de lumière possible dans la cellule et également conducteur afin de pouvoir transporter le courant électrique lors du fonctionnement de la cellule. De nombreuses recherches sont actuellement en cours pour trouver une solution à cette contrainte et mettre au point de nouveaux TCO. Dans ce contexte, il semblerait que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO : Al) soit un TCO d'avenir [35-36].

b. Le semiconducteur

En général, le semiconducteur utilisé pour les cellules photovoltaiques doit avoir un large gap afin de ne pas avoir de recouvrement entre son absorption et le spectre solaire et une bande de conduction ayant un écart approprié avec l'état excité du colorant pour permettre une injection rapide d'électrons. D'un point de vue structural, le semiconducteur doit avoir une très grande surface spécifique afin d'adsorber une très grande quantité de colorants. Le semiconducteur le plus utilisé est un semi-conducteur mésoporeux principalement constitué nanoparticulaires de taille de entre 10 et 30 nm de dioxyde titane TiO_2. Il apparaît que TiO_2 et ZnO ont, de ce point de vue, des structures électroniques très proches, mais au niveau de la mobilité électronique, nous pouvons ajouter que le ZnO possède une mobilité électronique supérieure à celle du TiO_2 (200-300 $cm^2.V.s^{-1}$ pour ZnO contre 0,1-4 $cm^2.V.s^{-1}$) [37].

c. Le colorant sensibilisateur

Le colorant est considéré comme l'élément clé du dispositif DSSC. Il est défini comme une molécule photo-active ayant les propriétés d'absorber un photon et de le convertir en électron excité. Ce colorant doit absorber quantitativement la lumière du soleil, ce qui lui impose d'avoir un spectre d'absorption ayant un bon recouvrement avec le spectre solaire et de coefficient d'absorption intense pour limiter les pertes par transmission du spectre solaire. De plus, pour pouvoir injecter un électron dans le semiconducteur, son potentiel d'oxydation à l'état excité doit être supérieur à l'affinité électronique du semiconducteur (i.e. au niveau de la bande de conduction). Enfin, le colorant doit posséder un groupement chimique lui permettant de s'adsorber sur la surface de l'oxyde (groupement ancreur).

D'une manière général, un colorant organique présente une structure "D-π-A" où D signifie le groupement donneur d'électrons (riche en électron), π est un espaceur (une chaîne conjuguée) et A désigne le groupement accepteur (Figure I-16).

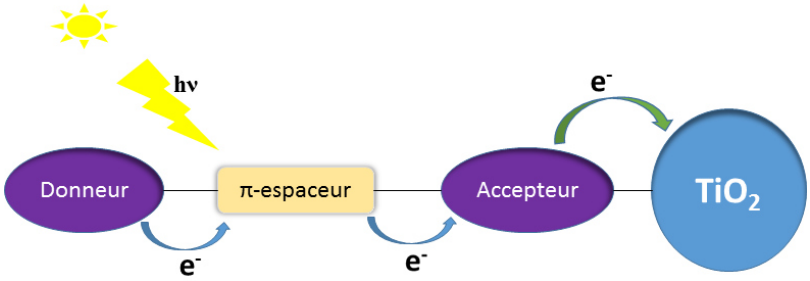


Figure I-16 : Schéma de la structure D-π-A d'un colorant organique.

Un nombre très important de familles de colorants entièrement organiques ont été développées afin de diminuer les coûts de production liés au ruthénium. La figure I-17 présente quelques colorants de différentes familles.

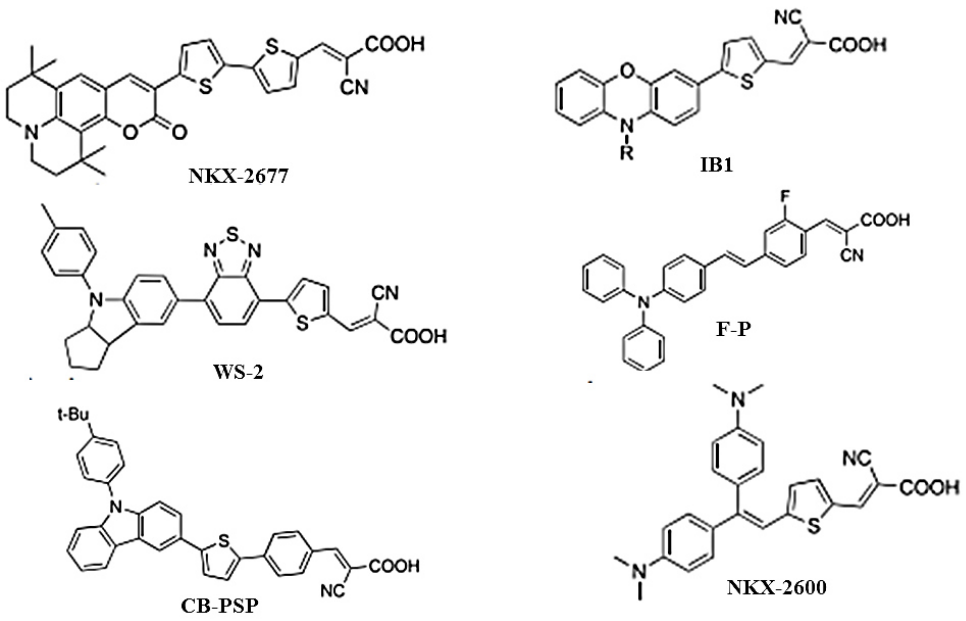


Figure I-17 : Structures chimiques de différents colorants organiques utilisés dans les cellules solaire à colorant.

d. L'électrolyte

L'électrolyte est appelé aussi médiateur redox composé d'un solvant organique, du couple oxydant réducteur en général triiodure/iodure (I^-/I_3^-) est considéré comme l'espèce active et de différents additifs. Il assure la régénération du colorant et le transport des charges vers la contre électrode. L'électrolyte doit présenter certaines propriétés :

- Le solvant doit avoir une large fenêtre électrochimique garantissant la stabilité chimique des espèces présentes en solution dans la gamme d'utilisation des cellules sous illumination. Il doit aussi présenter une faible viscosité permettant une bonne diffusion des espèces redox en solution.
- Les composés présents en solution ne doivent pas avoir une réactivité chimique avec l'électrode ou le colorant pouvant mener à une dégradation de la cellule.
- L'absorption des molécules contenues dans la solution ne doit pas affaiblir l'absorption du colorant.
- Enfin le potentiel d'oxydo-réduction du couple redox doit être correctement placé par rapport au niveau d'énergie HOMO du colorant.

Le couple oxydant réducteur est l'espèce électrochimique active. Le couple le plus utilisé est le couple Triiodure/Iodure (I^-/I_3^-) possédant un potentiel d'oxydo-réduction adapté à la majorité des colorants étudiés. La petite taille des deux anions (I^-/I_3^-) permet de pénétrer facilement dans la couche mésoporeuse du TiO_2 afin de régénérer toutes les molécules de colorants oxydées. Sa bonne solubilité dans les solvants usuels et sa vitesse de recombinaison lente en font un très bon candidat pour une application DSSC [38].

e. La contre électrode

La contre électrode est principalement composé d'un substrat conducteur transparent (substrat en verre + FTO) recouvert cette fois-ci par un film de matériau conducteur en charge de catalyser la réaction de réduction du couple redox présent dans l'électrolyte [39]. La contre électrode joue un rôle tout aussi important que la photoanode. Deux rôles sont attribués à cet élément : le premier est la régénération de la forme oxydée du couple redox (I_3^-) pour régénérer l'espèce réductrice (I^-) nécessaire à la régénération du colorant et le deuxième rôle, elle doit aussi évacuer les trous vers le circuit extérieur efficacement pour éviter toutes pertes de charges [40].

4. Paramètres caractéristiques d'une cellule solaire organique

Les cellules solaire peuvent être caractérisées par différentes paramètres qui vont nous permettre d'accéder au rendement global de photoconversion (η), ces paramètres sont ; la tension de circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (FF). On accède à ses caractéristiques par le tracé des courbes de densité de courant (J) en fonction de la tension (V), soit J(V) dans le noir et sous illumination (figure I-18)

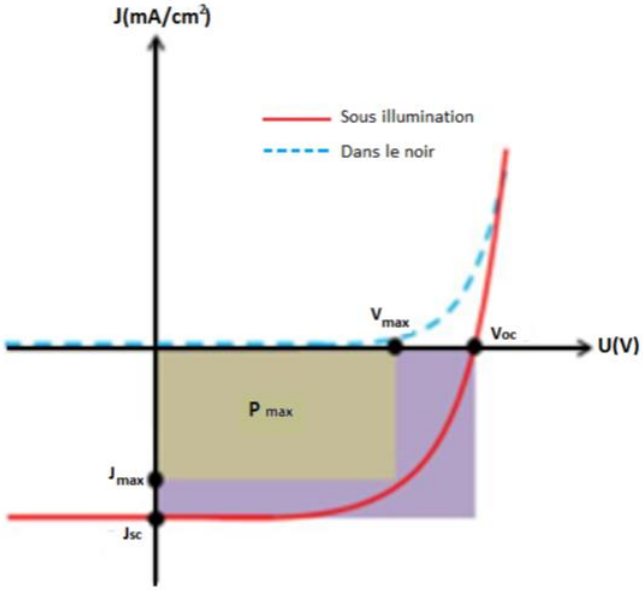


Figure I-18: Courbes (J/V) dans le noir et sous illumination et paramétres caractéristiques des cellules solaires.

4.1. Tension en circuit ouvert (V_{oc})

La tension en circuit ouvert (V_{oc}) est définie comme étant la tension qui se crée sous éclairement 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 :

$$V_{OC} = \frac{E_{CB}}{q} + \frac{K_B T}{q} \times \ln\left(\frac{n}{N_{CB}}\right) - E_{(M+/M)} \qquad \text{(I-1)}$$

Où E_{CB} est le niveau de la bande de conduction du semi-conducteur, 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. V_{oc} dépend, donc, du matériau organique, de la couche active de la cellule et du niveau énergétique des orbitales frontières : HOMO du donneur d'électrons et LUMO de l'accepteur d'électrons [30].

4.2. Densité de courant de court-circuit (J_{sc})

Le J_{sc} est le courant délivré par la cellule solaire pour une tension nulle. J_{sc} dépend du nombre de photons absorbés, donc, de la surface de la couche active et de l'épaisseur de la cellule solaire. Elle dépend, également, de la couverture d'absorption de la couche active permettant la collecte de photons du spectre solaire. La mobilité des porteurs de charges influe sur la J_{sc}, plus celle-ci est importante et plus la J_{sc} est améliorée.

$$J_{sc} = \frac{n\,e\,\mu\,E}{s} \quad \text{(I-2)}$$

Où n est le nombre de porteurs de charges, e la charge élémentaire, μ la mobilité des charges, E le champ électrique interne et S la surface de la cellule.

4.3. Facteur de forme (FF)

Ce facteur permet d'évaluer la qualité de la caractéristique courant-tension. Plus sa valeur est grande, plus les caractéristiques J(V) ressemblent à celles d'une source idéale. La puissance maximale produite par la cellule sous éclairement vaut alors J_{sc} x V_{oc}. Or, en réalité, les caractéristiques courant-tension suivent une forme exponentielle, ce qui limite la puissance maximale au produit J_{max} x V_{max}. Le FF rend compte de la qualité de la forme des courbes J(V). Il correspond plus exactement au rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule sur la puissance théorique idéale :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{co}} \quad \text{(I-3)}$$

Il est le résultat de la compétition entre le transport des charges et leur recombinaison et informe sur la qualité des interfaces [31]. Plus le facteur de forme se rapproche de 1 est meilleure est la cellule.

4.4. Rendement photovoltaïque (η)

A partir de ces paramètres V_{OC}, J_{sc} et FF, il est possible de déterminer le rendement de conversion photovoltaïque de la cellule. C'est le paramètre qui évalue les performances de la cellule PV. Il est exprimé par le rapport entre la puissance maximale générée par la cellule (P_{max}) et la puissance incidente (P_{in}) du rayonnement lumineux éclairant la cellule, selon la formule suivante :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times J_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad \text{(I-4)}$$

La lumière incidente est standardisée à 100 mW/cm^2 sous un nombre d'air masse AM1.5.

Références

[1] RENA (2022), Renewable Energy Statistics 2022, The International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi

[2] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson. J. Appl. Phys. 26 (1954) 676.

[3] C. W. Tang, A. C. Albrecht, Nature (London). 254 (1975) 507.

[4] M. Sokolsky, J. Cirak, acta elec-trotechnica Informatica. 10 (2010) 78-81

[5] V. Y. Merrit, H. J. Hovel, Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 414.

[6] K. T. Y. S. a. T. M. A. Kojima, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 6050.

[7] 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.

[8] 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

[9] L. Zhang, X. Yang, W. Wang, G.G. Gurzadyan, J. Li, X. Li, J. An, Z. Yu, H. Wang, B. Cai, A. Hagfeldt, L. Sun, ACS. Energy. Lett, 4 (2019) 943-951.

[10] www.connaissancedesenergies.org.

[11] A.E. BECQUEREL Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. 9 (1839) 561.

[12] A. Einstein, Annalen der Physik. XVII (1905) 132.

[13] Panasonic, http://News.panasonic.com. April 10 (2014).

[14] Trina Solar, http://ir.trinasolar.com/phoenix.zhtml?c=206405&p=irol NewsArticles&id=2002414.Decembre31, (2014).

[15] H. Sai, T. Matsui, T. Koida, K. Matsubara, M. Kondo, S. Sugiyama, H. Katayama, Y. Takeuchi, I. Yoshida, Applied Physics Letters. 106 (2015) 213902.

[16] Li, DB, Bista, S.S., Awni, R.A. et al. 20%-efficient polycrystalline Cd (Se,Te) thin-film solar cells with compositional gradient near the front junction. Nat Commun. 13 (2022) 7849.

[17] Fthenakis, V.M, Kim, H.C., Alsema, E., « Emissions from Photovoltaic Life Cycles », Environmental Science & Technology, 42 (2008) 2168-2174.

[18] Z. El Jouad, "Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques," PhDThesis, Université d'Angers, (2016).

[20] Weinberger, B. R., Akhtar, M. & Gau, S. C. Polyacetylene phtovolatic devices. Synth. Met. 4 (1982)187–197.

[20] Chamberlain, G. A. Organic solar cells: a review. Sol. Cells, 8 (1983) 47–83.

[21] Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 183.

[22] Yuan, J. et al. Single-Junction Organic Solar Cell with over 15 % Efficiency Using Fused- Ring Acceptor with Electron-Deficient Core. Joule. 3 (2019)1–12.

[23] J. C. Bernède. Journal of the Chilean Chemical Society. 53 (2008) 1549-1564.

[24] Y. Y. Liang, Y.Wu, D. Q.Feng, S.T.Tsai, H. J.Son, G.Li, L. P.Yu, J Am Chem Soc. 131 (2009) 56.

[25] K. Kim, J. Liu, M. A. Namboothiry, D. L. Carroll, "Role of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photocoltaic," Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 163511.

[26] N.-G. Park, Organometal perovskite light absorbers toward a 20% efficiency low-cost solid-state mesoscopic solar cell, J Phys Chem Lett. 15 (2013) 2423–2429.

[27] National Renewable Energy Laboratory (NREL) https://www.nrel.gov/pv/perovskite-solar-cells.html

[28] Y. Yang and J. You, Make perovskite solar cells stable. Nat News 7649 (2017) 155.

[29] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, Nature. 261 (1976) 402–403.

[30] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature. 353 (1991) 737–740.

[31] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev. 110 (2010) 6595–6663.

[32] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa, M. Hanaya, Chem. Commu. 51 (2015) 15894–15897

[33] J.-M. Ji, H. Zhou, Y. K. Eom, C. H. Kim, H. K. Kim, Advanced Energy Materials, 10 (2020) 2000124.

[34] T. Prakash, Electron. Mater. Lett. 8 (2012) 231–243.

[35] T.N. Murakami, M. Grätzel, Inorg. Chim. Acta. 361 (2008) 572-580.

[36] T. Minami, Semicond. Sci. Tech. 20 (2005) S35-S44.

[37] Q. Zhang, C.S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, Adv. Mater. 21 (2009) 4087-4108.

[38] M. Gorlov, L. Kloo, Dalton Trans. (2008) 2655.

[39] J. Wu, Z. Lan, J. Lin, M. Huang, Y. Huang, L. Fan, G. Luo, Y. Lin, Y. Xie, Y. Wei, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 5975–6023.

[40] Baron, Conception et synthèse de colorants sélectifs du proche infrarouge pour des applications en cellules solaires hybrides transparentes et incolores ainsi que pour la production d'hydrogène,thése de doctorat, université de Nantes 2021

Chapitre II: Méthodes de calculs DFTet TD-DFT

1. Introduction

La compréhension des processus chimiques nécessite souvent des simulations effectuées à différents niveaux de la théorie. Les calculs de chimie quantique représentent aujourd'hui un outil puissant capable de répondre aux nombreuses questions liées à différentes propriétés moléculaires. En effet, les approches de chimie quantique sont utilisées pour déterminer le mécanisme d'une réaction donnée, les états de transition moléculaires impliqués, l'affectation et l'interprétation des caractéristiques subtiles d'un spectre particulier.

Pour une réponse appropriée, le niveau de la modélisation doit être suffisamment fiable pour reproduire fidèlement la réalité chimique. La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques permettant d'interpréter des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'analyser, ainsi, des résultats d'une façon plus critique, moins couteuse que l'expérimentales. Et ce, dans le but d'éviter au maximum les gaspillages ou les mauvaises directions.

Les méthodes modernes de modélisation basée sur la chimie quantique qui est une branche de la chimie théorique, qui applique la mécanique quantique aux systèmes moléculaires pour étudier les propriétés et les processus chimiques qui s'y attachent. Diverses méthodes de chimie quantique ont été développées et implémentées dans des logiciels informatiques permettant à l'heure actuelle de traiter des systèmes de plus en plus puissants avec une bonne précision

Ce chapitre présent les rappels bibliographiques sur les fondements théoriques de la chimie quantique et les méthodes de calculs employées, essentiellement la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) qui est devenue un outil théorique standard, pour déterminer les propriétés géométriques, électroniques et optiques des différents systèmes organiques étudiés dans ce travail.

2. Equations et principes fondamentaux

2.1. Équation de Schrödinger

La tache fondamentale de toute méthode de chimie quantique est, dans le cas de problèmes stationnaires indépendants du temps, de résoudre l'équation de Schrödinger [1] afin de déterminer l'énergie et la fonction d'onde d'une molécule. L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour une molécule s'écrit :

$$\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi \qquad (I\text{-}5)$$

Avec :

Ψ: Fonction d'onde de la molécule.

$\hat{H}$: Hamiltonien totale d'une molécule comportant N noyaux et n électrons.

E : Energie totale d'une molécule.

Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles (2n électrons et N noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee} \qquad (I\text{-}6)$$

Avec:

$$\hat{T}_e = \sum_{K=1}^{Ne} -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i \longrightarrow$$ Énergie cinétique des électrons

$$\hat{T}_N = \sum_{A}^{N} \frac{1}{2M_A}\Delta_A \longrightarrow$$ Énergie cinétique nucléaire

$$V_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n}\sum_{j=1}^{n}\frac{e^2}{r_{ij}} \longrightarrow$$ Potentiel de répulsion électron - électron

$$V_{eN} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{N}\frac{-Z_A\,.e^2}{r_{iA}} \longrightarrow$$ Potentiel d'attraction des électrons par les noyaux

$$V_{NN} = \sum_{A<B}^{N}\sum_{B=1}^{N}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \longrightarrow$$ Potentiel de répulsion noyau - noyau

La résolution exacte de cette équation n'est possible que pour l'atome d 'hydrogène et les systèmes mono-électroniques, à cause des couplages des mouvements des électrons avec ceux des noyaux pour les systèmes polyélectroniques, d'où la nécessité de faire appel à l'approximation de base, dite approximation de Born-Oppenheimer.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Selon ces auteurs, les noyaux beaucoup plus lourds que les électrons peuvent être supposés immobiles, pendant que les électrons se déplacent autour d'eux. Cette approximation est tout-à-fait justifiée puisque la masse des noyaux (M_A) est beaucoup plus grande que celle des électrons (m_e) ; leur terme cinétique ($\hat{T}_N$) est donc négligeable devant celui des électrons ($\hat{T}_e$) :

$$M_A >> m_e \longrightarrow \hat{T}_N << \hat{T}_e$$

Supposer que les noyaux sont immobiles revient à considérer que la géométrie de la molécule est figée : les distances internucléaires R_{AB} sont constantes et par la suite le terme potentiel V_{NN} est constant :

$$V_{NN} = \sum_{A<B}^{N} \sum_{B=1}^{N} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = Cte \qquad \text{(I-7)}$$

En négligeant le terme cinétique des noyaux devant celui des électron et comme le potentiel de repulsion internucléaire et constant on obtient :

$$(\hat{T}_e + V_{eN} + V_{ee})\,\Psi = (E - V_{NN})\,\Psi \qquad \text{(I-8)}$$

où encore :

$$(\hat{T}_e + V_{eN} + V_{ee})\,\Psi = E_e\,\Psi \qquad \text{(I-9)}$$

où : E_e désigne l'énergie électronique du système reliée à l'énergie totale E_T par :

$$E_T = E_e + \sum_{A<B}^{N} \sum_{B=1}^{N} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \qquad \text{(I-10)}$$

Dans l'approximation de Born Oppenheimer, on définit un nouvel hamiltonien $\hat{H}$, dit hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \sum_{i}^{n} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{A}^{N} \frac{Z_A\, e^2}{r_{iA}} \right) + \sum_{i<j}^{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{e^2}{r_{ij}} \qquad \text{(I-11)}$$

On utilise le système des unités atomiques (me=1, e=1, ħ=1) à des fins de simplifications

$$\hat{H} = \sum_{i}^{n}\left(\frac{-1}{2}\Delta_i - \sum_{A}^{N}\frac{Z_A}{r_{iA}}\right)) + \sum_{i<j}^{n}\sum_{j=1}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \quad \text{(I-12)}$$

L'hamiltonien $\hat{H}$ se compose de deux parties, l'une monoélectronique relative à un électron i (comportant n terme) et l'autre biélectronique relatives à deux électrons i et j L'opérateur monoélectronique définit ce que l'on appelle l'hamiltonien de cœur ;

$$\hat{h}^c(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A}^{N}\frac{Z_A}{r_{iA}} \quad \text{(I-13)}$$

Ce qui exprime l'hamiltonien sous forme :

$$\hat{H} = \sum_{i}^{n}\hat{h}^c(i) + \sum_{i<j}^{n}\sum_{j=1}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \quad \text{(I-14)}$$

Finalement l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born-Oppenheimer est de la forme :

$$\sum_{i}^{n}\left(\hat{h}^c(i) + \sum_{i\neq j}^{n}\frac{1}{r_{ij}}\right)\Psi = E_e\Psi \quad \text{(I-15)}$$

La résolution de l'équation électronique doit passer par le stade de la séparation des 3n variables pour pouvoir l'intégrer. D'où la nécessité d'introduire une nouvelle approximation, dite approximation monoélectronique.

2.2.1. Approximation monoélectronique

Les termes biélectroniques en $1/r_{ij}$ qui empêche la séparation des variables sont modélisés par un potentiel monoélectronique de type effectif ne dépendant que des coordonnées d'un seul électron :

$$V_i^{eff} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \quad \text{(I-16)}$$

Ainsi l'hamiltonien multiélectronique devient une somme simple d'hamiltoniens monoélectronique, et l'équation devient à variables séparables :

$$\sum_{i}^{n}\left[\hat{h}^c(i) + V_i^{eff}\right]\Psi = E_e\Psi \quad \text{(I-17)}$$

La chimie quantique a pour but de proposer les meilleures approximations possibles non seulement au niveau de l'hamiltonien $\hat{H}$ mais également au niveau de la fonction d'ondeΨ.

Cependant, l'équation ainsi formulée ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes. Pour un système polyélectronique, il est indispensable d'introduire de nouvelles approximations afin de décrire les électrons en interaction. Deux approches sont connues, le premier fait appel à la fonction d'onde, l'autre à la densité électronique.

2.3. Approximation de Hartree-Fock

En 1927, Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de spinorbitales mono-électroniques [3] :

$$\Psi_e(1,2,3,\ldots,n_e) = \phi_1(1).\phi_2(2).\phi_3(3).\ \ldots.\ \phi_i(n) \qquad \text{(I-18)}$$

Sachant que chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction de position de l'électron φ_i et d'une fonction de spin χ (S_i).

$$\phi_i(n_i) = \varphi_i(r_i).\chi(S_i) \qquad \text{(I-19)}$$

Ce concept a été ensuite généralisé par Hartree et Fock [4] en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli :

$$\Psi_{HF}(1,2\ldots,2n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}}\begin{bmatrix}\phi_1(1) & \ldots & \phi_1(n)\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ \phi_n(1) & \ldots & \phi_n(n)\end{bmatrix} \qquad \text{(I-20)}$$

$\frac{1}{\sqrt{2n!}}$**:** est le facteur de normalisation

2.3.1. Limite de Hartee-Fock et l'énergie de corrélation

Malgré les résultats très satisfaisants obtenus, cette approche de Hartrée-Fock négligeant le terme de corrélation, présente une limitation majeure : elle surestime la distance moyenne entre les électrons puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans un champ moyen créé par tous les autres sans tenir compte des interactions inter-électroniques et elle surestime l'énergie de répulsion électronique. Théoriquement le développement analytique des OM en termes des OA ne peut atteindre la solution exacte que si la base est complète **m** $\rightarrow\infty$:

$$\varphi_i = \sum_{p}^{\infty} C_{ip}\chi_p \qquad \text{(I-21)}$$

Pour décrire correctement le système, Löwdin [5] a défini l'énergie de corrélation E_{corr} comme étant la différence entre l'énergie définie par la méthode Hartree-Fock (E_{HF}) et l'énergie exacte non relativiste du système.

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \qquad \text{(I-22)}$$

où encore :

$$E_C = \langle \Psi_{exact} | \hat{H} | \Psi_{exact} \rangle - \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \qquad \text{(I-23)}$$

L'énergie de corrélation peut être obtenue si l'on peut approcher par une méthode ou une autre la vraie fonction d'onde du système ou qui revient au même à la vraie densité électronique $|\Psi_{exact}|^2$

Pour le traitement de la corrélation électronique, on dispose de deux méthodes de chimie quantique POST Hartrée-Fock et DFT :

La méthode Post-Hartree-Fock comme la méthode d'interaction de configuration (CI) [6], la méthode multi-configuration SCF (MC-SCF) [7], la perturbation Moller-Plesset (MP) [8] et la méthode Coupled-Cluster (CC) [9]. La fonction d'onde s'exprime sous forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater.

Cependant, ces méthodes sont très faramineuses en termes de temps et en puissance de calculs et ne sont, par conséquent, applicables que pour de petits systèmes.
Les méthodes de DFT constituent une alternative de choix à ces méthodes Post Hartree-Fock.

3. Méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT est une méthodologie de chimie quantique permet d'obtenir, à un relatif faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec les méthodes post-HF. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années, montrent que les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques…) pour de nombreuses propriétés. La 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 [10] qui ont proposé un modèle dans lequel l'énergie totale d'un système physique se compose des termes suivants :

$$E_T(\rho) = T(\rho) + E_{Ne}(\rho) + J(\rho) + E_X(\rho) + E_C(\rho) \quad \text{(I-24)}$$

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

$E_C(\rho)$: Fonctionnelle de corrélation

La résolution de cette équation rencontre des obstacles qui l'empêchent d'être exacte. Par exemple : la densité de charge peut être infinie au noyau, et les molécules peuvent être moins stables que les atomes qui les constituent. Pour remédier à ceci, Hohenberg et Kohn ont établi en 1964 deux théorèmes qui ont servi de base pour l'établissement de la véritable (DFT).

3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

3.1.1. Premier théorème

Un système quantique est complétement défini si on connait le nombre d'électrons n et le potentiel d'attraction électron-noyau (r) appelé potentiel extérieur. L'énergie d'attraction (ρ) est définie comme suit :

$$E_{Ne}(\rho) = \int V_{Ne}(r)\rho(r)dr \quad \text{(I-25)}$$

D'où le premier théorème :

« *Tout système quantique est défini par une fonctionnelle universelle (ρ) indépendamment de son potentiel extérieur V(r)* »

Donc l'énergie totale est composée de deux parties : l'une dépendante du potentiel extérieur (des paramètres n, Z_A et r_A du système) et l'autre non (fonctionnelle commune aux systèmes (ρ)). Elle est exprimée alors comme suit :

$$E_T(\rho) = \int V_{Ne}(r)\rho(r)dr + T(\rho) + E_{ee}(\rho) = \int V_{Ne}(r)\rho(r)dr + F_{HK}(\rho) \quad \text{(I-26)}$$

Avec :

$$E_{ee}(\rho) = J(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad \text{(I-27)}$$

Où (ρ) la fonctionnelle de répulsion électron-électron et $E_{Xc}(\rho)$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation, et J (ρ) la fonctionnelle de coulomb qui a comme expression :

$$J(\rho) = \frac{1}{2}\int\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' \tag{I-28}$$

Puisque (r) est liée au nombre d'électrons n du système, on peut parvenir à n à partir de la densité selon l'équation :

$$\int \rho(\mathrm{r})\mathrm{dr} = \mathrm{n} \tag{I-29}$$

Mais pour que cette équation soit juste, il faut que la densité soit nulle à une position r infinie :

$$\rho(r \to \infty) = 0$$

(ρ) est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets inter-électroniques et est indépendante du potentiel externe. Elle est donc valable quel que soit le système étudié. Cependant, la forme exacte de cette fonctionnelle n'est actuellement pas connue, et donc des approximations sont nécessaires.

3.1.2. Deuxième théorème

« La fonctionnelle d'énergie totale (ρ) atteint sa valeur minimale par sa dérivation par rapport à la densité $\rho(r)$ » :

$$\frac{\delta \mathrm{ET}}{\delta \rho} = 0 \tag{I-30}$$

Avec la contrainte de conservation du nombre total n d'électrons, il est nécessaire d'introduire le multiplicateur de Lagrange μ pour normaliser la densité tel que :

$$\frac{\delta}{\delta \mathrm{r}}[\mathrm{ET}(\rho) - \mu\int \rho(\mathrm{r})\mathrm{dr}] = 0 \;\leftrightarrow\; \mu = \frac{\delta \mathrm{ET}}{\delta \rho} = \frac{\delta \mathrm{G_{HK}}}{\delta \rho} \tag{I-31}$$

Avec :

$$\mathrm{G_{HK}} = \mathrm{T}(\rho) + \mathrm{E_{XC}}(\rho) \tag{I-32}$$

où G_{HK} la nouvelle fonctionnelle universelle

Cette équation, de même que pour le principe variationnel, montre que la minimisation de l'énergie par rapport à ρ revient seulement à la minimisation de (ρ) indépendamment de (r). Le multiplicateur μ possède une signification physique moyennant une transformation convenable et s'identifie au potentiel chimique du système [11].

Telles quelles sont explicitées, les équations de Hohenberg et Kohn sont très difficiles à résoudre. Cette difficulté tient particulièrement du calcul du terme cinétique énergétique (ρ) pour un système à électrons non homogènes en interaction.

3.2. Méthode de Kohn et Sham

Les équations obtenues en 1965 via les travaux de Kohn et Sham ont pour but de rendre applicables les théorèmes de Hohenberg et Kohn [12].

Le principal obstacle des équations Hohenberg et Kohn dû à l'énergie cinétique se trouve précisément dans le fait que cette énergie est exprimée en fonction de la variable ρ alors que le potentiel extérieur (r) est exprimé en r :

$$E_T(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2}\int\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + \int V_{Ne}(r)\rho(r)dr + E_{Xc}(\rho) \quad \text{(I-33)}$$

Kohn et Sham partent alors de l'idée qu'il est impossible de déterminer (ρ) comme fonctionnelle de ρ, et proposent de l'approcher avec une très bonne approximation par une énergie cinétique d'un système de référence supposé non interagissant, nommé (ρ). Son expression est la suivante :

$$T_S(\rho) = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\Delta | \phi_i \rangle \quad \text{(I-34)}$$

Avec ϕ_i représentant les mêmes spinorbitales que celles utilisées dans la méthode HF.

L'expression de l'énergie devient alors :

$$E_{DFT}(\rho) = \sum_i^n \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2}\Delta \right| \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2}\int\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r''''|}|drdr' + \int V_{Ne}(r)\rho(r)dr + E_{Xc}(\rho))) \quad \text{(I-35)}$$

Le nouveau (ρ) qu'on vient de définir pour un système interagissant n'atteint pas avec exactitude la valeur de (ρ). Les deux chercheurs supposent que la différence se trouve au niveau de la fonctionnelle d'échange et corrélation.

L'expression électronique de l'équation Kohn et Sham est la suivante :

$$h_{KS}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \text{(I-36)}$$

Avec :

$$h_{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V^{eff} \quad \text{(I-37)}$$

où :

$$V^{eff}(r) = \sum_A^N \frac{ZA}{rA} - + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + V_{XC}(r) \quad \text{(I-38)}$$

V^{eff} est le potentiel effectif de DFT

Le potentiel effectif prend en compte toutes les interactions possibles : l'attraction électron-noyau (premier terme), la répulsion moyenne d'un électron (r) avec la distribution des charges p (r') crée par tous les autres électrons (deuxième terme), et le terme dû aux effets échange et corrélation (troisième

terme). Cette équation électronique, qui est analogue à celle d'HF, prend compte des effets d'échange et de corrélation de façon plus explicite.

Pour pouvoir calculer (ρ), on doit passer par le calcul de V_{XC} (r). Et pour ce faire, on procède par des itérations SCF en utilisant un déterminant de type Slater construit sur des spinorbitales ϕ_i de Kohn-Sham, dit déterminant de Kohn-Sham : $\Psi_{KS}=|\phi_1\phi_2\ldots\phi_n|$. Ces spinorbitales ϕ_i n'ont pas la même signification que celles de HF puisqu'elles sont corrélées, mais elles ressemblent cependant à peu près à celles des orbitales naturelles issues de l'interaction de configuration.

Une fois le potentiel d'échange-corrélation calculé, on peut procéder au calcul de (ρ) selon ce qui suit :

$$\mathrm{V_{XC}(r)} = \frac{\delta_{\mathrm{EXC}}}{\delta\rho} \qquad \text{(I-39)}$$

Il est usuel de décomposer (ρ) et V_{XC} (r) en deux termes chacun :

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \;\leftrightarrow\; V_{XC}(r) = V_X(r) + V_C(r) \qquad \text{(I-40)}$$

Avec (ρ) et E (ρ) étant respectivement les énergies d'échange et de corrélation, et V_X (r) et V_C (r) respectivement les potentiels d'échange et de corrélation.

Etant donné que les potentiels (r) et V (r) ne sont pas connus de façon exacte, plusieurs formules approchées pour approcher E_{XC} ont été proposées. Dans la DFT, on peut citer trois familles de méthodes :

- L'approximation de la densité locale (LDA),
- L'approximation du gradient généralisé (GGA),
- Les méthodes hybrides.

3.3. Méthodes de la densité locale (LDA)

Appliquée lorsque la variation de la densité (r) est suffisamment lente par rapport à la variable d'espace r, la méthode LDA se base sur le comportement local d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui veut dire qu'elle suppose que l'énergie E_{XC} pour un système inhomogène (atome, molécule ou solide) peut être obtenu en appliquant les résultats d'un gaz d'électrons uniforme à des portions infinitésimales de la distribution électronique, chacune ayant ρ(r)dr électrons.

Les énergies d'échange et de corrélation sont représentées respectivement comme suit :

$$\mathrm{E_X(\rho)} = \int \rho(\mathrm{r})\varepsilon_{\mathrm{X}}(\rho)\mathrm{dr} \quad \text{et} \quad \mathrm{E_c(\rho)} = \int \rho(\mathrm{r})\varepsilon_{\mathrm{c}}(\rho)\mathrm{dr} \qquad \text{(I-41)}$$

Où ε_X et ε_c sont respectivement les énergies d'échange et de corrélation pour chaque particule.

On a montré par des expériences que l'application de cette approximation à des systèmes à 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 [13]. Et donc, pour étudier des systèmes présentant une densité électronique inhomogène, la LDA n'est pas suffisante.

3.4. Méthode du gradient généralisé (GGA)

3.4.1. Fonctionnelles non hybrides

Comme on vient de le voir ci-dessus, quand la variation de la densité est non lente (inhomogénéité de la distribution électronique), la LDA n'est pas appropriée pour les systèmes concernés. La méthode GGA propose alors d'introduire la dépendance de l'énergie par rapport au gradient de la densité électronique ($\nabla\rho$) pour tenir compte des effets non locaux. L'expression de l'énergie échange-corrélation devient alors :

$$E_{XC}(\rho) = \int \rho\varepsilon_{XC}[\rho, \nabla\rho]\, dr \qquad \text{(I-42)}$$

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 :

$$E_{xc}(\rho) = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r) f_{xc}(r,r')}{|r-r'|} dr\, dr' \qquad \text{(I-43)}$$

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). 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 (ρ) et de corrélation (ρ) ont été proposées dans la littérature en satisfaisant le maximum de critères de « bonnes fonctionnelles » [14]. Parmi les plus populaires, on cite :

- Les fonctionnelles d'échange :
  - De Perdew et Wang, proposée en 1986 et notée PW86 [15],
  - De Perdew et Wang, proposée en 1991 et notée PW91 [16],

- De Becke, proposée en 1988 et notée B [17].

➢ Les fonctionnelles de corrélation :

- De Perdew, proposée en 1986 et notée P86 [18],
- De Lee-Yang-Parr, proposée en 1988 et notée LYP [19],
- De Perdew et Wang, proposé en 1991 et notée PW91 [20].

Chaque fonctionnelle d'échange peut être combinée avec une fonctionnelle de corrélation. Exemples : PW91P86, BLYP, BPW91.

3.4.2. Fonctinnelles hybrides

Malgré les corrections faites par l'ajout des gradients, les méthodes GGA ne sont pas suffisantes pour permettre de décrire convenablement les situations à très forte inhomogénéité rencontrées dans les molécules. Becke a donc proposé d'améliorer les performances numériques des méthodes DFT en ajoutant aux fonctionnelles une certaine proportion « exacte » à partir de calculs Hartree-Fock [21]. L'expression de E_{xc} devient alors :

$$E_{XC}^{hybride}[\rho(r)] = (1-\alpha)E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] + E_{XC}^{HF}[\rho(r)] \qquad \text{(I-44)}$$

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 [22]. 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 [23] :

$$E_{XC}^{hybride} = E_{XC}^{SVWNS} + a_0(K^{KS} - E_X^S) + a_X\Delta E_X^B + a_c\Delta E_C^{GGA} \qquad \text{(I-45)}$$

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 donnés 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 proposé par Becke et contient 50% d'échange HF ; c'est la fonctionnelle ''half and half ''[23]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF et la fonctionnelle de ce type-là 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 [18] et B3PW91 [16]. 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) [24], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences, et d'énergies d'excitations électroniques. PBE0 [25], celle-ci présente 25% d'échange HF dans une fonctionnelle GGA de type PBE :

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \quad \text{(I-46)}$$

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 perturbationnelle), 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 [26]. 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 inclut trois paramètres et est basée sur les fonctionnelles GGA d'échange et de corrélation de Becke (B) et Lee, Yang et Parr (LYP) [19], suivant l'expression :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad \text{(I-47)}$$

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 [27]. 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 obtenues à partir de la théorie perturbative MØLLER-PLESSET à l'ordre deux [28], 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 $E_{xc}(\rho)$.

4. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

Ces dernières années, la TD-DFT a atteint un certain niveau de validité, grâce aux efforts déployés pour traduire en toute fiabilité les théorèmes de KS en fonction du temps, même si certains problèmes formels subsistent dans son domaine d'application : la DFT (indépendante du temps) a été conçue pour étudier le comportement de l'état fondamental de la structure électronique. Ainsi, la TD-DFT est de plus en plus utilisée en chimie computationnelle car elle fournit, en général, de bonnes estimations de nombreuses propriétés différentes dépendant du temps (énergie d'excitation,

polarisabilité et propriétés optiques). Bien sûr, sa précision dépend de la complexité des processus étudiés, et de l'approximation fonctionnelle de la densité utilisée.

La méthode de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT est basée sur le théorème de Runge-Gross [29] et sa généralisation aux systèmes moléculaires par van Leeuwen [30]. Le théorème de Runge-Gross représente la version dépendante du temps du premier théorème d'Hohenberg et Kohn. Il constitue la base des équations de KS dépendantes du temps. Par analogie avec la version indépendante du temps, on suppose qu'il existe un système référence dépendant du temps sans interaction avec un potentiel extérieur $V_{ext}(r,t)$ dont la densité électronique $\rho_{ext}(r,t)$ est égale à la densité exacte du système réel avec interaction $\rho(r,t)$.

$$\rho(r,t) = \rho_{ext}(r,t) = \sum_{i}^{N} |\phi(r,t)|^2 \tag{I-48}$$

Si le potentiel extérieur existe, on peut déduire les équations de Kohn et Sham dépendantes du temps.

$$V_{eff}[\rho(r,t)] = V_{ext}(r,t) + V_{xc}[\rho(r,t)] + \int \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} dr' \tag{I-49}$$

Le potentiel V_{eff} comprend le potentiel externe agissant sur les particules, le potentiel de Coulomb entre les électrons et le potentiel d'échange-corrélation. Il suffit ensuite de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps,

$$[T_s + V_{eff}]\Psi_i(r,t) = F_{KS}\Psi_i(r,t) = i\frac{\partial \Psi_i(r,t)}{\partial t} \tag{I-50}$$

L'objectif est de déterminer la variation de la densité électronique lorsqu'on varie le potentiel externe, la variation de la densité ainsi obtenue est la réponse du système. Dans cette théorie (TDDFT) on développe la densité sous forme de séries de Taylor. Plusieurs propriétés comme la polarisabilité et l'énergie d'excitation, nécessitent uniquement le développement au premier ordre. Celle-ci dépend alors de la fonction χ qui représente la réponse linéaire. Après la transformation de Fourier nous pouvons réécrire les équations dépendantes du temps en équations dépendantes de la fréquence comme suit :

$$\delta\rho_1(r_1,\omega) = \int X(r,r_2,\omega)\delta V_{ext}(r_2,\omega)dr_2 \tag{I-51}$$

Kohn et Sham écrivent les équations dépendantes du temps, en substituant la fonction exacte de la réponse linéaire par une fonction d'un système sans interactions qu'on appelle «système de Kohn et

Sham non interagissant». Le potentiel V_{ext} est remplacé par un potentiel effectif de Kohn et Sham tel que :

$$X_s(r, r_2, \omega) = \sum_{k}^{occ} \sum_{m}^{virt} n_i \phi_k(r) \phi_m(r) \phi_k(r_2) \phi_m(r_2) \left(\frac{1}{(\varepsilon_K - \varepsilon_k)} + \frac{1}{(\varepsilon_K - \varepsilon_m) - \omega} \right) \quad \text{(I-52)}$$

En TD-DFT, la réponse d'un système de Kohn-Sham non interagissant (décrit par une fonction monoélectronique) est représenté par :

$$\delta\rho = X_S \delta V_{eff} \quad \text{(I-53)}$$

La variation du potentiel effectif δV_{eff} s'écrit comme la somme de trois termes :

$$\delta V_{eff} = \int \frac{\delta\rho(r_1, \omega)\delta\rho(r_2, \omega)}{|r_1 - r_1|} dr_1\, dr_2 + \delta V_{ext}(r_1, \omega) + \delta V_{XC}(r_1, \omega) \quad \text{(I-54)}$$

Avec

$$\delta V_{XC}(r_1, \omega) = \int f_{xc}(r_1, r_2, \omega)\delta\rho(r_2, \omega) dr_2 \quad \text{(I-55)}$$

f_{xc} est appelé le noyau d'échange-corrélation, qui n'est autre que la dérivé de la fonctionnelle du potentiel d'échange-corrélation dépendant du temps :

$$f_{xc} = \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho \varepsilon_{xc}[\rho])_{\rho=\rho_0} \quad \text{(I-56)}$$

5. Les Bases d'orbitales atomiques

Une orbitale atomique s'exprime comme combinaison linéaire d'un ensemble des fonctions de base (χ_p) :

$$\varphi = \sum_{p} c_p \chi_p \quad \text{(I-57)}$$

Deux types de fonctions atomiques sont couramment utilisés :

- La fonction de type Slater ou STO [30],
- La fonction de type Gaussienne ou GTO [31].

Les fonctions de type Slater s'écrivent en coordonnées sphériques sous la forme :

$$\chi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = Nr^{n-1}e^{-\xi r}Y_{lm}(\theta,\varphi) \quad \text{(I-58)}$$

N étant le facteur de normalisation, n, l et m sont les nombres quantiques, ξ est l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale, $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction d'onde.

Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec *r* de type exponentiel, les fonctions de type Slater présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO.

Le second type de bases, sont les fonctions Gaussiennes (GTO) proposées par Boys [32] et s'écrivent sous forme :

$$g_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}Y_{lm}(\theta,\varphi) \quad \text{(I-59)}$$

Dans cette équation, α est une constante déterminant la taille de la fonction. La somme (n + l + m) définie le type de l'orbitale atomique.

Les fonctions Gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab-initio. Cela peut être justifié par le fait que le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C. Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

Les orbitales atomiques de Slater sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne.

5.1. Bases minimales

STO-nG : Base minimale dans laquelle les orbitales de cœur et de valence sont représentées par le même nombre n de primitives contractées.

Exemples STO-3G, On utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

Cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r\rightarrow\infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r\rightarrow0$), est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées. Ces dernières diffèrent par le nombre des fonctions contractées et les coefficients de contraction

5.2. Bases étendues

Dans la pratique, on utilise des bases étendues faisant intervenir un nombre de fonctions plusieurs fois plus grand qu'en base minimale. Si pour un atome donné on veut représenter les orbitales s, p, d, …

par n1, n2, n3, … fonctions (on notera cette base (n1s, n2p, n3d …)) cela revient à choisir n1, n2, n3, … exposants de gaussiennes différents. Avec des bases étendues, il est possible de se rapprocher relativement facilement de la limite HF dans des calculs SCF faits sur des atomes ou des molécules diatomiques à peu d'électrons, mais lorsqu'il s'agit de molécules de taille plus importante, on se heurte à plusieurs problèmes dont :

- Augmentation du temps de calcul qui est proportionnel au nombre m^4, qui représente le nombre d'intégrales électroniques à calculer ; m étant le nombre des fonctions introduites pour les différents atomes.
- Augmentation du nombre d'intégrales et de coefficients nécessitant une grande capacité de stockage sur les ordinateurs.

5.3. Bases contractées

Les bases de gaussiennes contractées permettent de réduire le nombre de paramètres, ce qui facilite le calcul puisqu'on se place dans un espace de dimension plus petite. Si pour un atome donné, chaque OA est représentée par n fonctions gaussiennes contractées

- La base double- ξ, ou DZ (double zêta), lorsqu'il s'agit de deux contractions
- La base triple- ξ, ou TZ (trible zêta), lorsqu'il s'agit de trois contractions

Les bases introduites par Pople [33], sont caractérisées par les symboles :

- n-ijG pour les bases double zêta.
- n-ijkG pour les bases triple zêta.

n étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que **i**, **j** et **k** sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence.

5.3.1. Fonctions de polarisation

Les fonctions de polarisation sont des fonctions ayant un nombre quantique orbita ℓ**+1** plus élevé que celui de l'orbitale de valence la plus externe (**ℓ**),

Ces fonctions permettent de mieux décrire les parties d'espace des orbitales voisinant la valence. Elles ont pour rôle de diriger les orbitales d'un atome dans les bonnes directions de liaisons. Elles sont nécessaires pour bien décrire les structures géométriques des molécules et toutes autres propriétés qui s'y attachent (moment dipolaire, fréquence de vibration, …) et sont également nécessaires pour traiter correctement la corrélation électronique.

Dans la classe des bases split-valence de Pople, les fonctions de polarisation sont indiquées par des astérisques « * » :

6-31G* : base 6-31G augmentée d'une fonction de polarisation d sur les atomes lourd (Z>2)

6-31G** : base 6-31G augmentée de deux fonctions de polarisation : l'un de type d (ou f) sur les atomes lourds (premier*), l'autre de type p sur les atomes H ou He (second*).

5.3.2. Fonctions diffuses

Les fonctions diffuses sont des fonctions ayant un nombre quantique principal (n+1) plus élevé que celui de la couche de valence (n).

Ces bases sont indiquées par des signes plus « + »

Les fonctions diffuses, qui permettent de mieux décrire les parties d'espace des orbitales éloignées des noyaux, sont nécessaires pour l'étude :

- ✓ Des liaisons faibles, liaison hydrogène et liaison van der waals (interaction à longue portée) ;
- ✓ Des espèces anioniques et états excités (densité de charge étendue) ;
- ✓ Des propriétés liées aux charges comme le moment dipolaire et la polarisabilité (densité de charge étendue).

6. Description du solvant

Expérimentalement, le solvant joue un rôle très important dans le déroulement des réactions et des synthèses des composés dans la chimie organique. De ce fait, il est nécessaire de bien traiter ces composés par le calcul théorique, donc il paraît important d'utiliser une méthode permettant d'introduire les effets du solvant dans les calculs DFT et TD-DFT. Les interactions d'un soluté avec le solvant ont une grande influence sur la géométrie, l'énergie, la réactivité et encore la stabilité des espèces chimiques. A partir de l'équation de Poisson, et sous certaines conditions aux limites, plusieurs modèles ont été par la suite proposés. On note que le rôle de solvatation dans la réactivité des réactions chimiques a pris un grand intérêt depuis les travaux de recherche de Rivail et coll. en 1973[33]. Il existe deux approches de solvatation implémentées dans les programmes de calculs théoriques qui sont :

1) Le modèle explicite qui traite le solvant de façon explicite c'est-à-dire on ajoute des molécules de solvant au système étudié et on calcule l'énergie du super-système ainsi formé. L'avantage d'une telle méthode est de tenir compte des interactions spécifiques entre soluté et solvant, telle que les interactions hydrogènes…

Cependant, cette méthode nécessite beaucoup du temps à cause de multiples conformations pour que les molécules puissent s'adopter autour du soluté.

2) La deuxième approche consiste à traiter le solvant d'une manière implicite. Dans ce cas, le soluté, traité de manière quantique, est placé dans une cavité entourée du solvant considéré comme un continuum diélectrique. On parle alors de la méthode PCM (Polarisable Continuum Model) qui tient compte d'une polarisation auto-cohérente entre le soluté et le solvant ainsi que d'une cavité de forme plus réaliste : la cavité du soluté est définie à partir de la sphère de Van Der Waals centrée sur chaque atome. La surface de la cavité construite alors par un grand nombre de petits éléments de surface appelés « tesserae ». Le choix du modèle implicite permet de réduire efficacement les temps de calcul, c'est pourquoi nous avons utilisé cette approche dans nos travaux, avec le modèle PCM dans sa formulation IEF-PCM (Integral Equation Formalism like Polarized Continuum Method) où la méthode du continuum polarisé implantée dans le programme Gaussian09 [34]. Dans cette extension (IEF-PCM), l'effet de polarisation du continuum est représenté d'une manière numérique.

7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu qu'au cours des années de développement de la chimie quantique, deux méthodes se sont développées : l'une consiste à aborder les problèmes en décrivant les systèmes par une fonction d'onde, l'autre par leur densité électronique. Grâce au développement de fonctionnelles adaptées, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a connu un grand succès. La facilité de mise en œuvre (il suffit de connaître la géométrie de la molécule et de choisir la fonctionnelle appropriée), la rapidité des calculs et la précision des résultats en fait aujourd'hui la méthode DFT la plus couramment utilisée pour étudier la structure électronique. Le succès de ces calculs attire aujourd'hui l'attention des expérimentateurs, qui collaborent de plus en plus avec les théoriciens : une forte progression des travaux collaboratifs a été remarquée dans la bibliographie ces dernières années.

Références

[1] i) E. Schrödinger, Ann. Phys, 79 (1926) 361.

ii) E. Schrödinger, Ann. Phys, 79 (1926) 489.

[2] M. Born, J. Oppenheimer, Ann. Phys, 84 (1927) 361.

[3] i) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, 24 (1928) 89.

ii) D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc, 24 (1928) 426.

[4] i) V. Z. Fock, Z. Phys, 61 (1930) 126.

ii) V. Fock, Z. Phys. 62 (1930) 795.

iii) J. C. Slater, Phys. Rev, 48 (1930) 35.

iv) J. C. Slater, Adv. Quantum Chem, 6 (1972) 1.

[5] P.-O. Löwdin, Advan. Chem. Phys, 2 (1959) 207.

[6] i) S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A, 201 (1950) 125.

ii) J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, Int. J. Quant. Chem. Symp, 10 (1976) 1.

[7] i) A. Sinanoglu, K. A. Brueckner, Three Approches to Electron Correlation in Atoms; New Haven, Connectcut: Yale-University Press, 1970.

ii) A. Szabo, N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory; Macmillan: New-York, 1982.

[8] C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev, 46 (1934) 61.

[9] i) F. Coester, H. Kummel, Nucl. Phys, 17 (1960) 477.

ii) J. Cizek, J. Chem. Phys, 45 (1966) 4256.

iii) J. Cizek, J. Paldus, Phys. Scripta, 21 (1980) 251.

iv) G. D. Purvis, R. J. Barlett, J. Chem. Phys, 68 (1978) 2114.

[10] H. Chermette, J. of Comp. Chem. 20 (1999) 129.

[11] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.

[12] H. Chermette, Actualité Chimique 7 (1996) 10.

[13] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 38 (1986) 7406.

[14] J. P. Pedrew and Y. Wang, Phys. Rev. B33 (1986) 8800.

[15] J. P. Pedrew. In "Electronic Structure of Solids", eds. P. Ziesche and H. Eschrig, Academic Veralg, Berlin (1991).

[16] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.

[17] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.

[18] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.

[19] A.D. Becke, J.Chem. Phys. 98 (1993) 1372; 5648.

[20] R.G. Parr and W.T. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford University Press, New York (1989).

[21] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, *J. Chem. Theory Comput.* 2009, *5,* 902.

[22] R.G. Parr and W.T. Yang. Oxford University Press, New- York (1989).

[23] A.D. Becke. J. Chem. Phys. 98 (1993) 1372.

[24] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Physical Review Letters, 77 (1996) 3865.

[25] i) C. Adamo and V. Barone. Journal of Chemical Physics, 110 (1999) 6158;
ii) C. Adamo and V. Barone. Chemical Physics Letters, 274 (1997) 274

[26] C. Adamo and V. Barone. Journal of Chemical Physics, 110 (1999) 6158.

[27] L.A. Curtis, K. Raghavachari, P.C. Redfern and J.A. Pople, J. Chem. Phys. 106 (1997) 1063.

[28] C. Møller and M. S. Plesset. Physical Revue, 46 (1934) 618.

[29] E. Runge and E.K.U. Gross. Physical Review Letters, 52 (1984) 997.

[30] Becke. A. D., Phys. Rev. A., 38 (1988) 3098.

[31] Pople. J. A, Ditchfield. R, Hehre. W. J., J. Chem. Phys., 54, (1971), 724.

[32] Boys. S. F, Roy. Proc. Soc. A, 200 (1950) 542.

[33] J.L. Rivail, D. Rinaldi, V. Dillet. Mol. Phys. 89 (1996) 1521.

[34] 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: Étude par la DFT et TD-DFT de l'influence des différents espaceurs sur les propriétés photovoltaïques des colorants à base de coumarine de type D-π-A.

1. Introduction

L'efficacité de la conversion des photons solaires en électricité est l'un des défis scientifiques et technologiques les plus importants de ce siècle, afin d'apporter une contribution importante à la fourniture de cette énergie sans carbone et pour que son prix soit compétitif avec celui des combustibles fossiles et de l'énergie nucléaire, ainsi qu'avec celui des autres énergies renouvelables [1]. À cet égard, pour réduire le coût de l'énergie solaire, des percées sont encore nécessaires dans les sciences fondamentales et appliquées.

Parmi ces énergies renouvelables, une grande attention a été accordée aux cellules solaires sensibilisées par colorants, ces dispositifs photovoltaïques sont prometteurs, respectueux de l'environnement et caractérisés par un processus de fabrication simple et un poids inférieur à celui des cellules photovoltaïques traditionnelles à base de silicium [2-3]. Plusieurs tentatives ont été faites pour développer des cellules photoélectrochimiques sensibilisées par colorants comme alternative aux dispositifs photovoltaïques conventionnels de première génération. En 1991, O'Regan et Grätzel ont développé leur concept de cellules solaires sensibilisées par colorant à base de TiO_2 simples et économiques à produire tout en étant flexibles, en raison de son faible coût de fabrication, son rendement théorique de conversion de puissance (PCE) raisonnable et de sa facilité de purification [4-5]. Le colorant à base de ruthénium est le photosensibilisateur à transfert de charge le plus efficace appliqué pour les cellules de Grätzel, a conduit à des efficacités de conversion d'énergie allant jusqu'à 12% dans une solution d'électrolytes iodure/triiodure (I^-/I_3^-) [6-7]. Depuis lors, un très grand nombre d'études ont été menées pour développer les composants de ces cellules et leurs configurations. Ces colorants organiques sont très prometteurs pour une utilisation dans les cellules solaires à colorant (DSSC) en raison de leur coefficient d'extinction molaire et d'une conception polyvalente permettant de fournir un large panel de structures moléculaires accessibles [8-9]. Récemment, des études scientifiques ont été réalisées pour obtenir un PCE allant jusqu'à 13,6 % en utilisant des sensibilisateurs par colorants organiques de type triazatruxène [10].

Les cellules photovoltaïques sont généralement composées d'un semi-conducteur conçu de telle sorte que les nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) sont recouvertes d'un colorant photosensibile et entourées d'électrolyte redox (I^-/I_3^-), capable de capter la lumière dans le domaine visible [11-12]. Ainsi, la lumière entrante provoque l'excitation des électrons du colorant conduisant à l'injection des électrons dans la bande de conduction de l'oxyde métallique, puis le colorant capte les électrons du couple redox en solution électrolytique pour compléter le circuit [13].

Les colorants organiques étudiés sont simulés avec des structures donneur-π-accepteur (D-π-A) dont le transfert de charge intramoléculaire du donneur vers l'accepteur génère la photoexcitation, entrainant le déplacement des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur via le groupe accepteur [14]. Différents colorants organiques sans métal ont été développés, tels que l'indoline [15-16], la triarylamine (TPA)

[17-19], le carbazole [20] et la coumarine [21-23]. Les composés de triarylamine sont des donneurs d'électrons couramment utilisés et possèdent de nombreuses propriétés favorables telles que l'oxydation facile du centre d'azote [24]. La coumarine a été exploitée très tôt comme donneur d'électrons pour les sensibilisateurs, étant caractérisée par un bon spectre d'absorption, une injection rapide d'électrons et un niveau d'énergie correspondant au TiO_2 [25]. Les dérivés de la coumarine sont également utilisés comme matériaux fluorescents organiques importants, en raison de leur fluorescence suffisante dans le domaine de l'UV visible, de leur excellente solubilité et de leur rendement quantique de fluorescence élevé. En outre, les colorants à base de coumarine, grâce à leur bonne photoconversion dans la région UV visible et leur excellente stabilité sous la lumière solaire pourront améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques [26].

Dans ce travail, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode dépendante du temps (TD-DFT) pour étudier les performances des deux donneurs à base de coumarine : la difluorénylaminocoumarine (DFAC) et la diphénylaminocoumarine (DPAC), synthétisées respectivement par Han et al. [27] et Zhong et al. [28], et aussi l'influence des espaceurs en remplaçant le thiophène dans les molécules de références R1 et R2 par le Benzothiadiazole (BTD), le Diketopyrrolopyrrole (DPP) et la Quinoxaline (QX) qui ont la capacité de transporter des porteurs de charge avec une grande stabilité et d'excellentes propriétés électroniques [24]. Ces trois espaceurs ont été introduits afin d'évaluer leur influence sur les propriétés électroniques, optiques et photovoltaïques des composés étudiés. Les six molécules conçus, DFi (i=1-3) et DPi (i=1-3) à partir des composés de référence R1 et R2, ont une structure de type D-π-A sont présentés dans la figure III 1.

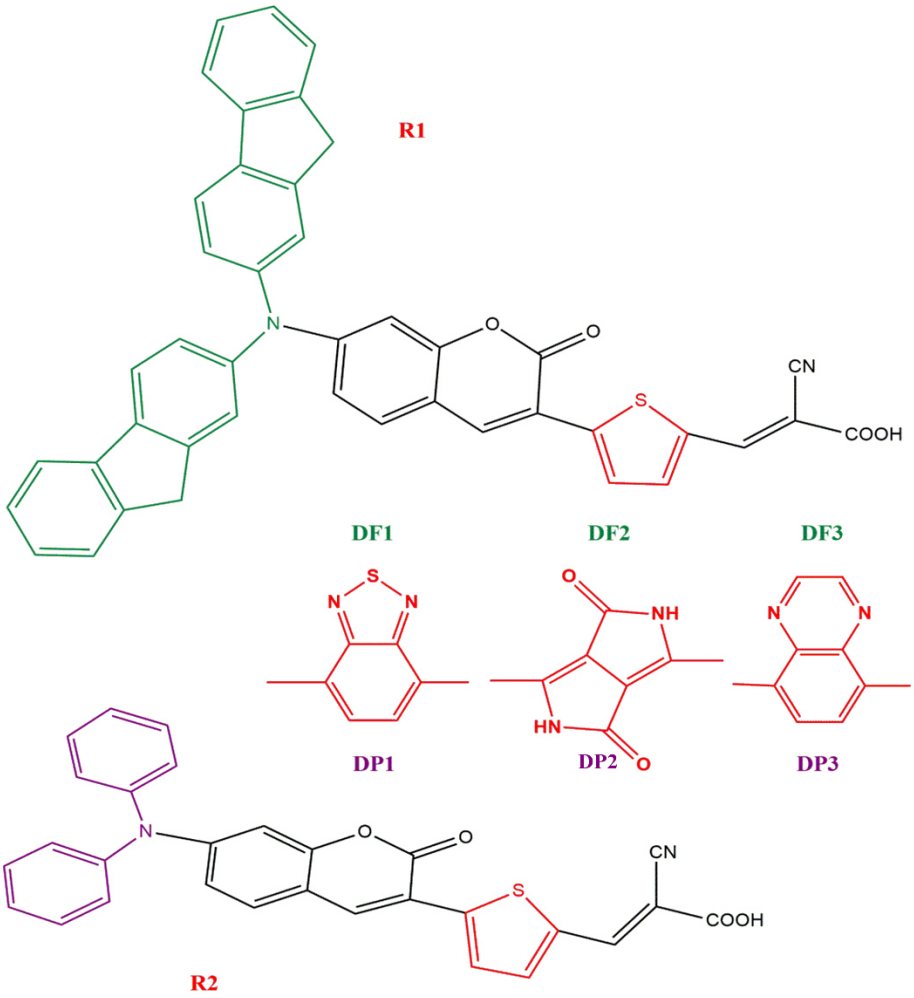


Figure I-19: Structure chimique des colorants étudiés.

2. Méthodologie

2.1. Contexte théorique

Pour estimer la performance du DSSC, il est nécessaire d'examiner certains paramètres tels que le rendement de conversion de l'énergie (η) la densité de courant de court-circuit (J_{SC}), la tension de court-circuit ouvert (V_{OC}) le facteur de forme (FF) et l'efficacité photons incidents/courant (P_{inc}).

Le rendement de la conversion de puissance est calculé à l'aide de l'équation :

$$\eta = \frac{Jsc\, Voc\, FF}{P_{inc}} \qquad (1)$$

Où FF est le facteur de forme et P_{inc} est l'efficacité du photon incident par rapport au courant.

La tension de court-circuit ouvert est exprimée par l'équation suivante :

$$V_{OC} = E_{LUMO} - E_{CB} \qquad (2)$$

La densité de courant de court-circuit J_{SC} du DSSC est déterminée par l'équation suivante :

$$J_{SC} = \int_{\lambda} LHE(\lambda)\phi_{inject}\,\eta_{collect}\,d\lambda \qquad (3)$$

où LHE est l'efficacité de collecte de la lumière, ϕ_{inject} est l'efficacité d'injection des électrons, et $\eta_{collect}$ est l'efficacité de la collecte des charges [29].

$$LHE = 1 - 10^{-f} \qquad (4)$$

où *f* est la force d'oscillation des molécules associée à l'énergie d'absorptionE_{00}.

La valeur de l'énergie libre d'injection électronique ΔG^{inject} peut être calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G^{\text{inject}} = E^{dye*} - E_{CB} \qquad (5)$$

Alors que E^{dye*} représente l'énergie du potentiel d'oxydation du colorant à l'état excité et E_{CB} est le potentiel de réduction de la bande de conduction ($E_{CB} = -4.0$ eV) du TiO_2 [30-33], dont l'expression de l'équation E^{dye*} est :

$$E^{dye*} = E^{dye} - E_{00} \qquad (6)$$

Où E^{dye} est l'énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état fondamental et E_{00} est l'énergie correspondant à l'absorption maximale (λ_{max}).

De plus, comme indiqué dans l'équation (3), l'énergie totale de réorganisation (λ_{total}) qui contient l'énergie de réorganisation des trous et des électrons pourrait améliorer le J_{sc}. En effet, la petite valeur de λ_{total} contribue à un taux de transport de charge élevé [34].

Nous avons calculé l'énergie de réorganisation des trous et l'électron (λ_h et λ_e) en utilisant l'équation suivante :

$$\lambda_{total} = \left[E_0^{\pm} - E_{\pm}^{\pm}\right] + \left[E_{\pm}^{0} - E_0\right] \qquad (7)$$

où E_0 est l'énergie de la molécule neutre à l'état fondamental, $E_0^{\pm}$ est l'énergie du cation ou de l'anion calculée avec la structure optimisée de la molécule neutre, $E_{\pm}^{\pm}$ est l'énergie du cation ou de l'anion calculée avec la structure optimisée du cation ou de l'anion, et le $E_{\pm}^{0}$ est l'énergie de la molécule neutre calculée à l'état cationique ou anionique.

2.2. Méthode de calcul

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT a été utilisée avec la fonctionnelle B3LYP (Becke three parameter Lee-Yang-Parr) [35-36] et la base de Pople à double polarisation 6-31G (d,p) pour optimiser les géométries à l'état fondamental, pour calculer les énergies de HOMO, LUMO et la bande interdite de tous les composés étudiés et également pour calculer les énergies de réorganisation totales (λ_{total}). En effet, cette méthode montre une fiabilité des résultats obtenus notamment pour les systèmes de type D-π-A [37]. De plus, nous avons remarqué que la structure optimisée de chaque colorant a été confirmée comme étant au minimum (pas de fréquences imaginaires) sur la surface de l'énergie

potentielle. De plus, des études antérieures ont révélé que de nombreuses fonctionnelles sont capables de produire des résultats dans la prédiction des spectres d'absorption des molécules organiques [38-39]. Cependant, la tâche difficile est de trouver une fonctionnelle appropriée pour une classe particulière de molécules organiques, qui peut donner des résultats raisonnablement bons en comparaison avec les résultats expérimentaux. Par conséquent, différentes fonctionnelles CAM-B3LYP [40], ωB97XD [41], PBEPBE [42] et P3PW91 [43] ont été utilisées pour le calcul des spectres d'absorption des molécules R1 et R2. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III-1, il est clair que la fonctionnelle CAM-B3LYP donne la meilleure valeur de λ_{max} par rapport aux valeurs expérimentales. Par conséquent, la fonctionnelle CAM-B3LYP est utilisée en conjugaison avec l'ensemble de base 6-31+G (d,p) pour les calculs TD-DFT dans le présent travail. Les calculs TD-DFT/CAM-B3LYP avec l'ensemble de base 6-31G+ (d,p) dans le solvant chloroforme sur les géométries entièrement optimisées par DFT en combinant le modèle de continuum polarisable du formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM) [44-46]. Tous les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09 supporté par l'interface Gauss View 5.1.8 [47].

Tableau I-1: la longueur d'onde d'absorption (λmax) des colorants R1 et R2 calculée par differentes fonctionnelles en presence du solvant chloroforme et la longueur d'onde experimentale de R. et R2.

Fonctionnelle	Colorant			
	R1		R2	
	6-31G(d,p)	6-31+ G (d,p)	6-31G(d,p)	6-31+ G (d,p)
CAM-B3LYB	591,29	473,81	452,89	462,11
ωB97XD	449,99	457,92	442,38	449,75
PBEPBE	763,89	789,21	676,40	694,10
P3PW91	589,62	603,60	546,24	556,76
Experimental (nm)	515 [27]	515 [27]	489 [28]	489 [28]

3. Résultats et discussion

3.1. Choix de l'espaceur π

L'espaceur π est un paramètre crucial dans la structure D-π-A pour avoir une performance intéressante des colorants organiques dans le dispositif DSSC. Pour cette raison, des molécules ont été conçus sur R1 et R2 respectivement en introduisant divers π-espaceurs afin d'étudier l'effet des unités espaceur π sur les colorants étudiées DFi (i=1-3) et DPi (i=1-3). Ainsi, les nouvelles structures conçues sont théoriquement possibles et peuvent être efficaces pour l'application en DSSCs. Les colorants étudiés DF_i (i=1-3) et DP_i (i=1-3) sont obtenus en remplaçant le thiophène par le benzothiadiazole, le dicétopyrrolopyrrole et le quinoxaline comme le montre la figure III-1. D'autre part, nous avons choisi le benzothiadiazole, dicétopyrrolopyrrole et quinoxaline comme espaceur pour plusieurs avantages, tels que la bonne stabilité lumineuse et thermique, la

capacité d'augmenter l'efficacité du transfert de charge intramoléculaire (TCI), diminuer considérablement le gap énergétique et sert également à améliorer l'intensité de l'absorption [48-51],

3.2. Les structures optimisées des colorants.

Les géométries des huit composés étudiés ont été optimisées par DFT/B3LYP/6-31G (d, p). En outre, certains paramètres géométriques sont pertinents, tant dans l'état fondamental (S_0) que dans les états excités (S_1) (figure III -3), tels que les longueurs de liaison et les angles dièdres de ces colorants, sont répertoriés dans le tableau III-2.

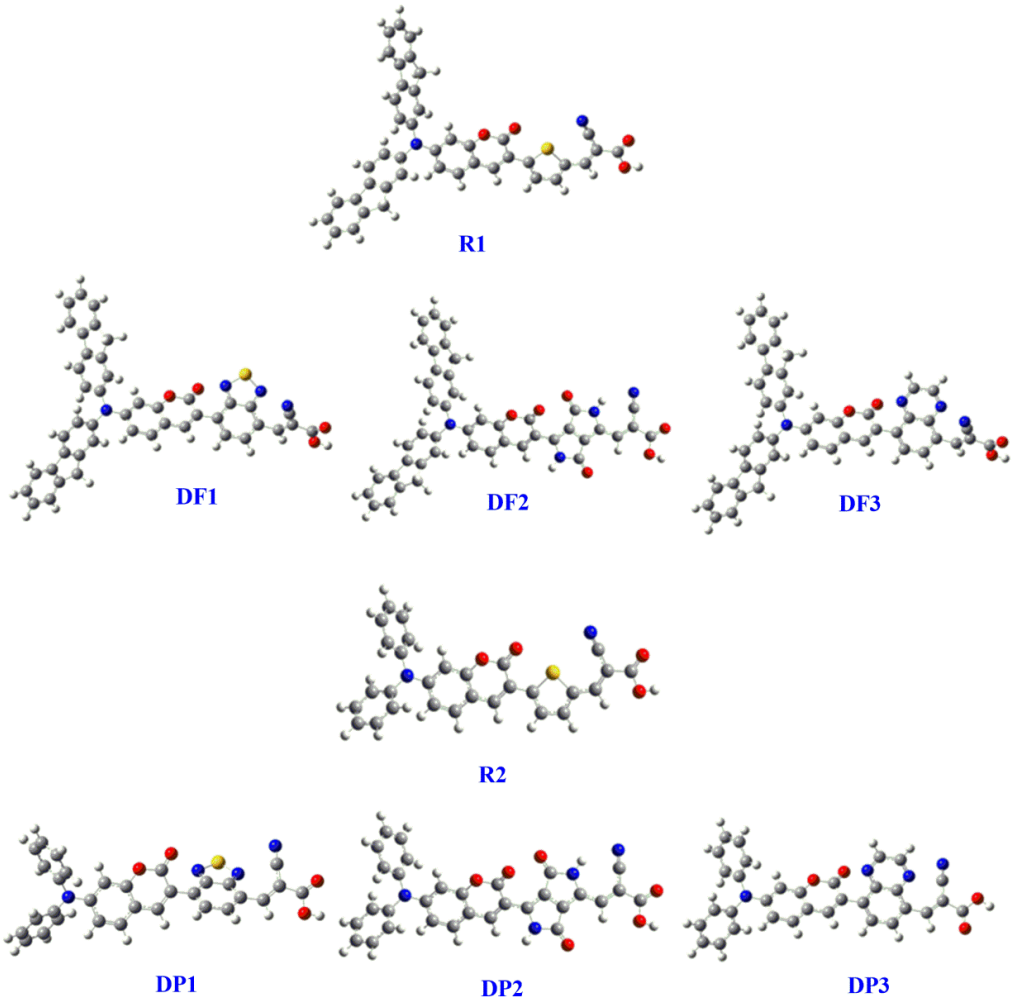


Figure I-20 : Structures optimisées de tous les composés étudiés obtenues par B3LYP/6-31G (d,p)

D'après les résultats obtenus (Tableau III-2), les valeurs de l'angle dièdre (Φ_1) entre le groupement donneur et l'espaceur π sont -178,23°, -123,12°, -148,96°, -120,69°, -178,64°, 127,34°, -148,82° et -122,72° respectivement pour R1, DF1, DF2, DF3, R2, DP1, DP2 et DP3. Les structures non planes observées pour tous les colorants sauf R1 et R2 sont probablement attribuées aux effets stériques entre les unités donneur et l'espaceur π ce qui contribueraient à la suppression de l'agrégation du colorant et à la recombinaison de la charge.

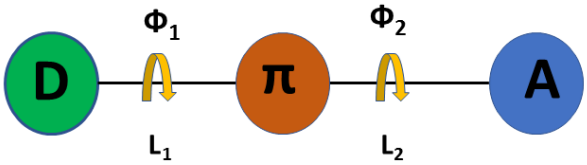


Figure I-21 : Longueurs de liaison (L_1 - L_2) et angles dièdres (Φ_1 - Φ_2) des colorants de structure D-π-A**.**

Tableau I-2: Paramètres géométriques calculés pour les composés étudiés dans leurs états fondamentaux (S_0) et leurs premiers états excités (S_1), longueurs de liaison en (Å) et angles dièdres en degrés (°).

	S_0				S_1			
Colorant	L_1	L_2	Φ_1	Φ_2	L_1	L_2	Φ_1	Φ_2
R1	1,456	1,426	-178,23	-179,99	1,428	1,406	179,36	179,87
DF1	1,476	1,456	-123,12	-145,00	1,470	1,422	-126,20	-159,18
DF2	1,445	1,427	-148,96	-179,75	1,437	1,400	-152,53	-179,11
DF3	1,480	1,461	-120,69	-141,54	1,455	1,429	-163,56	-157,66
R2	1,457	1,427	-178,64	-179,71	1,428	1,403	-179,62	-179,81
DP1	1,475	1,453	127,34	-149,67	1,469	1,423	129,53	-161,07
DP2	1,445	1,427	-148,82	-179,84	1,437	1,402	-153,00	-179,16
DP3	1,479	1,456	-122,72	147,31	1,455	1,426	-163,42	-159,81

Les angles dièdres (Φ_1) des molécules à l'état excité présentent une déviation d'environ 0,74°, 53,8°, 27,47°, 16,44° pour R1 et DFi (i=1-3) et 0,38°, 50,47°, 27,00°, 16,58° pour R2 et DPi (i=1-3) respectivement. Les molécules R1 et R2 ont montré une bonne planéité tandis que les DFi (i=1-3) et DPi (i=1-3) ont montré une grande déviation par rapport aux R1 et R2 respectivement, ces déviations peuvent être attribuées à des effets stériques et à la forme étoile du fragment donneurs, ce qui permettrait d'éviter d'une façon efficace le processus d'agrégation intermoléculaire. Par conséquent, l'introduction de BTD, DPP et QX ont eu un impact mineur sur la planéité entre les donneurs et les unités de l'espaceur π de tous les colorants, ce qui contribuera à supprimer l'agrégation et la recombinaison des charges des colorants. Φ_2 change de 0,13°, 14,18°, 0,64°, 16,12° pour R1 et DF_i (i=1-3) et de 0,19°, 11,4°, 0,68°, 12,50° pour R2 et DP_i (i=1-3) dans l'état excité (S_1) par rapport à l'état fondamental (S_0). Nous remarquons que Φ_2 montre une petite déviation surtout pour DF2, DF3, DP2 et DP3 par rapport à R1 et R2 respectivement en raison de l'introduction du groupement Diketopyrrolopyrrole et Quinoxaline qui améliore légèrement la planéité entre l'espaceur et l'accepteur, Cela facilite le transfert de charge lors de la transition des électrons excités de l'unité donneur vers le groupe accepteur.

Il est intéressant de noter qu'une longueur de liaison courte favorise le transfert de charge intramoléculaire (TCI) dans la structure D-π-A. En effet, la liaison simple C-C tend à se transformer en

double liaison C=C. Cette transformation facilite le transfert d'électrons entre le groupement donneur et l'espaceur π, ainsi qu'entre l'espaceur π et l'accepteur [52]. D'après les résultats obtenus dans tableau III-2, la longueur de liaison (L_1) de tous les composés étudiés à l'état fondamental (S_0) et à l'état excité (S_1) varie de 1,456 à 1,480 Å pour R1 et DFi (i=1-3) et de 1,428 à 1,470 Å pour R2 et DPi (i=1-3). De même, la longueur de la liaison (L_2) pour tous les colorants à l'état S_0 et S_1 est comprise entre 1,426 et 1,461 Å pour R1 et DFi (i=1-3) et entre 1,400 et 1,429 Å pour R2 et DPi (i=1-3) respectivement. Par conséquent, ces longueurs de liaison L_1 et L_2 montrent un caractère de double liaison (C=C) de tous les colorants ce qui favorise le transfert des électrons entre le groupement donneur et l'espaceur π d'une part et d'autre part entre l'espaceur π et le groupement accepteur.

3.3. Orbitales moléculaires de frontière (FMO)

Les distributions électroniques des orbitales moléculaires de frontières des huit composés ont été calculées par la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G (d, p), sont illustrées dans la figure III-4. La distribution électronique HOMO des composées DF2 et DP2 est délocalisée sur l'ensemble de la molécule avec une contribution significative du fragment donneur, alors que celle de DF1, DF3, DP1 et DP3 est distribuée principalement sur le groupement donneur et l'espaceur π. D'autre part, La densité électronique LUMO de toutes les molécules est localisée sur l'espaceur π et le groupement accepteur. Les résultats montre que le transfert des électrons du groupement donneur via l'espaceur π vers le groupement accepteur a eu lieu pendant le processus d'excitation de DF1, DF2, DF3, DP1, DP2 et DP3 ce qui suggérant que les électrons des molécules étudiées peuvent être effectivement injectés dans la bande de conduction du TiO_2.

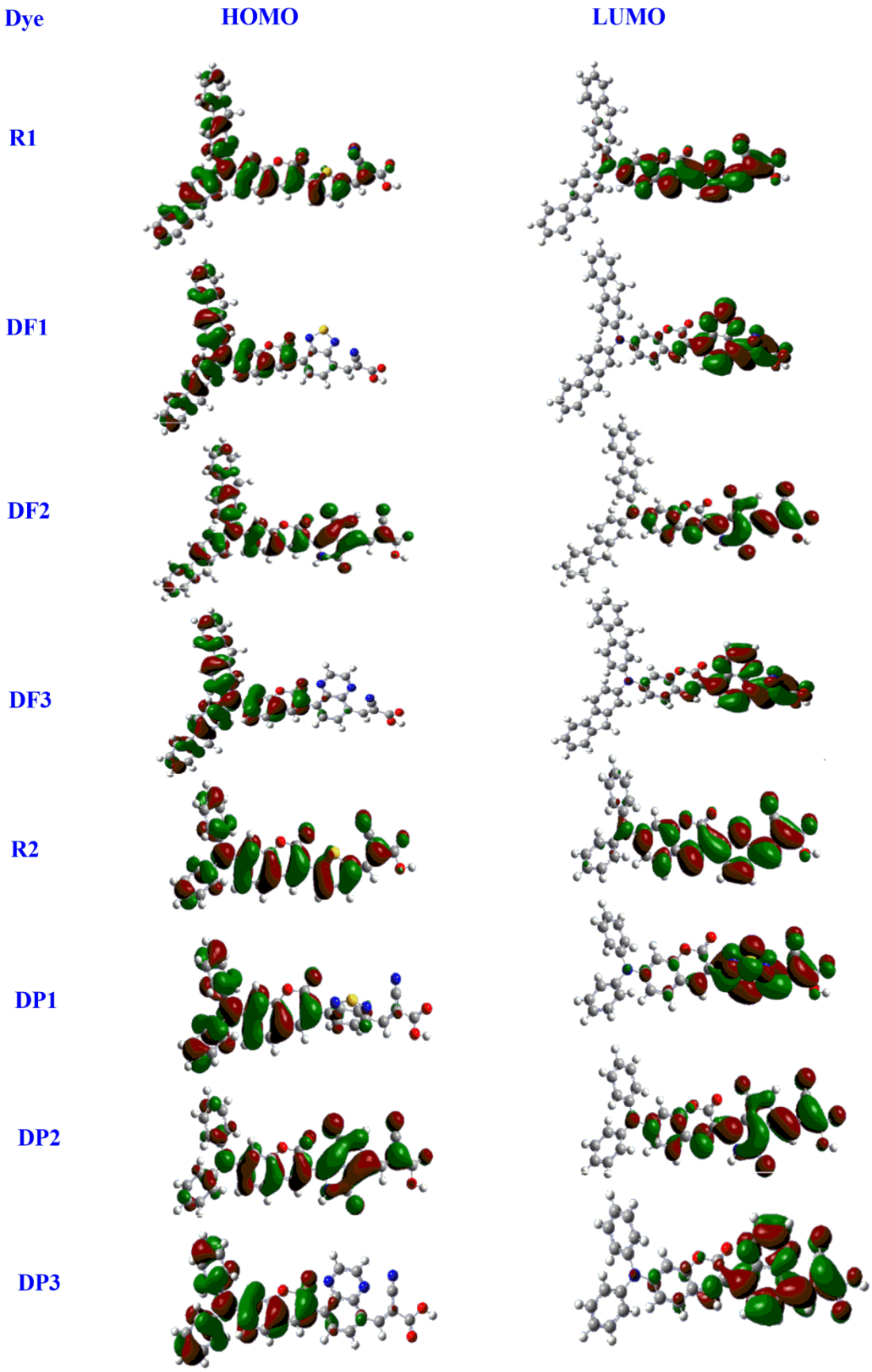


Figure I-22: la densité électronique des orbitales moléculaires frontières HOMOs et LUMOs de tous les colorants étudiées

3.4. Analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO)

L'analyse de l'orbitale naturelle de liaison (NBO) a été réalisée en utilisant le niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p), afin d'étudier la distribution de charge des systèmes moléculaires D-π-A et le caractère de transfert d'électrons. La contribution des orbitales moléculaires HOMO et LUMO des fragments (D), (π) et (A) de toutes les molécules conçues est présentée dans le tableau III-3.Nous notons que la contribution de la densité électronique de la partie D et π dans l'orbitale HOMO de tous les colorants varie respectivement de 61% à 98% et de 2% à 30% respectivement, ce qui signifie que l'unité donneur (D) des colorants conçus fournissent une contribution importante de densité électronique pour l'orbitale HOMO. La contribution dans LUMO tous les est entre 27-64% pour les espaceurs, la contribution des fragments donneurs est entre 7-44% et entre 29-39%, indiquant que la densité d'électrons est plus délocalisée dans la partie espaceurs (DPP, BDT, et QX), en raison de la présence des hétéroatomes dans les groupes attracteurs d'électrons pour l'accepteur. Par conséquent, nous pouvons dire que les espaceurs ont plus d'électrons pour être favorables à l'injection des électrons dans le semi-conducteur TiO_2. Il a été remarqué que les unités DPAC et DFAC (les fragments donneurs d'électrons) qui ont une charge NBO positive pour tous les colorants sont dans l'ordre suivant (DP2> DF2 > DF1> DP1> DF3 > DP3), ceci montre qu'ils sont des unités efficaces de donations d'électrons particulièrement pour (DP2, DF2). De plus, les charges naturelles de BTD, DPP et QX pour DF_i (i=1-3) sont respectivement de 0,027, -0,016 et 0,041 et pour DP_i (i=1-3) de 0,037, -0,012 et 0,047. La charge NBO négative de l'unité DPP est liée à l'électronégativité de l'atome d'oxygène O par rapport aux autres espaceurs, indiquant que le DPP a une grande capacité à attirer les électrons, ainsi joue le rôle de l'accepteur auxiliaire. Tandis que, la charge positive du BDT et celui du QX montrent une légère capacité à attirer les électrons. Inversement, les valeurs négatives de NBO des accepteurs -0,133, -0,098, -0,057, -0,067, -0,054 et -0,062 respectivement prouve qu'ils sont des unités efficaces a attirer les électrons, et particulièrement pour (DF2, DP2), ce qui explique que l'introduction de DPP comme espaceur π peut augmenter la densité des électrons dans l'accepteur. Ceci est important pour améliorer les performances des DSSC.

Tableau I-3: Analyse de l'orbitale naturelle de liaison NBO et contribution des unités (D), (π) et (A) de tous les colorants, calculé au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p)

Colorant	Charge atomique NBO				Contribution à la densité électronique (%)			
	D	π	A	$\Delta q_{(D-A)}$	MO	D	Π	A
R1	0,031	0,109	-0,189	0,220	HOMO	84	10	6
					LUMO	44	27	30
DF1	0,049	0,027	-0,057	0,106	HOMO	98	2	1
					LUMO	7	64	29
DF2	0,116	-0,016	-0,098	0,214	HOMO	61	30	8
					LUMO	21	45	34
DF3	0,015	0,041	-0,054	0,069	HOMO	98	2	0
					LUMO	8	54	39
R2	0,060	0,103	-0,159	0,219	HOMO	72	18	10
					LUMO	44	27	29
DP1	0,024	0,037	-0,067	0,091	HOMO	95	4	1
					LUMO	8	63	29
DP2	0,137	-0,012	-0,133	0,270	HOMO	37	51	12
					LUMO	21	45	34
DP3	0,011	0,047	-0,062	0,073	HOMO	96	3	1
					LUMO	8	55	37

3.5. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)

La densité électronique est considérée comme un paramètre clé pour comprendre à la fois la réactivité des sites électrophiles et nucléophiles et les interactions de la liaison hydrogène [53-54], cette densité est également liée au potentiel électrostatique moléculaire (MEP). Ainsi, pour évaluer la réactivité des attaques des sites nucléophiles et électrophiles pour les colorants étudiés, nous avons simulé le PEM des molécules conçus en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d, p) à partir des structures optimisées. Les régions de la surface MEP sont représentées dans la figure III-5 par différentes couleurs ; la région de couleur rouge correspond à l'attraction du proton par la densité électronique accumulée dans le colorant et convient à l'attaque électrophile, ensuite la couleur bleu correspond à la répulsion du proton (région nucléophile) tandis que la couleur verte représente le potentiel zéro. Comme nous pouvons le constater sur la figure III-5, la région négative (couleur rouge) de tous les colorants est localisée autour de l'atome d'oxygène sur toutes les molécules, ce qui indique que cette zone est appropriée aux attaques électrophiles. La zone positive (couleur bleu) est observée autour des atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote) sur tous les fragments des molécules etudiées, indiquant que cette zone est adéquate pour les attaques nucléophiles. Enfin, il n'y a pas de région correspondant à un potentiel nul.

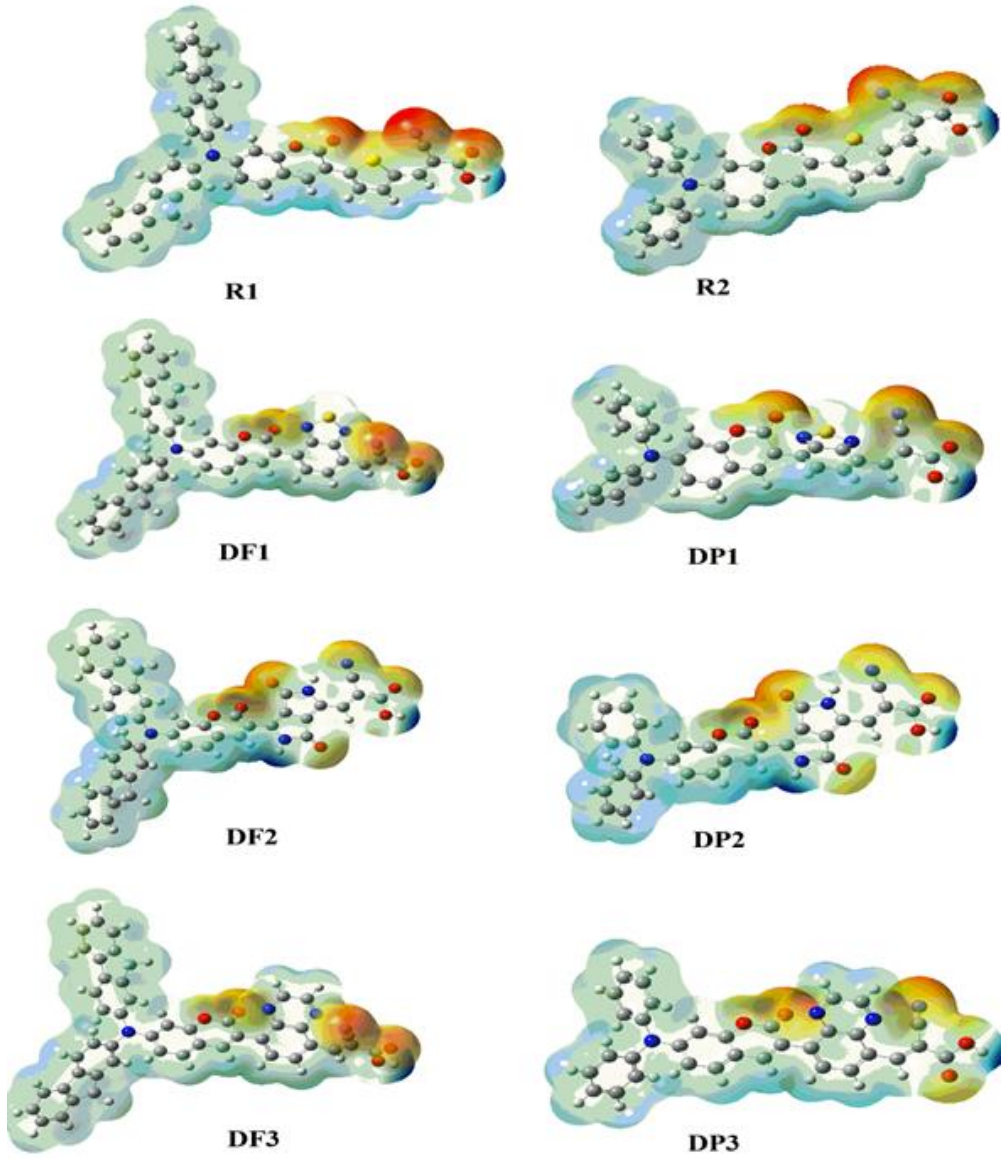


Figure I-23: Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) calculé des colorants étudiés.

3.6. Propriétés électroniques

Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO et le gap énergétique sont des facteurs très importants, car ils peuvent nous informer sur le transfert de charge réel qui se produit entre le donneur et l'accepteur jusqu'à la bande de conduction du semiconducteur TiO_2. A cet égard, pour évaluer la possibilité de transfert d'électrons des colorants étudiés vers la bande de conduction de l'accepteur TiO_2, il est important de noter que le niveau LUMO de tous les colorants est supérieur à celui de la bande de conduction du TiO_2 , ce qui montre qu'un transfert d'électrons aura lieu du colorant vers le semi-conducteur (phénomène d'injection) [55-56]. Les énergies de HOMO, LUMO et le gap énergétique de tous les colorants étudiés ont été calculés par la méthode DFT/B3LYP/ 6-31G (d,p) et sont listés dans le tableau III-4. D'après la figure III-6, nous pouvons remarquer

que les niveaux LUMO de tous les colorants sont au dessus de la bande de conduction du TiO_2 (-4,0 eV) bien que leurs niveaux HOMO soient en dessous de celui de l'électrolyte (I^-/I_3^-) (-4,8 eV). De ce fait, ces colorants peuvent injecter très facilement depuis l'état excité S1 vers la bande de conduction de TiO_2 et régénérer à partir de l'électrolyte. Les valeurs de E_{gap} vont de 1,938 eV à 2,695 eV, ce qui signifie que ces colorants ont la capacité d'être utilisés comme couche active dans les DSSCs, La comparaison des valeurs de E_{gap} des DF_i (i=1-3) et DP_i (i=1-3) montre que les modifications apportées sur l'espaceur π ont un effet significatif sur le gap énergétique. En effet, l'incorporation de DPP réduit considérablement le gap énergétique pour DF2/R1 et DP2/R2 de 0,608 et 0,661 eV respectivement, alors que BTD et QX réduisent moins le gap énergétique pour DF1/R1 et DP1/R2 de 0,284, 0,084 eV et de 0,214, 0,031 eV pour DF3/R1 et DP3/R3 respectivement. Les valeurs obtenus du E_{gap} conduisent à un processus d'injection d'électrons plus favorable de du colorant excitée à la bande de conduction du TiO_2 pour les molécules contenant du DPP. Le DF2 et le DP2 avec leurs petits gaps énergétiques ont été prédits comme étant les sensibilisateurs les plus importants dans cette étude.

Tableau I-4: Valeurs énergétiques en (eV) de l'HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}) et gap (E_{gap})

Colorant	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
R1	-5,234	-2,688	2,546
DF1	-5,207	-2,945	2,262
DF2	-5,360	-3,422	1,938
DF3	-5,147	-2,685	2,462
R2	-5,411	-2,716	2,695
DP1	-5,459	-2,978	2,481
DP2	-5,487	-3,453	2,034
DP3	-5,379	-2,715	2,664
TiO2	-	-4,00	-

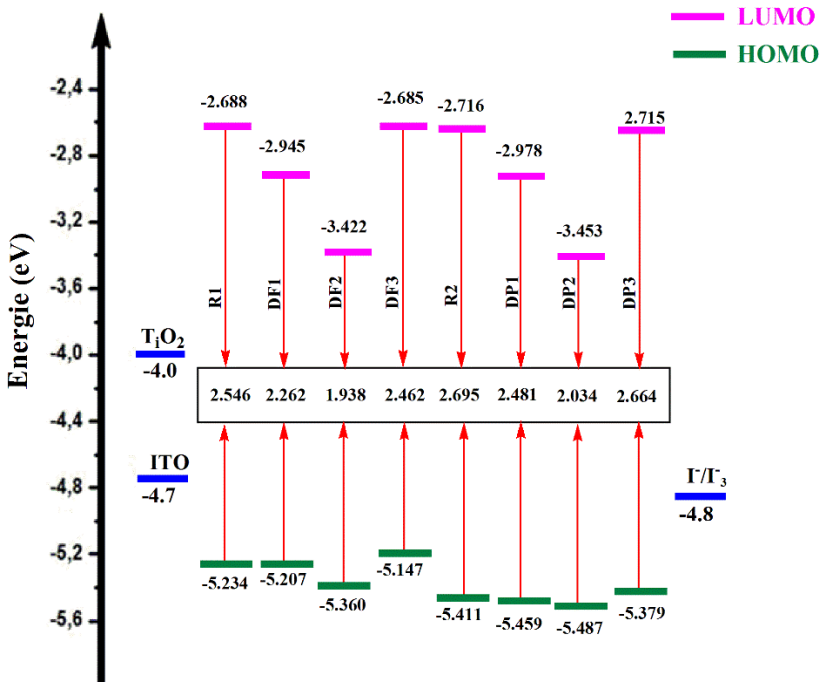


Figure I-24: Schéma du diagramme énergétique de l'HOMO et LUMO de tous les colorants, de la BC de TiO_2 et de l'HOMO de l'électrolyte ($\mathbf{I^-/I_3^-}$)

3.7. Concepts chimiques de la réactivité

Les paramètres chimiques de la réactivité sont très importants pour concevoir et acquérir des connaissances sur la réactivité des molécules. Le potentiel chimique (μ), la dureté chimique (η), la mollesse (S) et l'électronégativité (χ) sont calculés à partir des énergies HOMO et LUMO (E_{HOMO} et E_{LUMO}) pour les molécules présentées dans le tableau III- 5 [57 - 58].

Dureté chimique : $\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$
Potentiel chimique : $\mu = (E_{LUMO} + E_{HOMO})/2$
Electronégativité : $\chi = -\mu = -(E_{LUMO} + E_{HOMO})/2$
Mollesse : $S = {}^{1}/_{2\eta} = 1/(E_{LUMO} - E_{HOMO})$

Tableau I-5 : Les énergies des HOMO, LUMO et gap, le potentiel chimique (μ), la dureté chimique (η), la molesse (S) et l'électronégativité (χ).

Colorant	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)	μ	η	S	X
R1	-5,23	-2,68	2,54	-3,95	1,27	0,39	3,95
DF1	-5,20	-2,94	2,26	-4,07	1,13	0,44	4,07
DF2	-5,36	-3,42	1,93	-4,39	0,96	0,51	4,39
DF3	-5,14	-2,68	2,46	-3,91	1,23	0,44	3,91
R2	-5,41	-2,71	2,69	-4,06	1,34	0,37	4,06
DP1	-5,45	-2,97	2,48	-4,21	1,24	0,40	4,21
DP2	-5,48	-3,45	2,03	-4,47	1,01	0,49	4,47
DP3	-5,37	-2,71	2,66	-4,04	1,33	0,37	4,04
TiO_2 [59]	-	-4,00	-	-4,66	3,78	0,13	4,66

Les résultats présentés dans le tableau III-5 montrent que le composé TiO_2 présente la plus faible valeur de potentiel chimique (- 4,66 eV) [59], par rapport à celles calculées pour les molécules DFi (i=1-3) et DPi (i=1-3) et les composés R1 et R2, ce qui signifie que le transfert d'électrons aura facilement lieu des colorants qui se comportent comme des donneurs d'électrons vers les semi-conducteurs TiO_2 qui se comportent comme accepteur d'électrons. En outre, la dureté chimique (η) de tous les colorants etudiées est inférieure à celle du TiO_2 (η =3,78 eV), ce qui suggère que tous les colorants sont capables de céder un ou plusieurs électrons par rapport au semi-conducteur TiO_2. En outre, nous constatons que l'électronégativité du TiO_2 (4,66 eV) est supérieure aux valeurs des colorants, de sorte que le TiO_2 peut facilement attirer les électrons de ces colorants.

3.8. Propriétés optiques

La transition électronique, l'énergie d'excitation et les spectres d'absorption UV/Vis de tous les colorants en phase gazeuse ont été simulés à l'aide de la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base 6-31+G (d,p) en présence du solvant chloroforme (figure III-7). Les états excités verticaux calculés, les énergies de transition et la force d'oscillation de tous les composés sont répertoriés dans le tableau III-6.

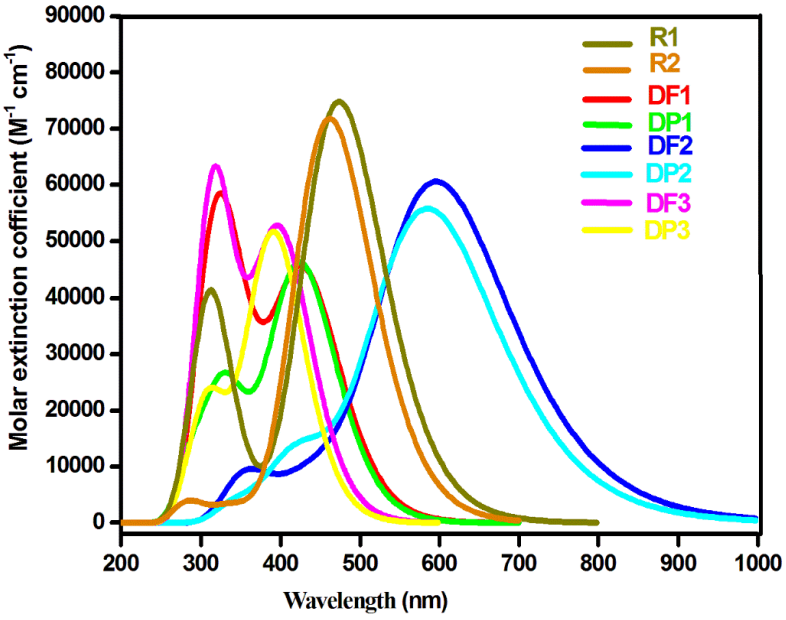


Figure I-25: Spectres d'absorption des composés étudiés calculés par TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31+G (d,p).

Les spectres d'absorption sont caractérisés par une transition dominante qui a une faible énergie et une valeur de force d'oscillation plus élevée, il s'agit d'une transition de type π -π * possédant un caractère HOMO-LUMO (figure III-7).

Tableau I-6 : Longueurs d'onde d'absorption (λmax), forces d'oscillateur (f) et la nature des transitions des molecules étudiées au niveau du TD-DFT/CAM-B3LYP / 6-31+G (d, p) dans le solvant chloroforme.

colorant	Transition électronique	λ_{max}(nm)	λ_{max}^{exp}(nm)	E_{ex} (eV)	f	Transition (%)
R1	$S_0 \rightarrow S_1$	473,81	515 [27]	2,616	1,847	H→L (59%)
DF1	$S_0 \rightarrow S_1$ $S_0 \rightarrow S_2$	429,69 352,68		2,885 3,515	1,085 0,218	H→L (55%) H→L+1 (43%)
DF2	$S_0 \rightarrow S_1$ $S_0 \rightarrow S_2$	597,56 448,93		2,074 2,761	1,484 0,224	H→L (53%) H-1→L (51%)
DF3	$S_0 \rightarrow S_1$ $S_0 \rightarrow S_2$	400,06 340,67		3,099 3,639	1,253 0,110	H→L (51%) H+1→L (49%)
R2	$S_0 \rightarrow S_1$	462,11	489 [28]	2,683	1,773	H→L (63%)
DP1	$S_0 \rightarrow S_1$ $S_0 \rightarrow S_2$	425,19 344,53		2,961 3,598	1,130 0,039	H→L (57%) H-1→L (40%)
DP2	$S_0 \rightarrow S_1$ $S_0 \rightarrow S_2$	586,14 426,61		2,115 2,906	1,371 0,325	H→L (62%) H-1→L (58%)
DP3	$S_0 \rightarrow S_1$ $S_0 \rightarrow S_2$	392,28 336,89		3,160 3,680	1,259 0,012	H→L (53%) H→L+1 (25%)

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) de tous les colorants est de : 473,81, 429,29, 597,56, 400,06, 462,11, 425,19, 586,14, 329,28 nm pour R1, DF1, DF2, DF3, R2, DP1, DP2 et DP3 respectivement montre que tous ces colorants ont une bande d'absorption dans la région visible (λ_{max} >400nm) (figure III-7). Nous avons remarqué que les colorants DF2 et DP2 ont des valeurs de longueur d'onde d'absorption maximale plus élevées que les autres colorants, et peuvent, par conséquent, être qualifiés comme les candidats importants pour les cellules photovoltaïques. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs E_{gap} calculées pour les colorants DF2 et DP2. Il confirme une fois de plus que l'incorporation de DPP induit un effet bathochromatique et contribue donc à l'amélioration des performances photovoltaïques des colorants D- π -A [60].

3.9. Propriétés photovoltaïques

L'énergie libre d'injection électronique ΔG_{inject}le potentiel d'oxydation à l'état fondamental E^{dye} et l'état excité E^{dye*} calculés pour les molécules DF_i (i=1-3) et DP_i (i=1-3) et R1 et R2 sont présentés dans le tableau III-7. D'après le théorème de Koopmans, l'énergie du potentiel d'oxydation à l'état fondamental

est liée à l'énergie du potentiel d'ionisation, E^{dye} peut être estimée comme étant la valeur négative de E_{HOMO} [61-62], E^{dye*} est calculée sur la base de l'équation (6) et la valeur ΔG^{inject} estimée à partir de l'équation (5), ΔG^{inject} présente des valeurs négatives pour tous les colorants.

Tableau I-7 : Paramètres électrochimiques estimés pour tous les colorants

Colorant	E^{dyes}	E^{dyes*}	ΔG^{inject}	LHE	λ_e	λ_h	λ_{total}	V_{OC} (eV)
R1	5,23	2,62	-1,38	0,98	0,50	0,15	0,65	1,23
DF1	5,20	2,32	-1,68	0,91	0,55	0,21	0,76	1,20
DF2	5,36	3,29	-0,71	0,96	0,42	0,15	0,57	1,36
DF3	5,14	2,05	-1,95	0,94	0,58	0,19	0,77	1,14
R2	5,41	2,73	-1,27	0,98	0,50	0,15	0,65	1,41
DP1	5,45	2,49	-1,51	0,92	0,52	0,12	0,64	1,45
DP2	5,48	3,37	-0,63	0,95	0,43	0,25	0,68	1,48
DP3	5,37	2,21	-1,79	0,94	0,57	0,14	0,71	1,37

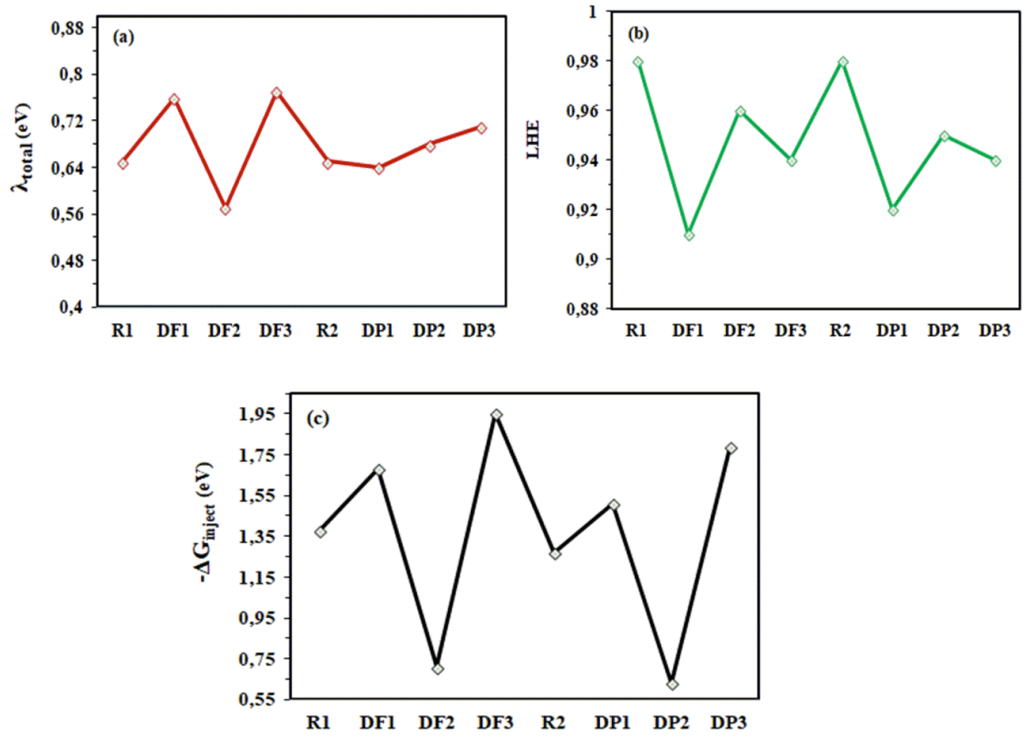


Figure I-26: Paramètres critiques influençant Jsc le long des sensibilisateurs étudiés : (a) l'énergie de réorganisation λ_{total} , (b) l'efficacité de capture de la lumière et (c) l'énergie libre d'injection électronique.

D'autre part, nous remarquons que sur la figure III-8b les valeurs de LHE des colorants se situent entre 0,91 et 0,98, donc dans des plages étroites. Cela signifie que tous les colorants ont une réponse du photocourant similaire. D'après la figure III-8c les DF2 et DP2 ont la plus grande valeur de ΔG^{inject} et DF1, DF3, DP1 et DP3 ont la valeur la plus petite, cela signifie que l'injection sera plus facile pour les DF2 et DP2. La petite valeur du λ_{total} qui contient l'énergie de réorganisation des trous et des électrons pourrait améliorer le Jsc. Comme le montrent le tableau III-7 et la figure III-8a, l'énergie de réorganisation (λ_{total}) calculés de tous les colorants sont dans l'ordre suivant : DF2< DP1 < R1=R2 < DP2< DP3 < DF1 < DF3, Cela révèle que le colorant DF2 possède

l'énergie de réorganisation totale la plus faible, tandis que le colorant DF3 possède la plus élevée. Par conséquent, en se basant sur les valeurs du LHE, ΔG^{inject} et λ_{total} , nous pourrions conclure que les deux colorants DF2 et DP2 devraient avoir une capacité à injecter efficacement des électrons dans la bande de conduction de TiO_2 et pourrait ainsi améliorer Jsc par rapport aux colorants DF1, DF3, DP1 et DP3.

4. Conclusions

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT de huit colorants sensibilisateurs à base de coumarine. Cette étude est portée sur l'impact des différentes unités π-espaceur sur la géométrie des structures, les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques des molécules conçus, qui permettent de justifier la capacité de ces colorants à générer un photocourant ou non dans une DSSC. Les résultats révèlent que tous les composés présentent :

- ✓ des niveaux énergiques de la HOMO en dessous de celle du couple redox et de la LUMO au-dessus de la BC du semiconducteur et un gap énergétique E_{gap} plus petit par rapport aux molécules de références R1 et R2.
- ✓ un bon 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.
- ✓ d'excellentes valeurs de l'énergie libre d'injection (ΔG^{inject}), l'énergie totale de réorganisation (λ_{total}) et l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) qui pourraient améliorer la densité du courant de court-circuit (Jsc).
- ✓ un spectre d'absorption UV-visible décalé vers le rouge pour toutes les molécules, et en particulier pour DF2 et DP2.

Les résultats ci-dessus de composés étudiés présentent des propriétés optoélectroniques et photovoltaïques encourageantes pour leur utilisation dans les DSSCs. En résumé, le DF2 et le DP2 sont présumés avoir la meilleure performance pour une application dans les DSSCs. Par conséquence, notre approche théorique utilisant le calcul quantique par la DFT et TD-DFT est grandement utile pour présélectionner des colorants potentiellement intéressants pour les cellules solaires sensibilisées par colorant.

References

[1] B, O'Regan, D, T, Schwartz, Chem. Mater, 10 (1998) 6.

[2] M. Bourass, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, S. M. Bouzzine, F. S. Spirau, T. Jarrosson, J. P. Lére-Porte, J. M. Sotiropoulos, J. Mater. Environ. Sci, 7 (2016) 700.

[3] A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, J. Mater. Environ. Sci, 7 (2016) 834.

[4] M. Grätzel, Nature, 414 (2001) 338

[5] A. Hagfeldt, M. Grätzel, Acc. Chem. Res, 33(2000) 5.

[6] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev, 110 (2010) 6595.

[7] A. Slimi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Elec. Mater, 48 (2019) 4452.

[8] R. Kacimi, M. Bourass, T. Toupance, N. Wazzan, M. Chemek, A. El Alamy, L. Bejjit, K. Alimi, M. Bouachrine, Res. Chem. Intermed, 46 (2020) 3247–3262.

[9] M. Liang, j. Chen, Chem. Soc. Rev, 42 (2013) 3435.

[10] L. Zhang, X. C. Yang, W. H. Wang, G. G. Gurzadyan, J. J. Li, X. X. Li, J. C. An, Z. Yu, H. X. Wang, B. Cai, A. Hagfeldt, L. C. Sun, ACS Energy Lett, 4 (2019) 943.

[11] Y. Chi, K. L. Wu, T. C. Wei, J. Chem. Asian, 10 (2015) 1098.

[12] S. Kim, H. Choi, C. Baik, K. Song, S. O. Kang, j. Ko, Tetrahedron, 63 (2007) 46.

[13] L. Kloo, Chem Commun, 49 (2013) 6580.

[14] J. F. Eckert, J. F. Nicoud, J. F. Nierengarten, S. G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V. V. Krasnikov, G. Hadziioannou, J. Am, Chem. Soc. 122 (2000) 8.

[15] Y. Wang, Z. Zheng, T. Li, N. Robertson, H. Xiang, W. Wu, J. Hua, W. H. Zhu, H. Tian, ACS, Appl. Mater. Interfaces, 8 (2016) 31016.

[16] L. Han, J. Zhao, B. Wang, S. Jiang, J. Photoche., Photobiol. A, 326 (2016) 1.

[17] S. Chen, H. Jia, M. Zheng, K. Shen, H. Zheng, Phys. Chem. Chem. Phys, 18 (2016) 29555.

[18] W. D. Zeng, Y. M. Cao, Y. Bai, Y. H. Wang, Y. S. Shi, P. Wang, Chem. Mater, 22 (2010)5306.

[19] M. Prakasam, P. M. Anbarasan, RSC. Adv, 6 (2016) 75242.

[20] Y. Liu, J. He, L. Han, J. Gao, J. Photochem. Photobiol. A 332 (2017) 283.

[21] L. Han, R. Kang, X. Zu, Y. Cui, J. Gao, Photochem. Photobiol. Sci, 14 (2015) 2046.

[22] B. Liu, R. Wang, W. Mi, X. Li, H. Yu, J. Mater. Chem, 22(2012) 15379.

[23] J. Wang, M. Li, D. Qi, W. Shen, R. He, S.H. Lin, RSC Adv, 4 (2014) 53927.

[24] J.Y, Wang, K. Liu, LC, Ma. X. W. Zhan, Chem. Rev, 116 (2016)14675.

[25] X. Zhang, X. Pei, C. Liao, L. Zou, Res. Chem. Intermed, 43 (2016) 5.

[26] R. L. Vekariya, J. V. Vaghasiya, A. Dhar, Organic Electronics, 48 (2017) 291.

[27] L. Han, J. He, J. Zhao, S. Jiang, Res Chem Intermed 43 (2017) 5779.

[28] C. Zhong, J. Gao, Y. Cui, T. Li, L. Han, J. Power. Sources, 273 (2015) 831.

[29] H. Xia, C. Kong, J. Wang, F. Bai, H. Zhang, RSC. Adv, 4 (2014) 92.

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

[31] H. Tian, X. Yang, J. Cong, R. Chen, C. Teng, J. Liu, Y. Hao, L. Wang, L. Sun, Dyes and Pigments, 84 (2010) 62.

[32] R. G. Pearson, Proc. Natl. Acad. Sci, 83 (1986) 8440.

[33] G. Gigli, O. Ingana, M. Anni, M. De Vittorio, R. Cingolani, G. Barbarella, L. Favaretto App Phys Lett, 78 (2001) 1493.
[34] W.Q. Li, Y.Z. Wu, Q. Zhang, H. Tian, W.H. Zhu, Acs. Appl. Mater. Inter, 4 (2012) 1822.
[35] V. Vaissier, P. Barnes, J. Kirkpatrick, J. Nelson, Phys. Chem. Chem. Phys, 15 (2013)13.
[36] A.D, Becke, J. Chem. Phys, 98 (1993) 1372.
[37] A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc, 132 (2014) 232
[38] A.D, Becke, Phys. Rev, 38 (1988) 3098.
[39] D. Casanova, F.P. Rotzinger, M. Gratzel, J. Chem. Theory. Comput, 6 (2010) 1219.
[40] S. Meng, E. Kaxiras, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel, J. Phys. Chem, 115 (2011) 276.
[41] Y.S. Lin, G.D. Li, S.P. Mao, J.D. Chai, J. Chem. Theory. Comput, 9 (2013) 263.
[42] A.D. Becke, J. Chem. Phys, 98 (1993) 1372.
[43] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys, 110 (1999) 38.
[44] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett, 393 (2004) 51.
[45] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, J. Comput. Chem, 24 (2003) 6.
[46] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, S. Elkhattabi, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, Mol. Phys, 8 (2019) 118.
[47] Y. Takano, K.N. Houk, J. Chem. Theory. Comput, 1(2005) 1
[48] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Omasi, 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, V. Bakken, 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, A.M.A. 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 09, Revision A02 (Gaussian Inc, Wallingford, 2009).
[49] M. Kaur, D.H. Choi, Chem. Soc. Rev, 44 (2015) 1.
[50] K. Mahesh, S. Karpagam, K. Pandian, Topics in Current Chemistry, 377 (2019) 12.
[51] C. Zhao, Y. Guo, Y. Zhang, N. Yan, S. You, W. Li, J. Mater. Chemistry A, 7 (2019)17.
[52] H. X. Ji, Z. S. Huang, L. Wang, D. Cao, Dyes and Pigments, 159 (2018) 8
[53] W. Sang-aroon, S. Saekow, V. Amornkitbamrung, J. Photochem. Photobiol A, 236 (2012) 35.
[54] E. Scrocco, J. Tomasi, Adv. Quantum. Chem, 11 (1979) 115.
[55] F.J. Luque, J.M. Lopez, M. Orozco, Theor. Chem. Acc, 103 (2000) 3.
[56] G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, Adv. Mater, 21 (2009) 1323.
[57] M.C. Scharber, D.M. Mühlbacher Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, Adv Mater, 18 (2006) 789.
[58] J. Preat, C. Michaux, D. Jacquemin, E.A. Perpete, J. Phys. Chem C, 113 (2009) 16821.
[59] Z. Zhou, R.G. Parr, J. Am. Chem. Soc, 111 (1989) 7371.

[60] S. Elkhattabi, M. Hachi, A. Fitri, A .T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Mol. Model, 9 (2019) 25.
[61] R.G. Parr, R.G. Pearson J. Am. Chem. Soc, 105 (1983) 7512.
[62] R.G. Pearson, Inorg. Chem, 27 (1988) 4

Chapitre IV: Etude structurale des systèmes D-A-π-A de dérivés de coumarine avec le diketopyrrolopyrrole comme accepteur auxiliaire destinés aux DSSCs

1. Introduction

Les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSCs) ont fait l'objet d'une attention considérable en tant que candidat prometteur pour application aux dispositifs photovoltaïques, en raison de leurs avantages tels qu'une grande capacité de photoconversion, un poids léger, un faible coût de fabrication et un dispositif flexible en comparaison avec les cellules traditionnelles à base de silicium. [1-3]. O'Regan et Grätzel ont proposé et publié leur concept en 1991 [4]. Pour améliorer l'efficacité de la conversion de puissance (PCE) des DSSC, un grand nombre de recherches ont été menées et rapportées pour concevoir les photo-sensibilisateurs afin d'augmenter le coefficient d'extinction molaire et d'étendre le spectre d'absorption pour capturer plus du rayonnement solaire. Récemment, un PCE près de 13,6 % a été obtenu en utilisant des sensibilisateurs organiques par colorant à base de triazatruxene [5]. Dans les dispositifs DSSC, le photosensibilisateur organique est ancré au semi-conducteur TiO_2 sous forme d'une structure donneur-π-accepteur (D-π-A) avec d'excellentes caractéristiques de transfert de charge intramoléculaire (TCI). Sous l'effet de la lumière, le sensibilisateur à colorant absorbe les rayons solaires entrainant l'excitation électronique de l'orbitale moléculaire occupée le plus élevée (HOMO) à l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO), conduisant à l'injection des électrons dans la bande de conduction du TiO_2. Ainsi, les électrons injectés traversent la couche active et ensuite sont recueillis par un collecteur de courant qui permet de les diriger vers le circuit externe où leur passage produit de l'énergie électrique [6-8].

En outre, l'efficacité du colorant peut être considérablement améliorée par des modifications appropriées sur le donneur [9-10], l'espaceur π [11-12] et l'accepteur [13-14]. Les propriétés optoélectroniques du sensibilisateur organique ont été améliorées en utilisant de nouvelles structures, telles que D-A-π-A [15-16], D-D′-π-A [17] et D-π- A-A [18]. Les structures D-A-π-A sont formées par l'ajout d'un accepteur auxiliaire (A′) dans la structure D-π-A pour faciliter le transfert d'électrons du groupement donneur d'électrons au groupement accepteur et améliorer la photostabilité des cellules solaires [19-21].

Divers sensibilisateurs organiques sont utilisés comme donneurs d'électrons tels que la coumarine [22-24], l'indoline [25-26], le carbazole [27-28], la triarylamine [29-30]. Les dérivés de la coumarine sont utilisés comme donneurs d'électrons, ils sont caractérisés par une forte absorption dans le domaine UV visible du spectre solaire et un niveau d'énergie correspondant au TiO_2 [31].

Dans la présente étude, en se basant sur la molécule de référence (R) synthétisée par Han et al [32], nous avons conçu sept molécules en introduisant différents dérivés de coumarine comme groupements donneurs, à savoir **C1** (1,1,7,7-Tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]quinolizine-11-one), **C2** (2,3,6,7-Tetrahydro-1H-pyrano[2,3-f]pyrido[3,2,1-ij]quinolin-11(5H)-one), **C3** (8-hydroxybenzo[g]coumarine), **C4** (8-méthoxybenzo[g]coumarine), **C5** (7-(9H-Carbazol-9-yl)-2H-chromen-2-one), **C6** (7-diphénylaminocoumarine), **C7** (7- difluorénylaminocoumarine), et le dicétopyrrolopyrrole (DPP) comme groupe accepteur auxiliaire à la place du benzène voir figure IV-1 afin d'étudier l'influence de la variation du donneur et de l'accepteur auxiliaire sur les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques. Les structures géométriques, le gap énergétique, les spectres d'absorption, l'énergie libre d'injection (ΔG^{inject}), l'énergie libre de régénération (ΔG_{reg}) et les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques ont été obtenus par les méthodes de calcul DFT et TD-DFT afin d'évaluer leurs applications potentielles en tant que sensibilisateurs dans les DSSC.

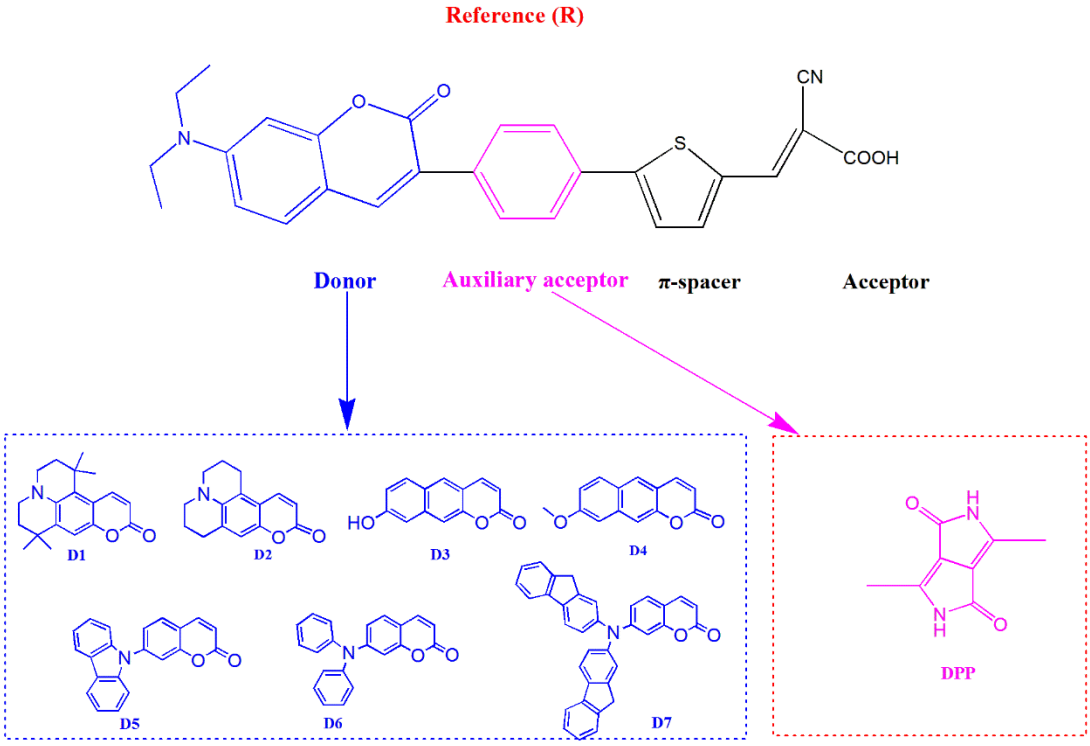


Figure IV-1: Structure chimique des colorants étudiés.

2. Méthodologie de travail

2.1. Contexte théorique

Le rendement de conversion de la lumière solaire en énergie électrique (η), qui caractérise une cellule solaire et permet de déterminer la capacité des colorants à être utiliser comme sensibilisateurs efficace dans les DSSCs, est peut être déterminé par certains paramètres tels que la tension de court-circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}) et le facteur de forme (*FF*) et la puissance de la lumière incidente sur la cellule (P_{inc}).

$$\eta = \frac{J_{SC}\, V_{OC}\, FF}{P_{inc}} \qquad (1)$$

La densité du courant de court-circuit J_{SC} dépend de l'interaction entre le colorant et la surface nanocristalline du TiO_2, ainsi que du coefficient d'absorption du colorant [33-34]. Elle peut être déterminée par la relation suivante (2).

$$J_{SC} = \int_{\lambda} LHE(\lambda)\phi_{inject}\,\eta_{collect}\, d\lambda \qquad (2)$$

où LHE est l'efficacité de récolte de la lumière, ϕ_{inject} est l'efficacité d'injection d'électrons et $\eta_{collect}$ est l'efficacité de la collecte des charges [35].

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

f est la force d'oscillation des molécules de colorant associée à l'énergie d'absorption E_{00}.

Le calcul du taux d'injection d'électrons depuis les colorants excités vers la bande de conduction (BC) du semi-conducteur TiO_2 et la régénération efficace des colorants oxydés par les I^-/I_3^- est très utile pour étudier les performances photovoltaïques. La variation de l'énergie libre (en eV) correspondant à l'injection et à la régénération des électrons peut être définie par l'équation suivante [36].

$$\Delta G_{inject} = E_{OX}^{dye*} - E_{CB}^{TiO_2} \quad \text{and} \quad \Delta G_{reg} = E_{I^-/I_3^-} - E_{HOMO} \quad (4)$$

où E_{OX}^{dye*} représente l'énergie du potentiel d'oxydation du colorant dans l'état excité, et $E_{CB}^{TiO_2}$ représente le potentiel de réduction de la bande de conduction ($E_{CB} = -4.0$ eV) du TiO_2 et E_{I^-/I_3^-} est le I^-/I_3^- potentiel redox (E_{I^-/I_3^-}= -4,8 eV) [37-38], dont l'expression du E_{OX}^{dye*} est :

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

Où E_{OX}^{dye} est l'énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état fondamental et E_{00} est l'énergie correspondant à la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}). E_{OX}^{dye} peut être estimée comme la valeur négative de l'énergie HOMO des colorants isolés [39].

La tension de court-circuit ouvert (V_{oc}) peut être exprimée par la relation suivante [40].

$$V_{OC} = E_{LUMO} - E_{CB}^{TiO_2} \quad (6)$$

En outre, l'énergie de réorganisation totale (λ_{total}) qui est définie comme étant la somme de l'énergie de réorganisation des trous (λ_h) et l'énergie de réorganisation des électrons (λ_e) pourrait améliorer le Jsc. En effet, la plus petite valeur λ_{total} contribue à un taux de transfert de charge élevé [41]. Par conséquent, nous avons calculé la valeur de λ_{total}, λ_h et λ_e en utilisant l'équation suivante :

$$\lambda_{total} = [\lambda_h + \lambda_e] = \left[E_0^{\pm} - E_{\pm}^{\pm}\right] + \left[E_{\pm}^{0} - E_0\right] \quad (7)$$

où E_0 est l'énergie de la molécule neutre dans l'état fondamental, $E_0^{\pm}$ est l'énergie du cation ou de l'anion calculée avec la structure optimisée de la molécule neutre, $E_{\pm}^{\pm}$ est l'énergie du cation ou de l'anion calculée avec la structure optimisée du cation ou de l'anion, et le $E_{\pm}^{0}$ est l'énergie de la molécule neutre calculée à l'état cationique ou anionique.

Un autre facteur influençant le taux de charge est le transfert intégrale des électrons (t_e) et le transfert intégrale des trous (t_h). Ils décrivent la facilité du transfert de charge. Ils ont été calculés en utilisant les équations suivantes (8) et (9) [42].

$$t_h = \frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{HOMO-1}) \quad (8)$$

$$t_e = \frac{1}{2}(E_{LUMO+1} - E_{LUMO}) \quad (9)$$

2.2. Détails calculatoires

Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du programme Gaussian 09 supporté par l'interface Gauss View 5.1.8 [43]. Les structures à l'état fondamental de tous les colorants sont entièrement optimisées par la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP et l'ensemble de base 6-31G (d,p) [44-45]. Les angles dièdres et les longueurs de liaison, les paramètres de transfert de charge intramoléculaire (TCI), les orbitales moléculaires frontières (FMO) et les orbitales de liaison naturelle (NBO) ont été calculés après optimisation des structures géométriques de tous les composés étudiés. Les énergies d'excitation, les transitions électroniques verticale et

la force d'oscillation ont été évalué par la méthode TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p) en présence du solvant chloroforme avec le modèle de continuum polarisable du formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM) [46-47]. Le cluster $(TiO_2)_8$ et les complexes Dye@$(TiO_2)_8$ sont optimisés à l'aide de la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G (d,p) pour les atomes de C, H, O, N et S, et avec la fonctionnelle LANL2DZ pour l'atome de Titanuim (Ti). Les paramètres ICT et les tracés de la matrice de la densité de transition (TDM) ont été réalisés par le logiciel Multiwfn 3.7 [48].

3. Résultats et discussion

3.1. Structures optimisées des colorants a l'état isolé

Les structures optimisées des colorants de type D-A-π-A sont obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31 G (d,p) et présentées dans la figure IV-3.

Les longueurs des liaisons et les angles dièdres sont regroupés dans le tableau IV-1. Les paramètres L_1, L_2 et L_3 et Φ_1, Φ_2 et Φ_3 représentent respectivement la longueur de liaison et les angles dièdres entre le donneur et l'accepteur auxiliaire, entre l'accepteur auxiliaire et l'unité d'espaceur π et entre l'unité d'espaceur π et l'accepteur (voir figure IV-2).

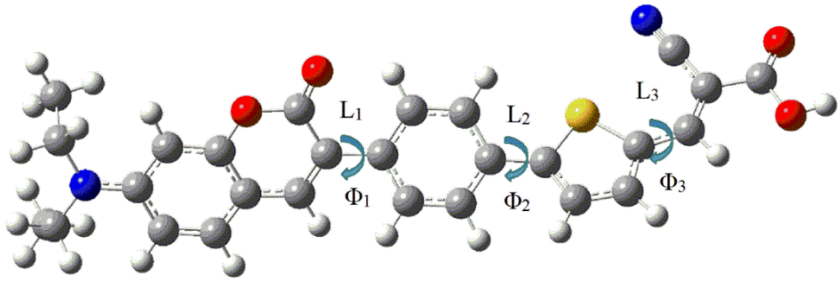


Figure IV-2: La structure D-A-π-A indique les longueurs des liaisons (L_1, L_2 et L_3) et les angles dièdres (Φ_1, Φ_2 et Φ_3)

D'après les résultats rapportés dans le tableau IV-1, les colorants sélectionnés D1-D7 ont presque les mêmes valeurs d'angles dièdres ($\Phi_1 \approx \Phi_2 \approx \Phi_3 \approx 179°$), mais inférieures ou égales à R avec (Φ_1 = 146,59°), (Φ_2 =156,84°) et (Φ_3 =179,82°). D'après la figure IV-3, nous remarquons que la structure géométrique de toutes les molécules est plane sauf R, ce qui est confirmé par les valeurs de l'angle dièdre rapportées dans le tableau IV-1. Par conséquent, nous pouvons déduire que les unités donneuses et l'accepteur auxiliaire sont principalement impliqués dans les valeurs de (Φ_2) et (Φ_3). Cela signifie que l'accepteur auxiliaire DPP est meilleur que le benzène en termes de la planéité et la stabilité de la conjugaison dans toute la molécule.

Tableau IV-1 :Paramètres géométriques calculés pour toutes les structures optimisées dans leur état fondamental (S0), longueurs de liaison en angströms (Å) et angles dièdres en degrés (°).

Colorant	L_1	L_2	L_3	Φ_1	Φ_1	Φ_3
R	1,479	1,462	1,425	146,59	156,84	-179,82
D1	1,448	1,429	1,425	179,08	-179,87	-179,85
D2	1,445	1,429	1,425	179,33	-179,84	-179,81
D3	1,446	1,429	1,425	-179,99	-179,99	-179,99
D4	1,446	1,429	1,425	-179,99	179,99	-179,99
D5	1,447	1,429	1,426	-179,95	-179,99	-179,91
D6	1,443	1,429	1,424	-179,93	-179,91	-179,90
D7	1,442	1,429	1,424	179,75	179,79	179,83

D'autre part, tous les colorants (D1-D7) ont la même longueur de liaison L_1 ≈1,44 Å et la même L_2 ≈1,42 Å et la L_3 ≈1,42 Å. Les longueurs de liaisons L_1 et L_2 des molécules étudiées sont plus courte par rapport à celles de R pour avec (1,479 Å), (1,462 Å) respectivement, tandis que L_3 (1,425 Å) est quasi similaire pour R et tous les colorants. Les L_1 et L_2 ont considérablement diminué, ce qui est dû à l'ajout de l'accepteur auxiliaire. De plus, les longueurs de liaison L_1 et L_2 montrent un caractère C=C pour tous les colorants, ce qui serait favorable au transfert de charge intramoléculaire (TCI) entre les fragments donneur et accepteur à travers l'accepteur auxiliaire (DPP) et l'espaceur (thiophène).

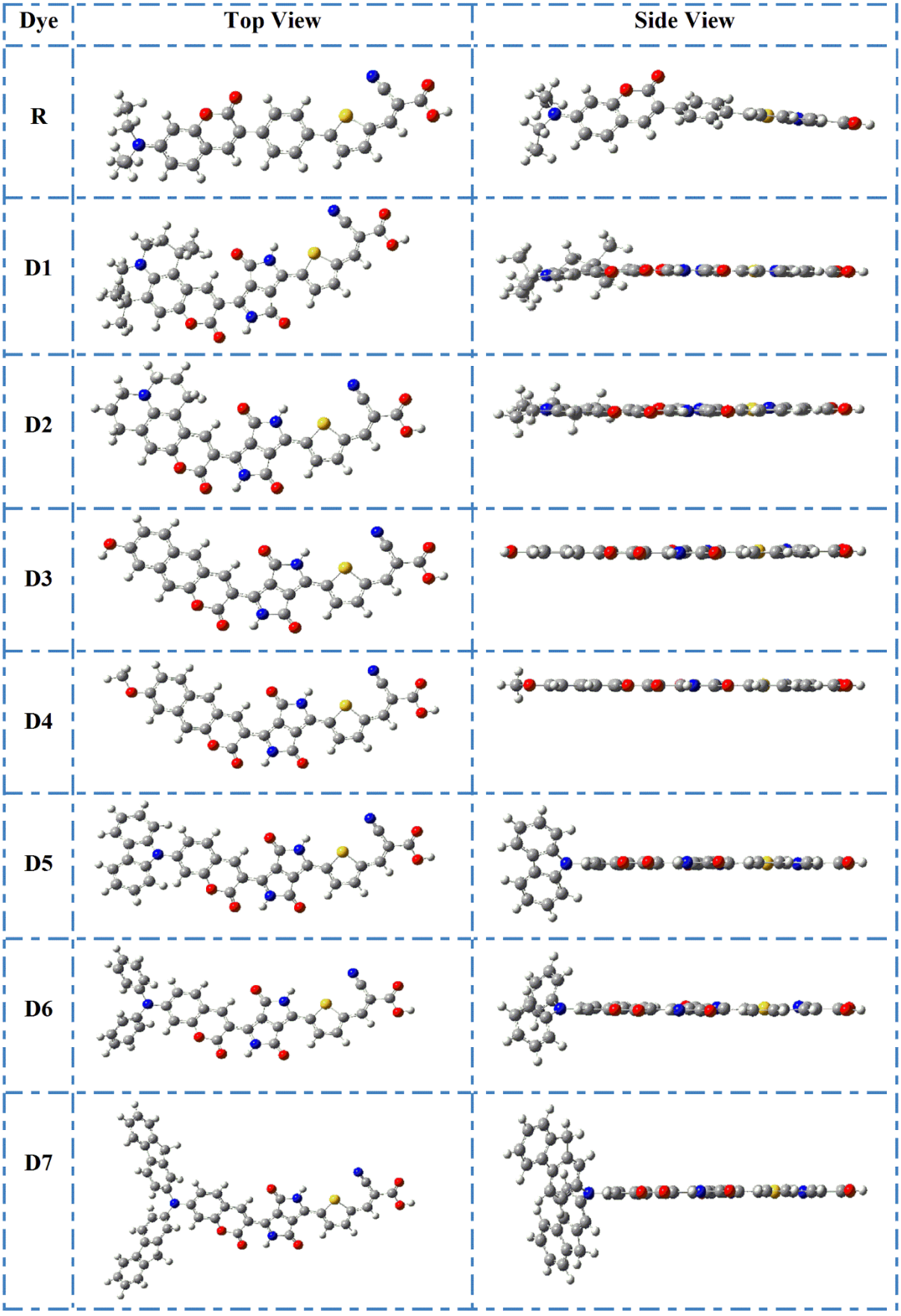


Figure IV-3: Structures optimisées de tous les composés étudiés obtenues par DFT/B3LYP/6-31G (d. p).

3.2. Propriétés électroniques et orbitales moléculaires de frontière (FMO)

L'analyse de la contribution FMO est importante pour évaluer les performances des colorants organiques. En particulier, elle est appliquée pour déterminer le caractère de séparation et le transfert de charge des colorants organiques [49]. Les FMOs et la distribution électronique des orbitales moléculaires occupées les plus élevées (HOMO) et des orbitales moléculaires inoccupées les plus basses (LUMO) de tous les colorants étudiés sont présentés dans la figure IV-4. Nous observons que la distribution électronique de l'HOMO pour tous les colorants est étendue sur presque toute la molécule, tandis que la distribution électronique du LUMO est principalement distribuée sur l'accepteur auxiliaire, l'espaceur π et l'accepteur pour tous les colorants. Par conséquent, toutes les molécules étudiées affichent une meilleure performance en termes de transfert de charge intramoléculaire.

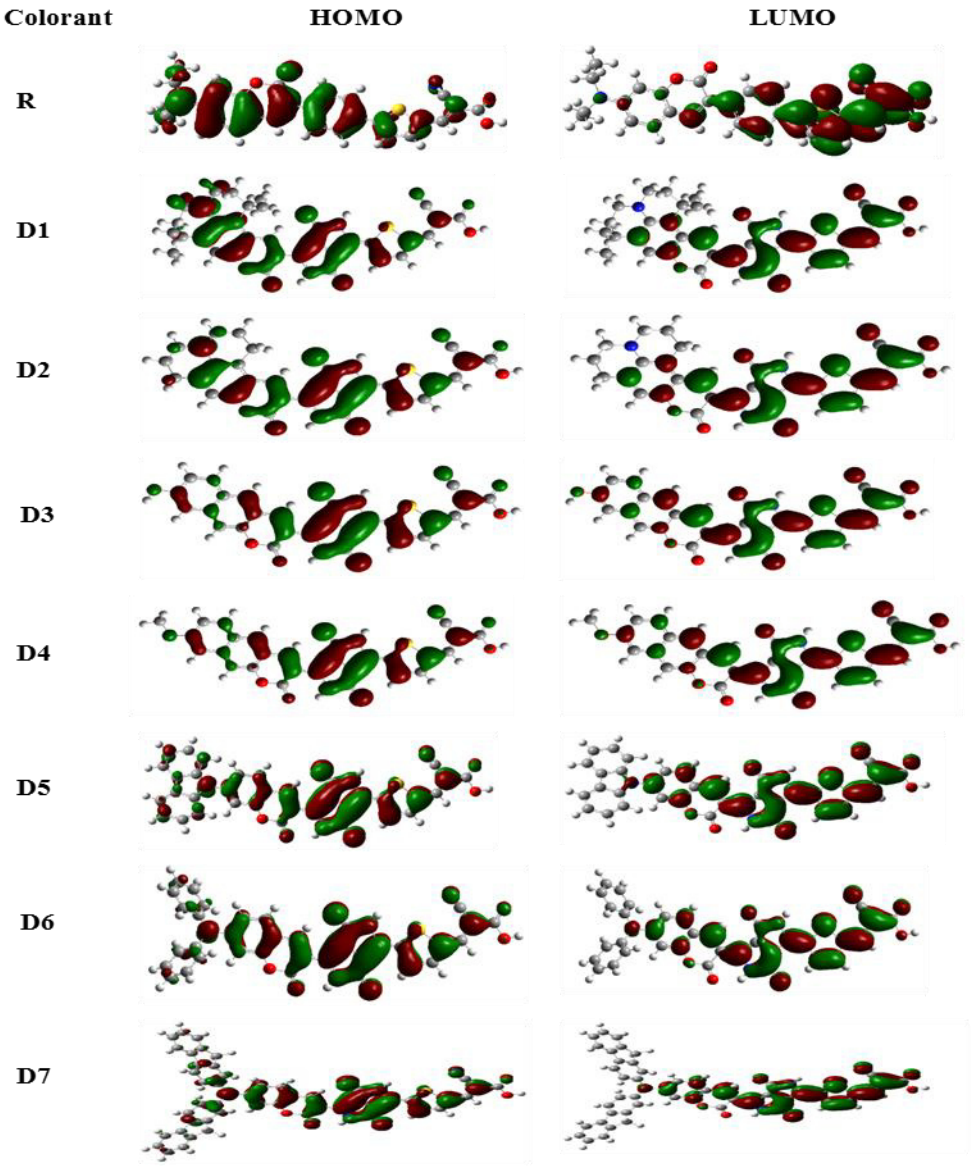


Figure IV-4: Densité électronique des orbitales HOMOs et LUMOs de tous les colorants étudiées.

Pour qu'un transfert de charge efficace du colorant excité vers la bande de conduction (BC) du TiO_2, les HOMO et LUMO doivent correspondre à la BC du TiO_2 et au niveau d'énergie de l'électrolyte [50]. Les niveaux d'énergie E_{HOMO}, E_{LUMO} et E_{gap} des colorants D1-D7 ont été obtenus par la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d,p), leurs valeurs sont présentées dans la figure IV-5 et le Tableau 2. Nous constatons que tous les colorants ont un HOMO inférieur au potentiel redox (-4,8 eV) et un LUMO supérieur au CB du TiO_2 (-4,0 eV).

Tableau IV-2 : Les valeurs d'énergie HOMO, LUMO et le gap énergétique calculés pour tous les colorants étudiés en (eV)

Colorant	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
R	-5,360	-2,608	2,752
D1	-5,300	-3,323	1,977
D2	-5,332	-3,333	1,999
D3	-5,432	-3,435	1,997
D4	-5,394	-3,410	1,984
D5	-5,492	-3,501	1,991
D6	-5,222	-3,260	1,962
D7	-5,154	-3,128	1,927
TiO_2	-	-4,00	-

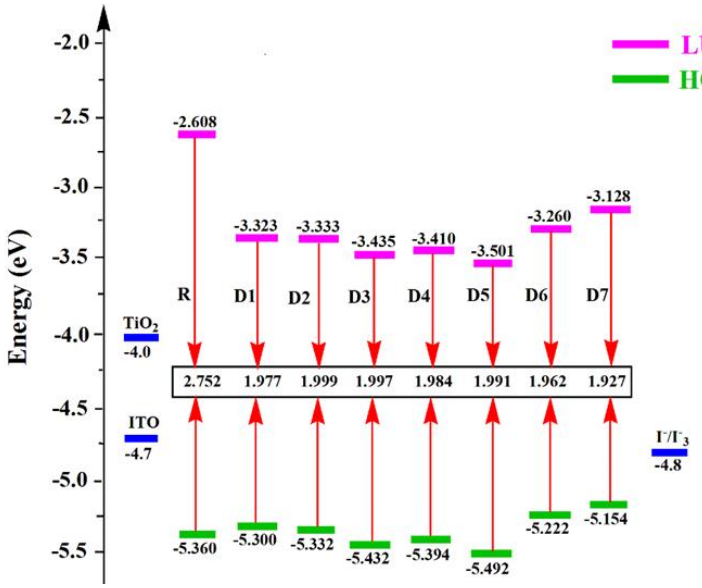


Figure IV-5: Diagramm énergetique des niveaux HOMO et LUMO et gap énergetituque de tous les colorants.

D'après le tableau IV-2, on remarque que les niveaux d'énergies de la HOMO est en dessous de celui de l'électrolyte. Les niveaux d'énergies du HOMO diminuent dans l'ordre D7>D6> D1> D2> R> D4> D3> D5, ce qui montre que l'HOMO des colorants étudiés est fortement affecté par les groupements donneurs. Cela signifie que les groupements donneurs de D7, D6, D1 et D2 ont une meilleure capacité à donner

des électrons que R, D4, D3 et D5. Alors que les niveaux d'énergie LUMO de tous les colorants et la molécule de référence (R) sont supérieurs à la BC du TiO_2. Par conséquent, les conditions d'injection des électrons dans la BC de (TiO_2) et la régénération par l'obtention d'électrons à partir d'électrolyte sont satisfaites pour tous les composés. Le gap énergétique (E_{gap}) de tous les colorants conçus se situe entre 1,927 et 1,999 eV est inférieur à celui de la molécule de référence (E_{gap} = 2,752 eV), ce qui confirme l'amélioration de la capacité de transition électronique des molécules conçues par rapport à la molécule de référence. En se basant sur la faible valeur de E_{gap}, nous avons conclu que tous les colorants étudiés peuvent avoir un spectre d'absorption plus décalé vers le rouge et une meilleure capacité de transition électroniques, ce qui peut contribuer à une meilleure efficacité de conversion d'énergie.

3.3. Analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO)

L'analyse NBO a été effectuée à partir de la structure optimisée à l'état fondamental afin de déterminer les quantités de population de charges sur tous les composés. Les résultats du NBO de tous les colorants sont obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d, p) et sont présentés dans le tableau IV-3. Les valeurs positives du NBO de groupements donneur et l'espaceur de toutes les molécules conçues montrent qu'ils ont un caractère de groupement donneur d'électrons, tandis que les valeurs négatives du NBO de l'accepteur auxiliaire (DPP) et l'accepteur (acide cyanoacétique) indiquent qu'ils sont de bons accepteurs d'électrons. Comme le montre le tableau IV-3, les charges NBO des groupements donneurs diminuent dans l'ordre D7>D6>D1>D2> D4> D3> D5> R, ce qui indique que toutes les molécules (D1-D7) ont une meilleure capacité à pousser les électrons que la molécule de référence R. La charge négative de l'accepteur auxiliaire de tous les colorants montre que le DPP a une meilleure capacité à attirer les électrons que le groupe benzène, qui a une charge positive (0,040). Les charges NBO sur l'espaceur diminuent dans l'ordre D2>D5> D3> D4> D1> D6> D7>R, ce qui signifié que l'espaceur a une meilleure capacité de transfert de charge sur les composés D1-D7 en comparaison avec la référence R. Comme le montre le tableau IV-3, la contribution de l'HOMO de tous les colorants conçus vari de 16 % à 73 % pour le donneur et de 15 % à 62 % pour l'accepteur auxiliaire. Cela indique que les groupements donneurs donnent plus d'électrons, et que l'accepteur auxiliaire attire plus efficacement les électrons. La contribution du LUMO de toutes les molécules organiques est principalement apportée par l'accepteur auxiliaire, l'espaceur et l'accepteur, ce qui montre que l'espaceur a une meilleure capacité de transfert d'électrons et que l'accepteur auxiliaire et l'accepteur attirent davantage les électrons. Par conséquence, les colorants conçus (D1-D7) ont un meilleur groupement de donneur capable de donner d'électrons, un excellent accepteur auxiliaire capable d'attirer les électrons et de les transférer via l'espaceur, ce qui indique que ces molécules devraient avoir d'excellentes performances de photoexcitation que R.

Tableau IV-3 : Charge atomique NBO et Contribution à la densité électronique de tous les colorants étudiés

Colorant	Charge atomique NBO					Contribution à la densité électronique de (%)				
	D	A′	π	A	$\Delta q_{(D-A)}$	MO	D	A′	π	A
R	0,010	0,040	0,096	-0,148	0,118	HOMO	73	15	7	4
						LUMO	6	12	35	46
D1	0,092	-0,073	0,117	-0,136	0,301	HOMO	49	37	9	5
						LUMO	20	36	22	22
D2	0,087	-0,070	0,323	-0,135	0,292	HOMO	32	50	11	7
						LUMO	20	36	22	22
D3	0,071	-0,063	0,121	-0,129	0,263	HOMO	16	62	14	8
						LUMO	25	35	20	20
D4	0,075	-0,064	0,120	-0,131	0,270	HOMO	18	61	13	8
						LUMO	25	34	20	20
D5	0,060	-0,059	0,123	-0,124	0,243	HOMO	22	58	13	7
						LUMO	25	35	20	20
D6	0,104	-0,078	0,114	-0,140	0,322	HOMO	24	56	13	8
						LUMO	21	35	22	22
D7	0,112	-0,082	0,112	-0,142	0,336	HOMO	33	49	11	7
						LUMO	21	34	22	22

3.4. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)

Le transfert de charge entre les fragments donneur et accepteur dans leurs états excités a été évalué avec la surface du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) [51]. Le MEP de toutes les molécules étudiées a été réalisé à partir des structures optimisées en utilisant la B3LYP/6-31G (d,p) pour identifier les sites électrophiles et nucléophiles. La couleur rouge illustre la région électrophile, qui a une valeur négative du potentiel électrostatique et une abondance d'électrons dans cette région, tandis que la couleur verte symbolise une région électriquement neutre, et la couleur bleue illustre une valeur positive du potentiel électrostatique et une absence d'électrons, qui reflète la région nucléophile [52]. Comme le montre la figure IV-6, le tracé MEP de tous les colorants (D1-D7) et de la molécule de référence (R) indique que la région négative (couleur rouge) est principalement localisée autour de l'oxygène des unités donneur, accepteur auxiliaire et accepteur, ce qui indique que cette région est favorable aux attaques électrophiles. D'autre part, la région positive (couleur bleue) s'étend quasiment sur toute la molécule autour des atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote de tous les colorants étudiés, ce qui montre que cette région est favorable aux attaques nucléophiles. Par conséquent, nous pouvons conclure que le transfert de charge se produit dans toutes les molécules conçues pendant l'excitation des électrons.

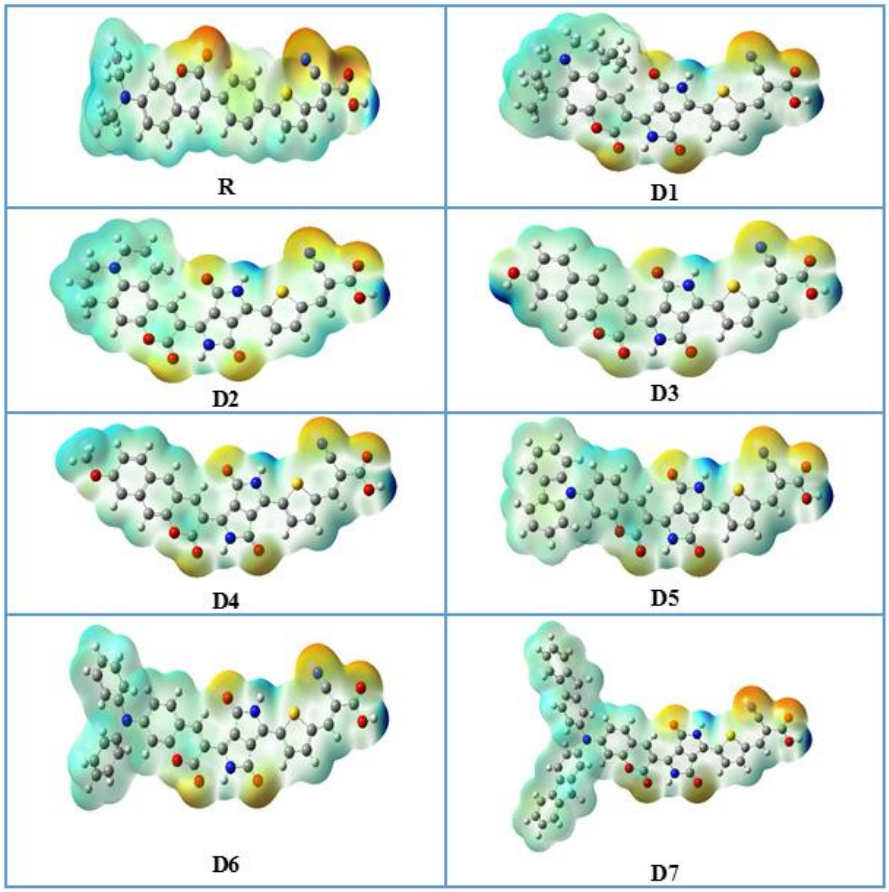


Figure IV-6: Surfaces de potentiel électrostatique calculées de tous colorants étudiés.

3.5. Paramètres de la chimie quantique

A partir des énergies du HOMO et LUMO, nous avons déterminé différents paramètres chimiques tels que le potentiel chimique (μ), la dureté chimique (η), la mollesse (*S),* l'électronégativité (χ) et l'indice d'électrophilie (ω) dont les résultats ont été résumés dans le tableau IV-4 [53].

Le potentiel chimique a été calculé en utilisant l'équation 10.

$$\mu = \frac{(E_{LUMO} + E_{HOMO})}{2} \qquad (10)$$

Les six composés présentent un potentiel chimique négatif plus élevés indique qu'ils sont plus réactifs. Les colorants étudiés présentent une valeur du potentiel chimique plus élevée que celle du TiO_2 (-4,66 eV) [54], ce qui montre que ces composés agiront comme des donneurs d'électrons, indiquant ainsi que le transfert d'électrons se fera à partir du composé ayant le potentiel chimique le plus élevé (les colorants) vers le plus faible (TiO2).

Les valeurs de la dureté et la mollesse chimique sont calculées à l'aide des équations. (11) et (12) respectivement.

$$\eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \qquad (11)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} = \frac{1}{(E_{LUMO} - E_{HOMO})} \quad (12)$$

Ici, les colorants D1-D7 ont une dureté chimique plus faible et des valeurs de la mollesse plus élevées que le TiO_2, ce qui montre que tous les colorants prouvent avoir une facilité de transfert de charge intramoléculaire et une meilleure réactivité chimique.

L'électronégativité (χ) et l'indice d'électrophilie (ω) ont été déterminés à l'aide des équations (13) et (14) respectivement. Les deux paramètres sont généralement corrélés et expliquent quantitativement la nature d'acceptation les électrons [55].

$$\chi = -\mu = -\frac{(E_{LUMO} + E_{HOMO})}{2} \quad (13)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (14)$$

Tous les colorants conçus ont des valeurs de χ inférieures à celles du TiO_2, ce qui indique qu'ils ont moins de capacité à acquérir des électrons du TiO_2 et réagir en tant que donneur d'électrons.

La quantité totale de transfert de charge (ΔN_{max}) est un autre facteur permettant d'examiner la capacité de transfert de charge de toutes les molécules organiques, est calculé à partir de l'équation (15).

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (15)$$

Les résultats présentés dans le tableau IV-4 montrent que tous les composés ont une capacité de transfert de charge supérieure à celle de la référence (R). Par conséquent, en se basant sur les résultats ci-dessus tous les colorants étudiés devraient fournir les meilleures performances photovoltaïques.

Tableau IV-4 : Potentiel chimique (μ), dureté chimique (η), molesse (*S*), électronégativité (χ), indice d'électrophilie (ω) et quantité totale de transfert de charge (ΔN_{max}) de la référence (R) et des colorants conçus (D1-D7).

Colorant	μ(eV)	η(eV)	S(eV^{-1})	χ(eV)	ω(eV)	ΔN_{max} (eV)
R	-3,98	1,37	0,36	3,98	5,77	2,89
D1	-4,31	0,98	0,51	4,31	9,41	4,36
D2	-4,33	1,00	0,50	4,33	9,39	4,33
D3	-4,43	0,99	0,50	4,43	9,85	4,44
D4	-4,40	0,99	0,50	4,40	9,77	4,43
D5	-4,49	0,99	0,50	4,49	10,16	4,51
D6	-4,24	0,98	0,51	4,24	9,17	4,32
D7	-4,14	0,96	0,52	4,14	8,93	4,31
TiO_2 [54]	-4,66	1,89	0,26	4,66	5,74	2,46

3.6. Injection et régénération électronique des colorants

L'énergie libre d'injection électronique ΔG^{inject} et l'énergie régénération (ΔG_{reg}) des colorants sont des paramètres importants pour comprendre le processus de transfert de charge (TC) des colorants dans les cellules solaires organiques. Les valeurs de ΔG^{inject} et ΔG_{reg} de tous les colorants conçus ont été

calculés à partir l'équation (4) et listées dans le tableau IV-5. Nous avons constaté que la valeur ΔG^{inject} est négative tandis que la valeur ΔG_{reg} est positive pour tous les composés, ce qui indique que l'état excité du colorant est au-dessus à la bande de conduction du TiO_2 et que l'état fondamental du colorant est en dessous à celui de l'électrolyte. Les valeurs calculées de ΔG^{inject} de tous les colorants sensibilisateurs diminuent dans l'ordre D5>D3> D4> D2> D1> D6> D7>R, et ΔG_{reg} augmente dans l'ordre D7< D6<D1< D2< R< D4< D3< D5. On peut voir que les colorants (D1-D7) affichent des valeurs de ΔG^{inject} supérieur à celle de la référence (R), tandis que les valeurs de ΔG_{reg} sont inferieur à l'exception des D4, D3 et D5, qui sont supérieur à ΔG_{reg} de R, ce qui signifie que la modification du donneur et de l'accepteur auxiliaire affecte fortement l'énergie de régénération du sensibilisateur et l'efficacité de l'injection. De plus, les valeurs V_{oc} de tous les colorants sont comprises entre 1,154 et 1,492 eV, ce qui montre que toutes les valeurs V_{oc} calculées sont suffisantes pour l'injection des électrons dans le BC du TiO_2. D'autre part, les valeurs de l'efficacité de récolte de la lumière (LHE) sont comprises entre 0,941 et 0,987, ceux-ci signifie que tous les composés peuvent présenter une meilleure capacité d'absorption de la lumière. En effet tous les résultats ci-dessus, montrent que tous les colorants étudiés devraient avoir la plus grande capacité d'injection, de régénération et de transfert d'électrons, ce qui devrait induire la meilleure performance photovoltaïque.

Tableau IV-5 : L'énergie d'injection libre, l'énergie de régénération libre, la tension en circuit ouvert (eV) et l'efficacité de récolte de la lumière (LHE) calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p)

Colorant	E^{dyes}	E_{00}	E^{dyes*}	ΔG^{inject}	ΔG_{reg}	LHE	V_{OC}
R	5,360	3,023	2,337	-1,663	0,560	0,987	1,360
D1	5,300	2,122	3,178	-0,822	0,500	0,946	1,300
D2	5,332	2,131	3,201	-0,799	0,532	0,941	1,332
D3	5,432	2,121	3,311	-0,689	0,632	0,950	1,432
D4	5,394	2,109	3,285	-0,715	0,594	0,953	1,394
D5	5,492	2,131	3,361	-0,639	0,692	0,958	1,492
D6	5,222	2,068	3,154	-0,846	0,422	0,972	1,222
D7	5,154	2,047	3,107	-0,893	0,354	0,987	1,154

3.7. Énergie libre et Potentiel d'ionisation

Le potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (EA), le transfert intégral de charge (TIC) et l'énergie totale de réorganisation (λ_{total}) sont des paramètres appropriés pour évaluer les propriétés d'injection et de transfert de charge [56]. Un PI faible, une EA élevée, un TIC élevée et une λ_{total} faible réduisent le nombre d'états anormaux sur le chemin de la mobilité des charges et permettent un meilleur transfert de charges [57]. Les résultats calculés de ces paramètres sont présentés dans le tableau IV-6 sont illustrés dans la figure IV-7. Le potentiel d'ionisation des composés étudiés augmente dans l'ordre

suivant : D7< D6< D1< D2< D4< R< D3< D5. Les colorants D7, D6, D1, D2 et D4 possèdent des valeurs les plus faibles du PI, ce qui indique que ces colorants présenteront une meilleure capacité d'injection de trous en raison de leurs faibles valeurs du PI. Tous les colorants conçus présentent des valeurs EA supérieures à celles de la référence, ce qui signifie que tous les modifications apportées au niveau de la structure des colorants par rapport à la molécule de référence ont conduit à des meilleurs résultats ce qui pourrait augmenter la capacité de transfert de charge du donneur vers l'accepteur. D'après le tableau IV-6, les valeurs de λ_{total} de tous les colorants sont classés dans l'ordre suivant ; D1< D2< D5< D4< D3< D7< R < D6, ceci dit que tous les colorants possèdent une énergie totale de réorganisation (λ_{total}) plus petite que la référence R sauf D6. En plus, les valeurs de l'énergie de réorganisation des trous (λ_h) de toutes les molécules sont plus petites que celles de λ_e à l'exception de D3 et D4, indiquant ainsi que la mobilité du porteur de trou est supérieure à celle de l'électron. D'autre part, les valeurs calculées du transfert intégrale des électrons de (t_e) sont plus grandes que celles des trous (t_h) sauf pour D3 et D4, ce indique le taux de mobilité des trous est amélioré. Sur la base de nos résultats ci-dessus, tous les colorants étudiés sont de meilleurs candidats pour les cellules solaires organiques.

Tableau IV-6 : Le potentiel d'ionisation (eV), l'affinité électronique (eV), l'intégrale de transfert de charge (eV) et l'énergie de réorganisation totale (eV) calculés au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p).

Colorant	IP	EA	t_e	t_h	λ_e	λ_h	λ_{total}
R	6,379	1,549	0,429	0,340	0,350	0,244	0,594
D1	6,255	2,364	0,442	0,090	0,264	0,203	0,467
D2	6,312	2,359	0,437	0,114	0,267	0,219	0,486
D3	6,437	2,482	0,398	0,494	0,255	0,291	0,546
D4	6,377	2,467	0,390	0,428	0,255	0,290	0,545
D5	6,403	2,576	0,416	0,234	0,291	0,240	0,531
D6	6,134	2,375	0,425	0,359	0,359	0,269	0,628
D7	5,983	2,383	0,374	0,243	0,382	0,165	0,548

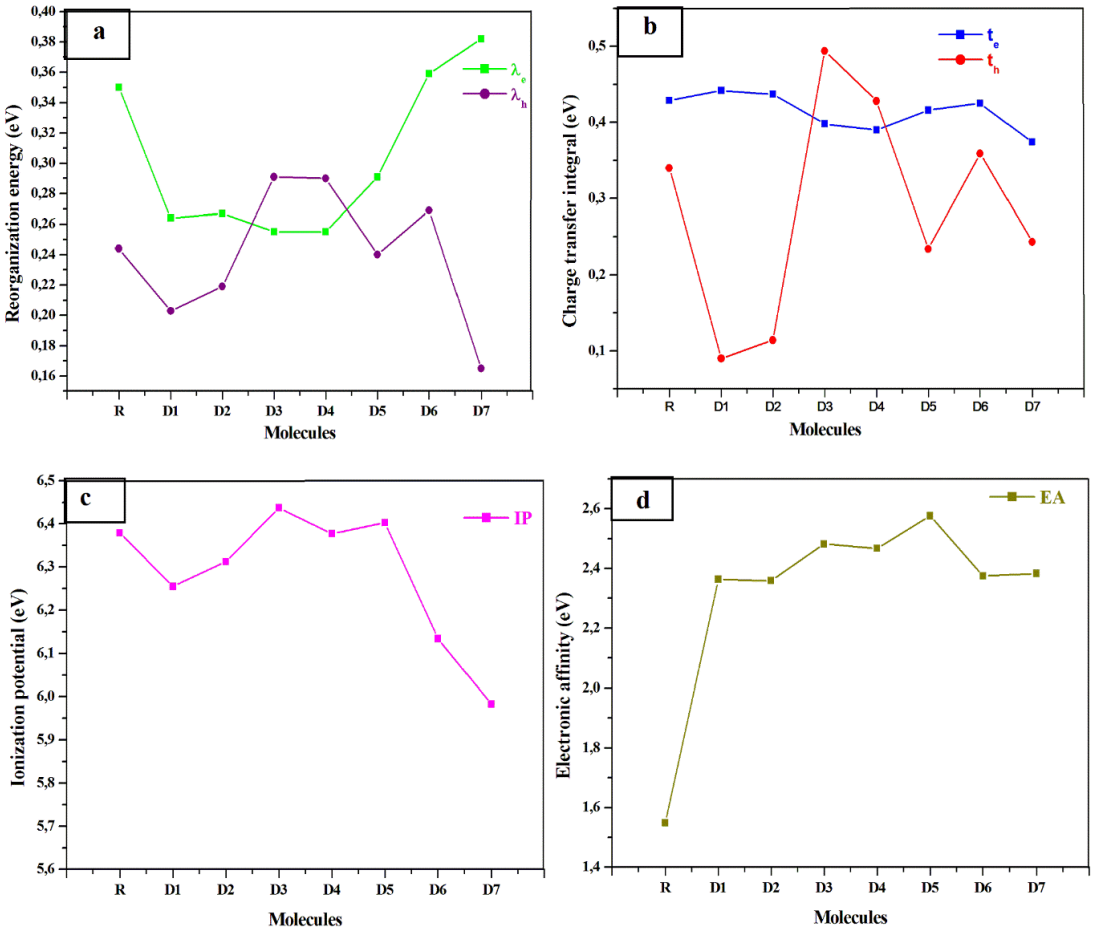


Figure IV-7: Paramètres critiques influençant Jsc l des systèmes étudiés : (a) énergie de réorganisation, (b) le transfert intégral de charge, (c) potentiel d'ionisation et (d) affinité électronique.

3.8. Propriétés optiques des colorants

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), l'énergie d'excitation (E_{ex}), la force d'oscillation (*f)* et les états de transition et leurs contributions de toutes les molécules (D1-D7) et de R ont été prédits au niveau du TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p)sous l'effet du solvant chloroforme. Les λ_{max}, E_{ex}, *f* et états de transition sont illustrés dans le tableau IV-7. Les spectres d'absorption simulés des colorants étudiés sont présentés dans la figure IV-8.

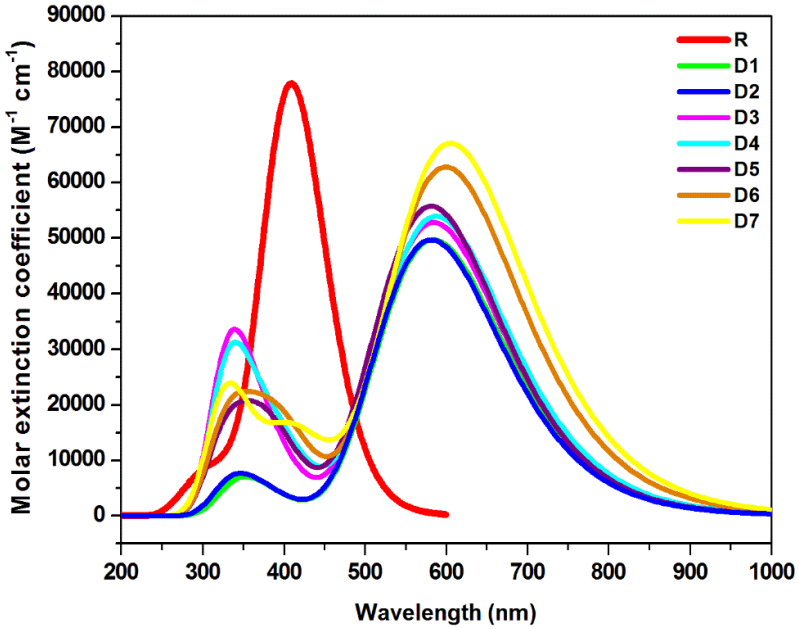


Figure IV-8: Spectres d'absorption des composés étudiés calculés par TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p).

Les spectres d'absorption affichent un profil quasi similaire pour toutes les molécules étudiées, et ils sont plus décalés vers domaine de l'UV visible que le spectre d'absorption de la molécule de référence (R). en effet, les valeurs de λ_{max} diminuent dans l'ordre suivant : D7(605,66 nm) > D6(599,45 nm) > D4(587,78 nm) > D3(584,48 nm) > D1(584,05 nm) > D2(581,74 nm) > D5(581,63 nm) > R(410,01 nm). À partir de ces valeurs, nous pouvons dire que toutes les molécules ont une capacité d'absorption de la lumière solaire dans le domaine du visible supérieure à celle de R, ce qui signifie que la modification des unités donneuses (D1-D7) et l'introduction de l'accepteur auxiliaire (DPP) ont un effet positif sur l'absorption de la lumière solaire des molécules. La contribution la plus intense à la bande principale est une première excitation singlet HOMO-LUMO. Cependant, les premières énergies d'excitation verticale (E_{ex}) des colorants sont classées par ordre décroissant : R > D2=D5> D1> D3> D4 > D6 > D7, ce qui signifie que E_{ex} a diminuée en augmentant la force de retrait des électrons de l'accepteur. Enfin, les colorants D1-D7 présentent une absorption plus élevée avec un petit gap énergétique E_{gap} par rapport à R, ce qui prouve que ces composés pourraient avoir une meilleure performance photovoltaïque, en particulier pour D6 et D7.

Tableau IV-7 : Longueur d'onde d'absorption (λ_{max}), force d'oscillation (*f*) et transitions electronique de tous colorants étudiés au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP / 6-31+G (d. p) dans le solvant chloroforme.

Colorant	état	λ_{max}(nm)	λ_{max}^{exp}(nm)	E_{ex} (eV)	*f*	Transition (%)
R	1	410,01	438 [32]	3,023	1,903	$H \rightarrow L$ (52%)
	2	342,73		3,617	0,180	$H \rightarrow L + 1$ (53%)
	3	301,79		4,108	0,156	$H - 1 \rightarrow L$ (35%)
D1	1	584,05		2,122	1,266	$H \rightarrow L$ (58%)
	2	486,57		2,548	0,003	$H - 1 \rightarrow L$ (52%)
	3	383,35		3,234	0,073	$H \rightarrow L + 1$ (51%)
D2	1	581,74		2,131	1,226	$H \rightarrow L$ (63%)
	2	470,01		2,637	0,002	$H - 1 \rightarrow L$ (55%)
	3	382,88		3,238	0,078	$H \rightarrow L + 1$ (58%)
D3	1	584,48		2,121	1,304	$H \rightarrow L$ (68%)
	2	393,20		3,153	0,169	$H \rightarrow L + 1$ (65%)
	3	366,79		3,380	0,140	$H - 1 \rightarrow L$ (54%)
D4	1	587,78		2,109	1,331	$H \rightarrow L$ (68%)
	2	397,21		3,121	0,237	$H \rightarrow L + 1$ (61%)
	3	376,48		3,293	0,115	$H - 1 \rightarrow L$ (51%)
D5	1	581,63		2,131	1,375	$H \rightarrow L$ (67%)
	2	395,85		3,132	0,174	$H \rightarrow L + 1$ (55%)
	3	374,53		3,310	0,210	$H - 1 \rightarrow L$ (46%)
D6	1	599,45		2,068	1,550	$H \rightarrow L$ (67%)
	2	405,42		3,058	0,273	$H \rightarrow L + 1$ (52%)
	3	374,48		3,310	0,193	$H - 1 \rightarrow L$ (44%)
D7	1	605,66		2,047	1,655	$H \rightarrow L$ (63%)
	2	417,82		2,967	0,330	$H - 1 \rightarrow L$ (48%)
	3	383,67		3,231	0,068	$H \rightarrow L + 1$ (45%)

3.9. Matrice de densité de transition et énergie de liaison des excitons

La matrice de densité de transition (TDM) est l'outil le plus utile pour obtenir un aperçu pertinent de la cohérence électron-trou entre les fragments donneurs et accepteurs d'électrons pendant l'excitation des électrons des molécules étudiées [58]. Les résultats du TDM ont été obtenus en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP/6-31G (d,p) et le logiciel Multiwfn 3.7 sont présentées dans la figure IV-9. TDM est un paramètre qui nous aide a examiné l'absorption de ces colorants à l'état excité (allant jusqu'aux dix états d'excitation). L'effet des atomes d'hydrogène a été ignoré en raison de leur contribution négligeable dans les transitions électroniques. Toutes les molécules étudiées ont été divisées en fragments donneur (D) accepteur auxiliaire (A'), π-espaceur (B) et accepteur (A). Les régions fluorescentes dans la carte TDM des colorants conçus (D1-D7) sont des indicateurs de la densité électronique. D'après la figure IV-9, la cohérence électronique des molécules (D1-D7) est concentrée sur l'accepteur auxiliaire et les régions de l'espaceur, tandis que R a une cohérence sur les fragments de l'espaceur et de l'accepteur, ce qui explique qu'il y a une grande transition de charge des groupements

donneurs vers l'accepteur. L'énergie de liaison des excitons (E_b) est un paramètre crucial pour examiner le potentiel de transmission de charge. E_b de tous les composés a été calculée en utilisant l'équation suivante et les résultats ont été listés dans le tableau IV-8.

$$E_b = E_{gap} - E_{ex} \quad (16)$$

où E_{ex} représente la première énergie d'excitation.

Tableau IV-8 : Calcul de l'énergie de liaison des excitons (E_b) à partir de l'énergie des bandes interdites (E_{gap}) et de l'énergie de première excitation (E_{opt}) de **R** et **(D1-D7)**.

Colorant	E_{gap} (eV)	E_{ex} (eV)	E_b (eV)
R	2,752	3,023	0,271
D1	1,977	2,122	0,145
D2	1,999	2,131	0,132
D3	1,997	2,121	0,124
D4	1,984	2,109	0,125
D5	1,991	2,131	0,140
D6	1,962	2,068	0,106
D7	1,927	2,047	0,120

L'énergie de liaison des excitons E_b de tous les colorants conçus diminuent dans l'ordre R>D1> D5> D2> D4> D3> D7> D6, ce qui indique que les molécules D1-D7 ont des valeurs d'énergie de liaison plus faibles par rapport à R. Cela signifie que le potentiel de dissociation d'exciton est plus élevé, permettant ainsi un transfert de charge efficace. D'après l'analyse TDM et E_b, les fragments divisés ont montré une meilleure transition de charge du fragment donneur au groupement accepteur via l'accepteur auxiliaire et l'espaceur. Enfin, les fragments (D1-D7) présentent une excellente capacité de dissociation des charges par rapport au fragment (R) et peuvent donc être utilisés comme sensibilisateurs à colorants pour les DSSCs.

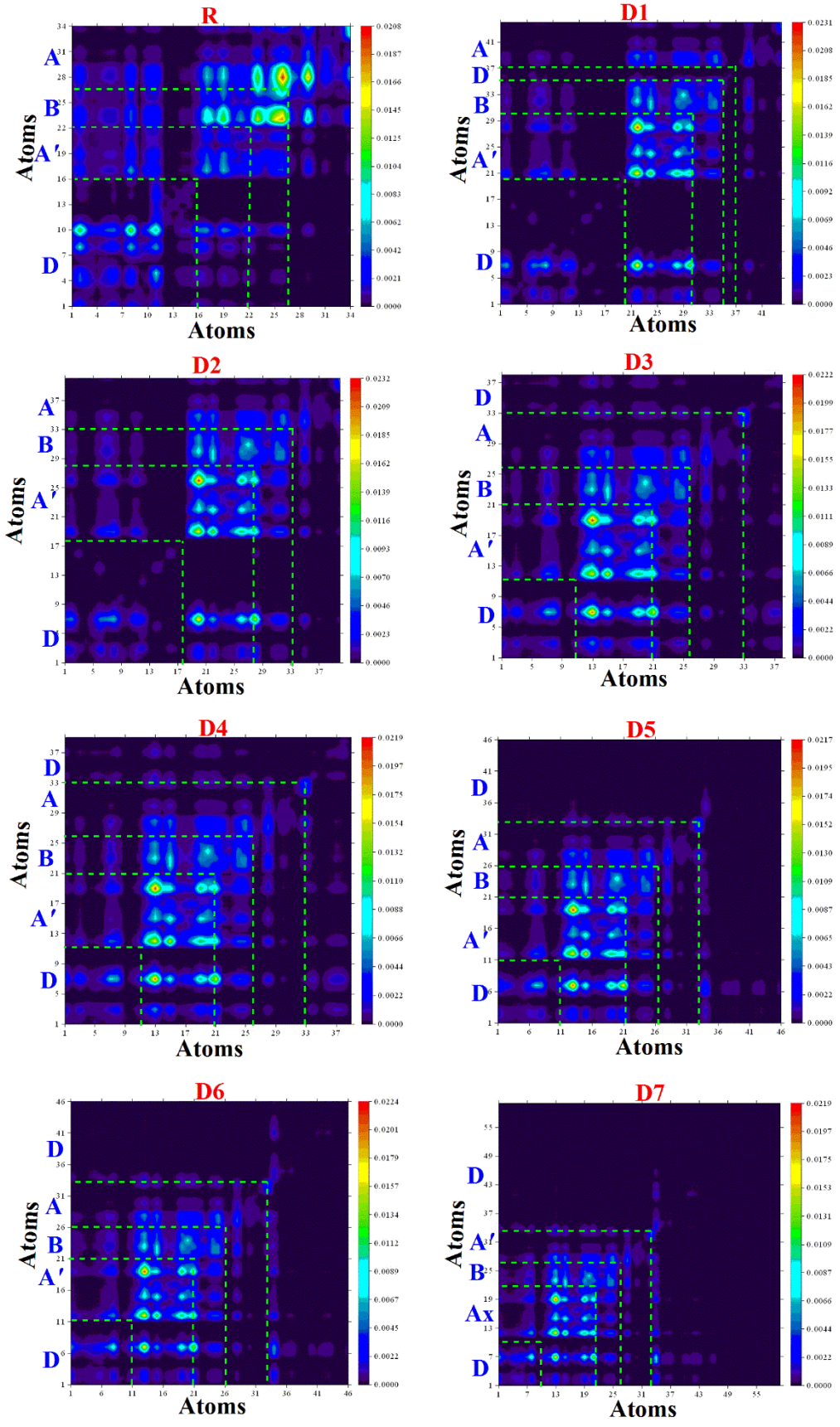


Figure IV-9: TDM de tous les colorants conçus.

4. Adsorption sur la surface de TiO_2

Pour étudier les performances des cellules solaires, il est important d'analyser les propriétés optiques et électroniques des colorants liés au semi-conducteur (TiO_2). L'interaction du colorant avec la surface du TiO_2 par le biais de l'accepteur varie selon les différents types de liaison [59]. Cependant, il est important de noter que le choix du mode d'adsorption approprié au groupe d'ancrage est nécessaire pour assurer une injection électronique efficace du groupement donneur. Dans la littérature, trois différents modes de liaison sont prédominants tels que la liaison monodenté, chélaté et pont bidenté, bien que ce dernier soit le plus stable [60]. Ainsi, dans cette étude, l'interaction entre les colorants et le TiO_2 a été optimisée par la liaison pont bidentate, qui est considérée comme le mode le plus stable [61-62]. Pour étudier L'interaction du colorant avec la surface du semiconducteur, le cluster $(TiO_2)_8$ a été adopté, en raison de ses propriétés électroniques équilibrées (CB ≈ 4,0 eV et la bande interdite est de 3,18 eV) [63].

Les structures optimisées de tous les colorants adsorbés sur la surface sont illustrées dans la figure IV-10. Il est approprié de mentionner que les énergies d'adsorption (E_{ads}) ont été calculées en utilisant l'équation suivante.

$$E_{ads} = E_{Dye@TiO_2} - (E_{Dye} + E_{TiO_2}) \qquad (17)$$

où E_{Dye} et E_{TiO_2}représentent l'énergie totale du colorant isolé et du l'énergie TiO_2 respectivement, et $E_{Dye@TiO_2}$représente l'énergie totale du colorant adsorbé sur la surface du TiO_2 (101).

Les valeurs calculées de l'énergie d'adsorption de tous les colorants sont représentées sur la figure IV-10. Les valeurs calculées de E_{ads} vont de -2,661 à -2,239 eV pour D1-D7 et pour R est de -2,918 eV. Ces valeurs négatives indiquent que les colorants conçus subissent une forte chimisorption sur la surface du TiO_2 [64], indiquant qu'un transfert d'électrons de la LUMO du colorant vers la bande de conduction du TiO_2 a eu lieu efficacement. D'après les valeurs de la figure ci-dessous, la longueur de la liaison entre Ti et O du groupe -COOH (groupe carboxylate) dans tous les colorants varie de 1,95 à 2,06 Å, ce qui suggère qu'il y a une forte interaction entre la surface du TiO_2 et les molécules étudiées (D1-D7).

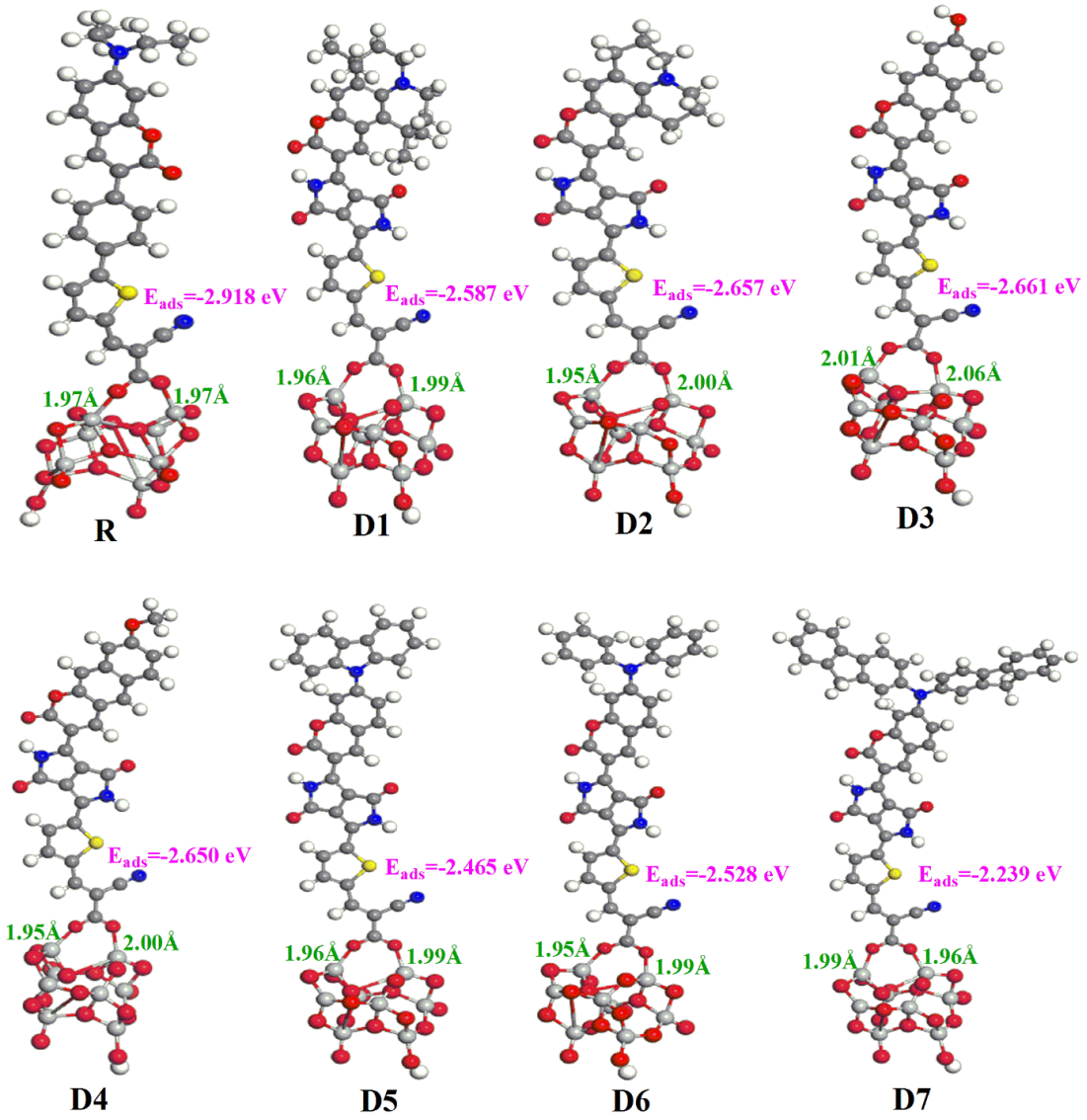


Figure IV-10: Les structures optimisées, les longueurs de liaison (Å) et l'énergie d'adsorption (eV) des systèmes colorant@TiO_2

4.1. FMOs et PDOS du colorant adsorbé sur TiO_2

Les FMO peuvent fournir des informations précises sur les caractéristiques du transfert de charge intramoléculaire (TCI) des systèmes colorants@TiO_2. Les densités d'orbitales moléculaires des niveaux HOMO, HOMO-1, LUMO, LUMO+1 sont présentées dans la figure IV-11. Nous pouvons voir que la densité de HOMO pour tous les colorants est principalement concentrée sur le donneur et s'étend sur le fragment accepteur auxiliaire, tandis que sur la HOMO-1 est localisé sur l'ensemble du colorant. D'autre part, la densité de LUMO est principalement concentrée sur l'accepteur et s'étend sur le long de l'espaceur et de l'accepteur auxiliaire, et pour LUMO+1 est complètement localisé sur le cluster TiO_2. Ainsi, ce résultat confirme que le transfert de charge (CT) a eu lieu entre la partie donneuse du colorant vers l'accepteur TiO_2.

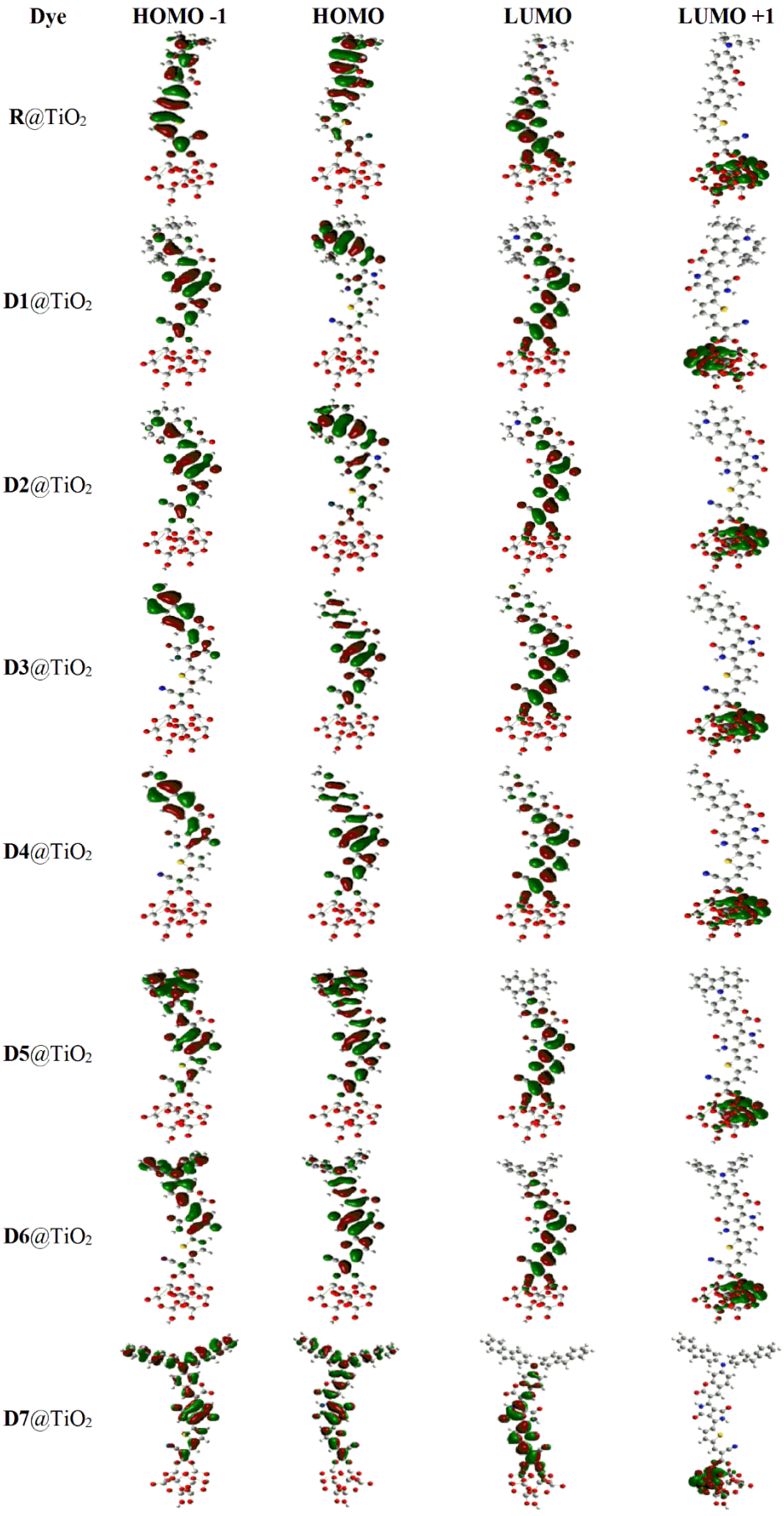


Figure IV-11: Orbitales moléculaires de frontières de tous les colorant@ $(TiO_2)_8$.

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques et l'alignement des bandes des surfaces du système colorant@TiO_2, il est utile d'évaluer le PDOS et l'énergie de la bande interdite (E_{gap}) des colorants adsorbés. Après l'adsorption, la bande interdite des complexes est réduite, en raison de l'introduction de niveaux d'énergie moléculaire occupés dans les régions de la bande interdite du colorant [65]. Les PDOS et E_{gap} de tous les colorants@TiO_2 sont présentés dans la figure IV-12 et le tableau IV-9 respectivement. Après adsorption, le PDOS de tous les fragments des colorants est plus faible comparé à celui de la surface de TiO_2. En outre, les PDOS des molécules de colorant adsorbées se déplacent vers des énergies plus élevées, et le gap énergétique calculée de tous les colorants@TiO_2 diminue dans l'ordre suivant R@TiO_2 > D3@TiO_2 > D4@TiO_2 > D5@TiO_2 > D6@TiO_2 > D2@TiO_2 > D7@TiO_2 > D1@TiO_2, ce qui indique que la valeur E_{gap} de tous les colorants@TiO_2 est réduite de 0.289 à 0,895 eV par rapport aux colorants isolés (tableau IV-2). Ceci peut être attribué à une quantité significative de charge transférer du colorant vers la surface du TiO_2. Les résultats ci-dessus montrent que la bande interdite de tous les colorants est inférieure à celle de R, ce qui implique que ces molécules peuvent fournir une force motrice suffisante pour l'injection électronique, ce qui est essentiel pour les applications DSSC.

Tableau IV-9 : Les niveaux d'énergie HOMO, LUMO et gap énergétique en (eV) pour tous les colorants étudiés après liaison avec $(TiO_2)_8$.

Colorant	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{gap}
R@TiO_2	-5,861	-4,004	1,857
D1@TiO_2	-5,826	-4,351	1,474
D2@TiO_2	-5,925	-4,367	1,558
D3@TiO_2	-6,132	-4,424	1,708
D4@TiO_2	-6,086	-4,399	1,686
D5@TiO_2	-6,097	-4,458	1,639
D6@TiO_2	-5,891	-4,263	1,628
D7@TiO_2	-5,764	-4,223	1,541

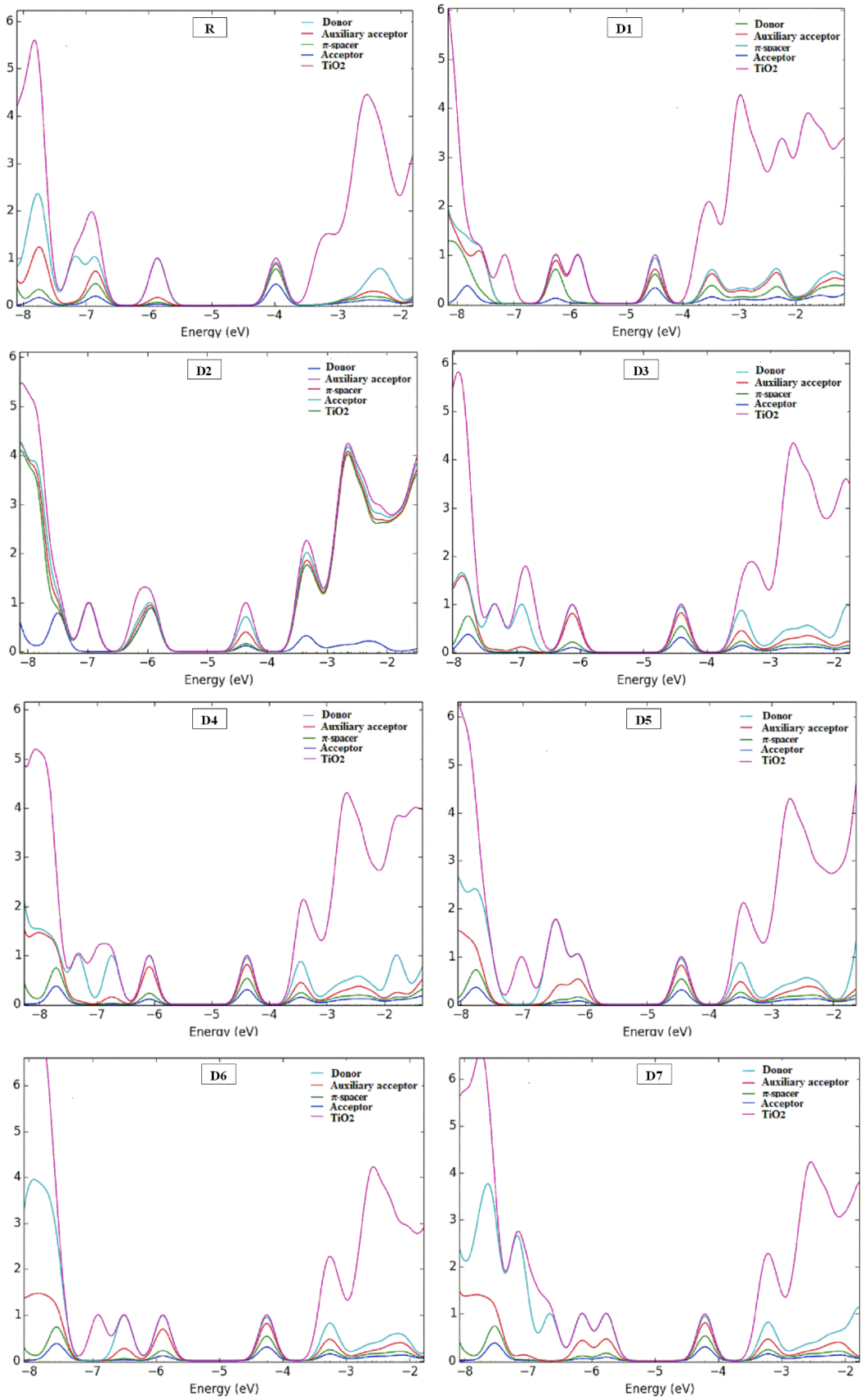


Figure IV-12: Graphiques des densités partielles d'états (PDOS) pour tous les colorants adsorbés sur le cluster $(TiO_2)_8$.

4.2. Propriétés optiques du colorant adsorbé sur le TiO_2

Les propriétés d'absorption des systèmes étudiés après adsorption sur TiO_2 telles que la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), la force d'oscillation (f), les énergies d'excitation (E_{ex}), et le caractère des transitions ont été calculées à l'aide de la fonctionnelle CAM-B3LYP couplée à la base 6-31G(d,p) et la base LANL2DZ et les résultats correspondants sont présentés dans le tableau IV-10. Cependant, nous remarquons que les colorants@TiO_2 ont subi un effet bathochrome, illustré par le décalage vers le rouge des spectres d'absorption UV/Vis par rapport aux colorants isolés, avec une différence de 85,55 pour R, 116,23 pour D1@TiO_2 , 114,37 pour D2@TiO_2 , 107,06 pour D3@TiO_2 , 110,97 pour D4@TiO_2 , 104,7 pour D5@TiO_2 , 122,04 pour D6@TiO_2 et 116,31 nm pour D7@TiO_2 . De même, pour les valeurs λ_{max}, les colorants@TiO_2 présentent des énergies d'excitation plus faibles que les colorants isolés correspondants, conduisant ces colorants à absorber davantage des photons dans les régions UV-visible. En outre, la force de l'oscillateur (f) de tous les colorants a été augmentée par rapport aux colorants isolés, conduisant à l'amélioration de l'énergie de collecte de la lumière et par conséquent ces résultats confirment que le couplage entre les colorants et la surface TiO_2 est efficace.

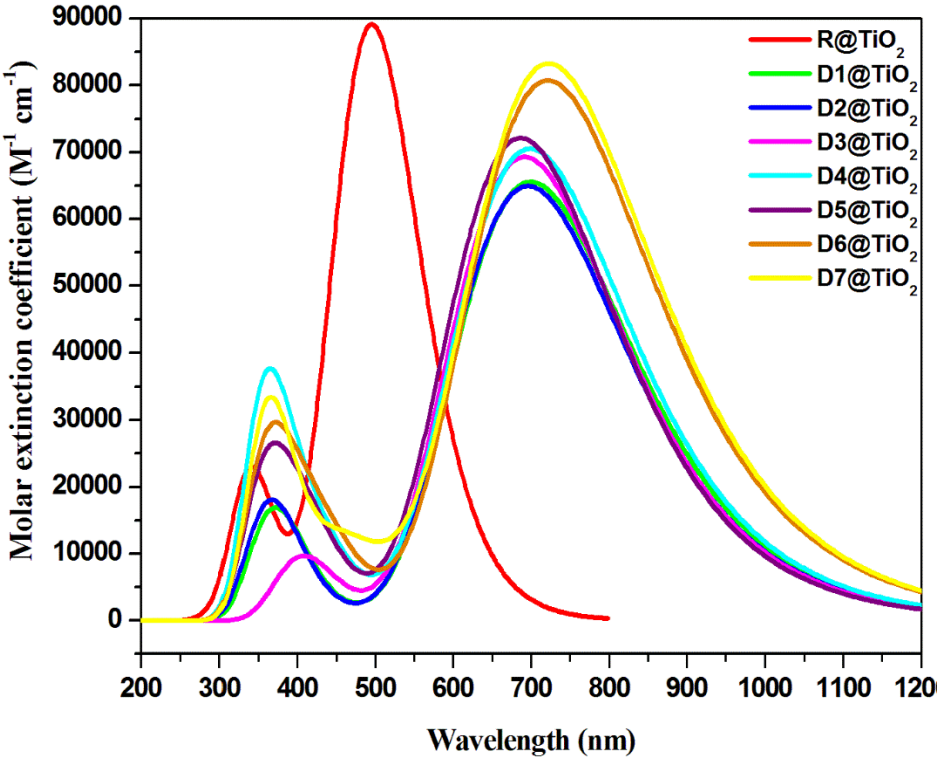


Figure IV-13: Les spectres UV-Vis de tous les composés après liaison avec l'interface $(TiO_2)_8$.

Tableau IV-10 : Longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), forces d'oscillation (*f*) et transition électronique de tous les colorants@TiO_2 sous l'effet du solvant chloroforme.

Colorant	état	λ_{max}(nm)	E_{ex} (eV)	*f*	Transition (%)
R@TiO_2	1	495,56	2,501	2,199	$H \rightarrow L$ (54%)
	2	374,32	3,312	0,078	$H-1 \rightarrow L$ (51%)
	3	339,17	3,655	0,524	$H \rightarrow L+1$ (36%)
D1@TiO_2	1	700,28	1,770	1,612	$H \rightarrow L$ (49%)
	2	568,72	2,180	0,017	$H-1 \rightarrow L$ (46%)
	3	417,34	2,970	0,037	$H \rightarrow L+2$ (37%)
D2@TiO_2	1	696,11	1,781	1,601	$H \rightarrow L$ (56%)
	2	543,97	2,279	0,009	$H-1 \rightarrow L$ (51%)
	3	416,41	2,977	0,054	$H \rightarrow L+2$ (43%)
D3@TiO_2	1	691,54	1,792	1,710	$H \rightarrow L$ (68%)
	2	426,78	2,905	0,091	$H \rightarrow L+2$ (60%)
	3	399,26	3,105	0,162	$H-1 \rightarrow L$ (54%)
D4@TiO_2	1	698,75	1,774	1,741	$H \rightarrow L$ (68%)
	2	433,69	2,858	0,163	$H \rightarrow L+2$ (56%)
	3	411,90	3,010	0,138	$H-1 \rightarrow L$ (49%)
D5@TiO_2	1	686,33	1,806	1,780	$H \rightarrow L$ (66%)
	2	432,96	2,863	0,127	$H \rightarrow L+2$ (47%)
	3	409,97	3,024	0,182	$H-1 \rightarrow L$ (43%)
D6@TiO_2	1	721,49	1,718	1,993	$H \rightarrow L$ (66%)
	2	442,46	2,802	0,201	$H-1 \rightarrow L$ (45%)
	3	412,62	3,004	0,153	$H-1 \rightarrow L+1$(41%)
D7@TiO_2	1	722,63	1,715	2,055	$H \rightarrow L$ (59%)
	2	467,62	2,651	0,275	$H-1 \rightarrow L$ (53%)
	3	426,45	2,907	0,017	$H \rightarrow L+2$ (35%)

5. Conclusions

Dans cette étude, sept molécules organiques de type D- A- π -A avec différentes unités donneuses liées au dicétopyrrolopyrrole (DPP) comme accepteur auxiliaire ont été conçues et étudiées avec des méthodes DFT et TD-DFT pour une application potentielle dans les DSSCs. Les structures géométriques, les niveaux d'énergie, les spectres d'absorption, les analyses FMO et NBO, l'énergie d'injection et de la régénération du colorant, le potentiel d'ionisation, la matrice de densité de transition et l'énergie de liaison des excitons ont été calculés et examinés. En outre, les principaux paramètres associés aux propriétés électroniques et optiques des colorants@TiO_2 ont été calculés et étudiés. Tous les résultats des colorants à l'état isolé sont remarquables. (D1-A7) ont présenté des bandes interdites plus petites, ce qui a amélioré le transfert de charge intramoléculaire entre le groupe donneur d'électrons et le groupe accepteur, et sont accompagnées avec de valeurs λ_{max} plus élevées (581,63 à 605,66 nm) que R (410,01nm) sous l'effet du solvant $CHCl_3$. Des valeurs d'énergie de réorganisation totale plus

faibles indiquent que toutes les molécules conçues présentent une mobilité de charge plus élevée que la molécule de référence (R). Ainsi, tous les colorants conçus sont de bons candidats pour le dispositif DSSC. En examinant les structures géométriques, le PDOS, l'énergie de la bande interdite, les énergies d'adsorption et les spectres d'absorption de tous les systèmes colorant@TiO_2, nous déduisons un fort couplage électronique entre le colorant et la surface TiO_2. D1-D7 présentent des énergies d'adsorptions plus faibles, des bandes interdites plus petites et des spectres d'absorptions plus décalés vers le rouge. Ainsi, toutes les molécules étudiées pourraient être potentiellement impliquées dans l'amélioration des performances photovoltaïques. Enfin, en se basant sur tous les résultats ci-dessus et l'évaluation des propriétés structurelles, électroniques et optiques des colorants conçus, nous avons déduit que tous les composés ont un potentiel approprié pour une application en tant que sensibilisateurs à colorants pour les cellules solaires organiques, en particulier D6 et D7.

References

[1] M. Freitag, J. Teuscher, Y. Saygili, et al, Photon 11 (2017) 372-379.
[2] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, Renewable and Sustainable Energy Reviews 68 (2017) 234-246.
[3] V. Sugathan, E. John, K. Sudhakar, Renewable and Sustainable Energy Reviews 52 (2015) 54-64.
[4] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737-740.
[5] L. Zhang, X. Yang, W. Wang, G.G. Gurzadyan, J. Li, X. Li, J. An, Z. Yu, H. Wang, B. Cai, A. Hagfeldt, L. Sun, ACS. Energy. Lett. 4, (2019) 943-951.
[6] M. Sokolsky, J. Cirak, acta electrotechnica Informatica, 10 (2010) 78-81.
[7] S. Cai, G. Tian, X. Li, J. Su, H. Tian, J. Mater. Chem. A, 1 (2013) 11295-11305.
[8] B. Aruni, Z. Zahir, G. Sachindra, K. Ashoka, P. Ishanie Rangeeka, Journal of Renewable and Sustainable Energy, 10 (2018) 043504.
[9] A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc, 124 (2014) 646-654.
[10] A. Mahmood, Solar Energy, 123 (2016) 127-144.
[11] A. Irfan, H. Aftab, A. G. Al-Sehemi, Journal of Saudi Chemical Society, 18 (2014) 914-919.
[12] R. Tarsang, V. Promarak, T. Sudyoadsuk, S. Namuangruk, S. Jungsuttiwong. Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry, 273 (2014) 8-16.
[13] P. Pounraj, V. Mohankumar, M. Senthil Pandian, P. Ramasamy, J Mol Graph Model, 79 (2018) 235-253.
[14] R. Chen, X. Yang, H. Tian, L. Sun, Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry, 189 (2007) 295-300.
[15] H. Q. Xia, C.P. Kong, J. Wang, F. Q. Bai, H. X. Zhang, RSC. Adv, 4 (2014) 50338-50350.
[16] Y. Wu, W. Zhu, Chem. Soc. Rev, 42 (2013) 2039-2058.
[17] S. Jiang, Y. Chen, Y. Li et L. Han, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 384 (2019) 112031.
[18] A. Slimi, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch, I. Zorkani, M. Bouachrine, Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 398 (2020)112572.
[19] H. B. Zhu, B. Liu, J. C. Liu, W. W. Zhang, W. H. Zhu, J. Phys. Chem C, 3 (2015) 6882-6890.
[20] W. L. Ding, D. M. Wang, Z. Y. Geng, X. L. Zhao, Y. F. Yan, J. Phys. Chem C, 117 (2013) 17382-17398.
[21] A. Blaszczyk, Dyes and Pigments, 149 (2017) 707-718.
[22] S. H. Kim, C. Sakong, J. B. Chang, B. Kim, M. J. Ko, D. H. Kim, K. S. Hong, J. P. Kim, Dyes and Pigments, 97 (2013) 262-271.
[23] L. Han, R. Kang, X.Y. Zu, Y.H. Cui, J.R. Gao, Photochem. Photobiol. Sci. 14 (2015) 2046-2053.
[24] M. Souilah, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, H. Zgou, Res. Chem. Intermed, 47 (2021) 875-893.
[25] L. Han, J.G. Zhao, B. Wang, S.L. Jiang, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 326 (2016) 1-8.
[26] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. El Khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch, I. Zorkani, M. Bouachrine, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 204 (2021) 113048.
[27] O. Britel, A. Fitri, A.T. Benjelloun, A. Slimi, M. Benzakour, M. Mcharfi, Journal of Photochemistry and Photobiology A, 428 (2022) 113870.
[28] H. Etabti, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Hachi, M. Benzakour, M. Mcharfi, Research on Chemical Intermediates, 47 (2021) 4257-4280.
[29] V.A. Chiykowski, B. Lam, C. Du, C.P. Berlinguette, Chem. Commun, 53 (2017) 2367-2370

[30] M. Bouachrine, A. Azaid, T. Abram, R. Kacimi, M. Raftani, A. Sbai, T. Lakhlifi, Turkish Computational and Theoretical Chemistry**,** 5 (2021) 24-34.
[31] J. Wang, H. Li, N. N. Ma, L. K .Yan, Z. M. Su, Dyes and Pigments, 99 (2013) 440-446.
[32] L. Han, H. Wu, Y. Cui, X. Zu, Q. Ye, J. Gao, Journal of Photochemistry & Photobiology A : Chemistry, 290 (2014) 54-62.
[33] J. Zhang, H. B. Li, J. Z. Zhang, Y. Wu, Y. Geng, Q. Fu, Z. M. Su, J. Mater. Chem A, 1 (2013) 14000-14007.
[34] H. Xia, C. P. Kong, J. Wang, F. Q. Bai, H. X. Zhang, RSC. Adv, 4 (2014) 50338.
[35] R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, K. Hara, G. Fujihashi, S. Takano, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 4818-4822.
[36] D. Jacquemin, E.A. Perpete, I. Ciofini, C. Adamo, Acc. Chem. Res, 42 (2009) 326-334.
[37] H. Tian, X. Yang, J. Cong, R. Chen, C. Teng, J. Liu, Y. Hao, L. Wang, L. Sun, Dyes and Pigments, 84 (2010) 62-68.
[38] A. Mahmood, M. H. Tahir, A. Irfan, A. G. Al-Sehemi, M. S. Al-Assiri, Comput. Theor. Chem, 1066 (2015) 94-99.
[39] A. El Assyry, R. Jdaa, B. Benali, M. Addou, A. Zarrouk, J. Mater. Environ. Sci, 6 (2015) 2612-2623.
[40] Z. M. E. Fahim, S. M. Bouzzine, Y. Ait Aicha, M. Bouachrine, M. Hamidi, Res Chem Intermed, 44 (2018) 2009-2023.
[41] L. Zhang, W. Shen, R. He, X. Liu, X. Tang, Y. Yang, M. Li, Org. Electron, 32 (2016) 134-144.
[42] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Omasi, 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, V. Bakken, 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, A.M.A. 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 09, Revision A02 (Gaussian Inc, Wallingford, 2009).
[43] A.D. Becke, J. Chem. Phys, 98 (1993) 1372.
[44] A.D. Becke, Phys. Rev, 38 (1988) 3098.
[45] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, S. Elkhattabi, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, Mol. Phys, 118 (2019) 1-14 .
[46] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, J. Comput. Chem. 24 (2003) 669-81.
[47] V. Barone, M. Cossi, J. Phys. Chem. A, 102 (1998) 1995-2001
[48] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: a multifunctional wave function analyser, J. Comput. Chem. 33 (2012) 580-592.
[49] A. Arunkumar, S. Shanavas, P. M. Anbarasan, J. Comput. Electron, 17 (2018) 1410-1420.
[50] S. U. D. Khan, A. Mahmood, U. A. Rana, S. Haider, Theor. Chem. Acc, 134 (2015) 1596.
[51] S. Zahid, A. Rasool, M. Ans, M. Akhter, J. Iqbal, M. Al-Buriahi, S. Alomairy, Z. Alrowaili, Solar Energy, 231 (2022) 793-808.
[52] S. Zahid, A. Rasool, M. Ans, M. Yaseen, J. Iqbal, Energy Fuels, 35 (2021) 15018.
[53] A. Musawwir, A. Farhat, R. A. Khera, A. R. Ayub, J. Iqbal, Computational and Theoretical Chemistry, 1201 (2021) 113271.
[54] J. Preat, C. Michaux, D. Jacquemin, E.A. Perpete, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 16821.

[55] A. Rasool, S. Zahid, M. Ans, S. Muhammad, K. Ayub, J. Iqbal, ACS Omega, 7 (1) (2022) 844-862.
[56] T. Sutradhar, A. Misra, J. Phys. Chem, A. 122 (16) (2018) 4111-4120.
[57] L. Zhang, W. Shen, R. He, X. Liu, X. Tang, Y. Yang, M. Li, Org. Electron, 32 (2016) 134-144.
[58] A. Rasool, S. Zahid, R. A. Shehzad, M. Salim Akhter, J. Iqbal, Comput. Theor. Chem 1203 (2021) 113359.
[59] L.L. Estrella, M.P. Balanay, D.H. Kim, J. Phys. Chem, A 120 (2016) 5917-5927.
[60] K. Paredes-Gil, F. Mendizabal, D. Páez-Hernández, R. Arratia-Pérez, Comput. Mater. Sci. 126 (2017) 514-527.
[61] C. Anselmi, E. Mosconi, M. Pastore, E. Ronca, F. De Angelis, Phys. Chem. Chem. Phys, 14 (2012) 15963.
[62] J. Zheng, K. Zhang, Y. Fang, Y. Zuo, Y. Duan, Z. Zhuo, X. Chen, W. Yang, Y. Lin, M. S. Wong, F. Pan, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (2015) 25341-25351.
[63] C. Lin, Q. Xia, K. Li, J. Li, Z. Yang, Theoretical Study of Ultrafast Electron Injection into a Dye/TiO_2 System in Dye-Sensitized Solar Cells, J. Korean Phys. Soc, 72 (2018) 1307-1312.
[64] D. Rakesh, A. Shahnaz, J. K. Dhruba, Materials Today Communications, 22 (2020) 100731.
[65] J. K. Roy, S. Kar, J. Leszczynski, Scientific Reports, 8 (2018) 10997.

Chapitre V: Etude structurale des systèmes D- π-A-π-A de dérivés de coumarine destinés aux DSSCs

1. Introduction

Les sept colorants organiques à base de coumarine (D1-D7) etudiées et analysées dans le chapitre IV possèdent des propriétés géométriques, électroniques, optiques et photovoltaïques intéressantes, ce qui nous amène à étudier des nouvelle structures de la même famille de colorants de type D-π -A-π-A, fondée sur un allongement de la chaine en introduisant un accepteur auxiliaire entre deux thiophenes dans les systémes etudiées dans le chapitre IV, en vue de les utiliser dans la couche active des cellules solaires de type DSSC.

En outre, l'efficacité du colorant peut être considérablement améliorée par des modifications appropriées sur le donneur [1-2], l'espaceur π [3-4] et l'accepteur [5-6]. Les propriétés optoélectroniques du sensibilisateur organique ont été améliorées en utilisant de nouvelles structures, telles que D-A-π-A [7-8], D-D′-π-A [9] et D-π- A- π -A [10]. Les structures D-π- A- π -A sont formées par l'ajout d'un accepteur auxiliaire (A) dans la structure D-π- π -A pour faciliter le transfert d'électrons du groupement donneur d'électrons au groupement accepteur et améliorer la photostabilité des cellules solaires [11-13].

Divers sensibilisateurs organiques sont utilisés comme donneurs d'électrons tels que la coumarine [14-16], l'indoline [17-18], le carbazole [19-20], la triarylamine [21-22]. Les dérivés de la coumarine sont utilisés comme donneurs d'électrons, sont caractérisés par une forte absorption dans le domaine UV visible du spectre solaire et un niveau d'énergie correspondant au TiO_2 [23].

L'objectif de ce travail est de concevoir des nouvelles structures de différents donneurs à base de coumarine en introduisant le dicétopyrrolopyrrole (DPP) comme accepteur auxiliaire entre les deux thiophene comme indiqué dans le schéma 1 pour améliorer d'avantage les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques. Les structures géométriques, le gap énergétique, les spectres d'absorption, l'énergie libre d'injection (ΔG^{inject}), l'énergie libre de régénération (ΔG_{reg}) et les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques ont été obtenus par les méthodes de calcul DFT et TD-DFT afin d'évaluer leurs applications en tant que sensibilisateurs dans les DSSC.

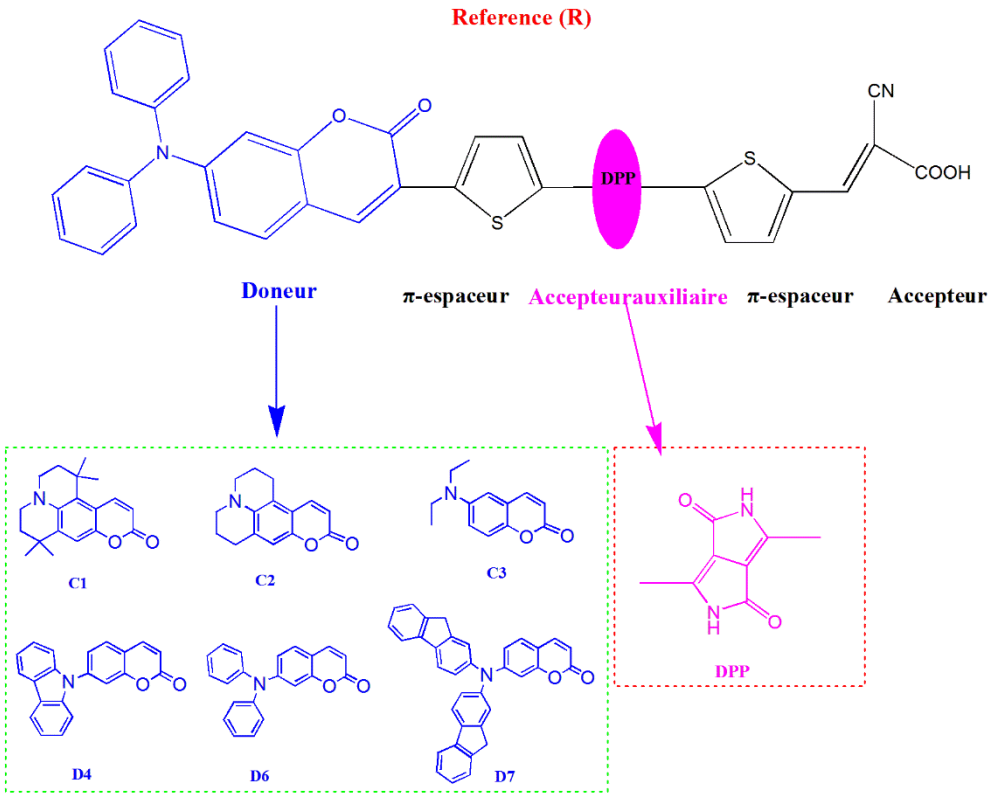


Figure V-1: Structures moléculaires des molécules étudiées à l'état isolé.

2. Méthodologie du travail

Les structures géométriques à l'état fondamental de tous les composés organiques ont été entièrement optimisées par la méthode DFT avec la fonctionnelle d'échange et de B3LYP [24-25], couplée à la base 6-31G(d,p). Pour s'assurer que les géométriques optimisées l'état fondmental sont au minimun, le calcul des fréquences a été réalisé. Les spectres d'absorption UV-Vis des molécules étudiées ont été obtenus par la méthode DFT dépendente du temps (TD-DFT) avec la fonctionnelle CAM B3LYP en utilisant le modèle de continuum polarisable (IEF-PCM), pour tenir compte les effets de solvant ($CHCl_3$) [26-27]. Tous les calculs éffectués ont été réalisés à l'aide de code Gaussian 09 [28].

3. Résultats et discussion

3.1. Structures optimisées de colorants à l'état isolé

Les structures des molécules de type D-π-A-π-A sont optimisées par la méthode DFT/B3LYP/6-31 G (d,p) et présentées dans la figure 2. Les longueurs des liaisons et les angles dièdres sont regroupés dans le tableau 1. Les grandeurs L_1, L_2, L_3 et L_4 et Φ_1, Φ_2, Φ_3 et Φ_4 représentent respectivement la longueur de liaison et les angles dièdres entre le donneur et l'espaceur π, entre l'espaceur π et l'accepteur auxiliaire, entre l'accepteur auxiliaire et l'unité d'espaceur π et l'unité d'espaceur π et l'accepteur (voir figure V-2).

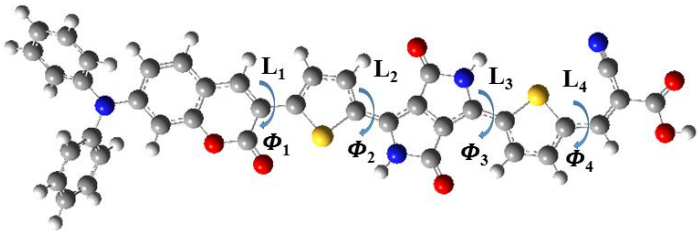


Figure V-2: Structure D-π-A-π-A indique la longueur des liaisons (L_1, L_2, L_3 et L_4) et les angles dièdres (Φ_1, Φ_2 , Φ_3 et Φ_4).

Tableau V-1 : Paramètres géométriques calculés pour toutes les structures optimisées dans leur état fondamental (S0), longueurs de liaison en angströms (Å) et angles dièdres en degrés (°).

Colorant	L_1	L_2	L_3	L_4	Φ_1	Φ_2	Φ_3	Φ_4
R	1,456	1,439	----	1,422	179,41	178,13	------	-179,99
C1	1,455	1,424	1,428	1,424	179,55	-179,93	-179,77	-179,97
C2	1,455	1,424	1,428	1,424	-179,42	-179,96	179,95	-179,98
C3	1,453	1,423	1,428	1,423	-179,51	-179,96	179,88	179,92
C4	1,454	1,426	1,429	1,425	179,46	179,79	179,74	179,98
C5	1,453	1,424	1,428	1,424	-179,50	179,91	179,72	179,91
C6	1,453	1,423	1,428	1,424	-178,59	-179,84	-179,98	-179,92

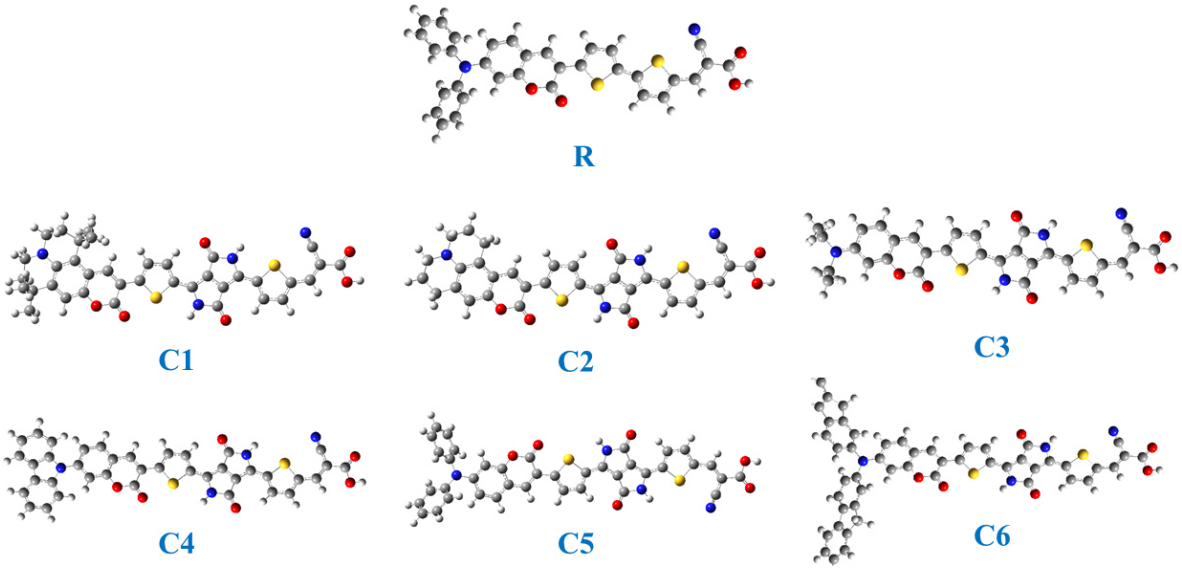


Figure V-3: Structures optimisées des composés étudiés à l'état isolé.

Comme nous le savons, le processus de transfert de charge, les propriétés électroniques et optiques sont meilleures avec la coplanarité de la structure géométrique des colorants. A partir du Tableau IV-1, les angles dièdres sélectionnés Φ_1, Φ_2, Φ_3 et Φ_4 de tous les colorants sont quasi identiques. Cela montre que le degré de conjugaison de tous les colorants ne change pas évidemment, ce qui signifie que tous les colorants conçus ont une conformation plane. Cela facilite le transfert de charge entre les groupes donneur et accepteur à travers l'accepteur auxiliaire et les espaceurs et améliorera l'efficacité de collecte de lumière de tous les colorants. En revanche, les valeurs des distances L1, L2, L3 et L4 (figure

IV-2) de tous les colorants sont comprises entre 1,423 et 1,455Å, ces valeurs sont inférieures à celle d'une liaison simple C-C (1,540 Å) et proche d'une liaison double C=C (1,340Å), ce qui améliore le caractère de TCI, cela est important pour décaler les spectres d'absorption vers le rouge.

3.2. Propriétés électroniques et orbitales moléculaires de frontière (FMO)

L'analyse de la contribution FMO est importante pour évaluer les performances des colorants organiques. En particulier, elle est appliquée pour déterminer le caractère de séparation et de transfert de charge des sensibilisateurs à colorant [49]. Les FMOs et la distribution électronique des orbitales moléculaires occupées les plus élevées (HOMO) et des orbitales moléculaires inoccupées les plus basses (LUMO) de tous les colorants étudiés sont présentés dans la figure V-3. Nous observons que la distribution électronique de l'HOMO pour tous les colorants est étendue sur presque toute la molécule, tandis que la distribution électronique du LUMO est principalement distribuée sur l'accepteur auxiliaire, les espaceurs π et accepteur pour tous les colorants. Par conséquent, toutes les molécules étudiées affichent une meilleure performance en termes de transfert de charge intramoléculaire.

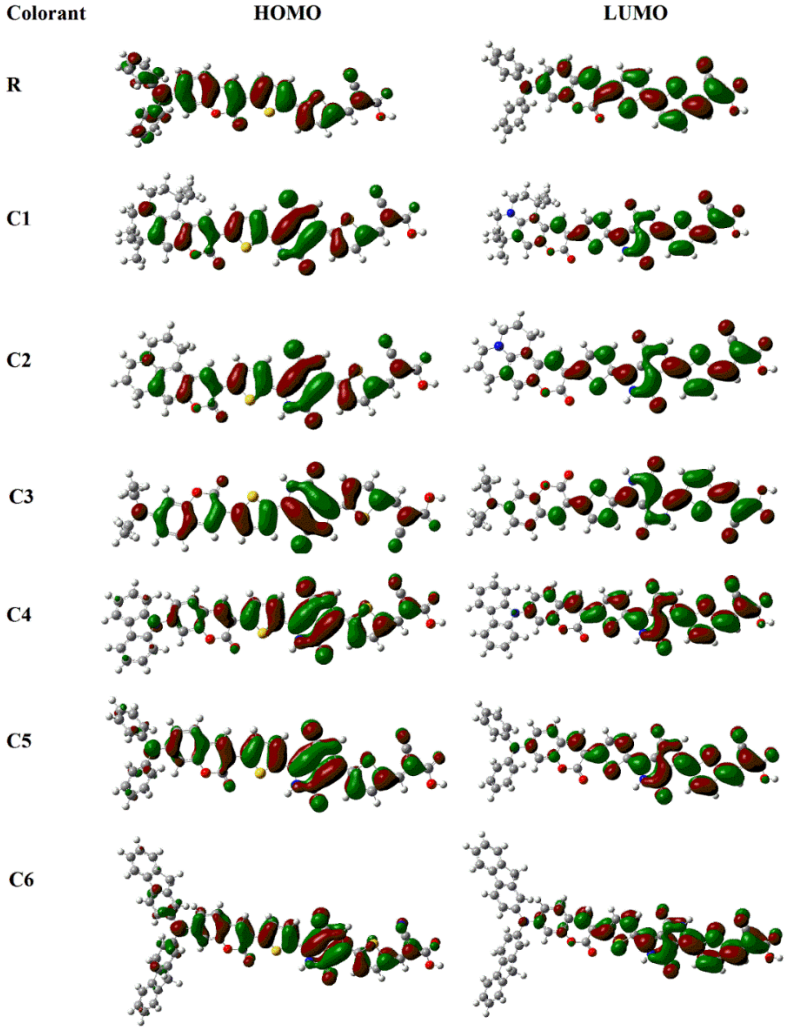


Figure V-4: Densité électronique des orbitales HOMOs et LUMOs de tous les colorants étudiées.

Pour un transfert de charge efficace du colorant excité vers la bande de conduction (BC) du TiO_2, les HOMO et LUMO doivent correspondre à la BC du TiO_2 et au potentiel du couple redox (iodure/triiodure) [29]. Les niveaux d'énergie E_{HOMO}, E_{LUMO} et E_{gap} des colorants C1-C6 et la référence R ont été obtenus par la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d,p), leurs valeurs sont présentées dans la figure V-4 et le Tableau V-2 Nous constatons que tous les colorants ont un niveau d'énergie HOMO inférieur à celui de l'électrolyte (-4,8 eV) et le LUMO supérieur à la bande de conduction (CB) du TiO_2 (-4,0 eV) [30].

Tableau V-2 :Les valeurs d'énergie HOMO, LUMO et le gap énergétique calculés pour tous les colorants étudiés en (eV)

Colorant	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
R	-5,232	-2,740	2,492
C1	-5,135	-3,245	1,890
C2	-5,168	-3,274	1,894
C3	-5,045	-3,179	1,866
C4	-5,315	-3,415	1,900
C5	-5,103	-3,242	1,861
C6	-5,059	-3,226	1,833
TiO_2	-	-4,00	-

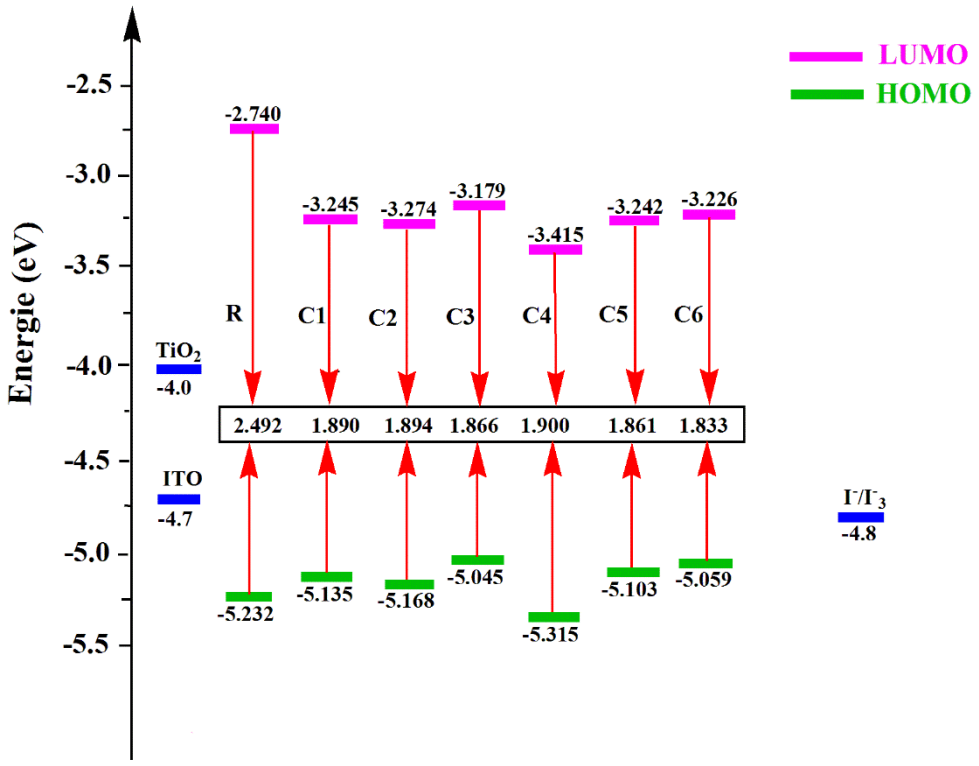


Figure V-5: Diagramme énergetique des niveaux HOMO et LUMO et gap énergetituque de tous les colorants.

D'après le tableau V-2 et la figure V-5, on remarque que les énergies HOMO diminuent dans l'ordre C3>C6> C5> C1> C2> R> C4, ce qui montre que le niveau d'énergie de la HOMO des colorants étudiés est fortement affecté par les groupements donneurs. Cela signifie que les groupements donneurs

de C3, C6, C5, C1 et C2 ont une meilleure capacité à donner des électrons que R et C4. Alors que les niveaux d'énergie LUMO de tous les colorants sont beaucoup plus faibles que la molécule de référence (R), cela est principalement dû à la présence de DPP comme accepteur auxiliaire. Le gap énergétique (E_{gap}) de tous les colorants conçus se situe entre 1,833 et 1,900 eV est nettement inférieur à celui de la molécule de référence (E_{gap} = 2,492 eV), ce qui conduit à une amélioration du transfert de charge entre l'unité donneuse vers le groupement accepteur des molécules conçues par rapport à la molécule de référence. En se basant sur la faible valeur de E_{gap}, nous avons conclu que tous les colorants étudiés peuvent avoir un spectre d'absorption plus décalé vers le rouge et une meilleure capacité de transition électroniques, ce qui peut contribuer à une meilleure efficacité de conversion de l'énergie.

3.3. Analyse des orbitales naturelles de liaison (NBO)

L'analyse NBO a été effectuée à partir de la structure optimisée à l'état fondamental pour déterminer les quantités de population de charges sur les colorants. Les résultats de l'analyse NBO de tous les colorants sont obtenus en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d, p) et sont présentés dans le tableau V-3. Les valeurs positives du donneur et les espaceurs π de toutes les molécules conçues montrent qu'ils ont un caractère des donneurs d'électrons, tandis que les valeurs négatives de l'accepteur auxiliaire (DPP) et l'accepteur (acide cyanoacétique) indiquent qu'ils sont de bons accepteurs d'électrons. Comme le montre le tableau V-3, les charges NBO des groupements donneurs diminuent dans l'ordre C3>C6>C5> C1> C3> R > C4, ce qui indique que toutes les molécules ont une meilleure capacité à pousser les électrons que la molécule de référence R à l'exception du C4. La charge négative de l'accepteur auxiliaire de tous les colorants montre que le DPP a une meilleure capacité à attirer les électrons. Les charges NBO sur les espaceurs diminuent dans l'ordre C4>C2> C1> C5> C6> C3>R, ce qui signifié que les espaceurs ont une meilleure capacité a facilité le transfert de charge entre la partie donneuse et l'accepteur sur les composés C1-C6 en comparaison avec la référence R. La contribution de l'HOMO de tous les colorants conçus vari de 13 % à 28 % pour le donneur et de 41 % à 53 % pour l'accepteur auxiliaire, cela indique que les groupements donneurs donnent plus d'électrons, et que l'accepteur auxiliaire attire plus efficacement les électrons à travers l'espaceur. La contribution du LUMO de toutes les molécules organiques est principalement apportée par l'accepteur auxiliaire, l'espaceur et l'accepteur, ce qui montre que l'espaceur a une meilleure capacité de transfert d'électrons et que l'accepteur auxiliaire et l'accepteur attirent davantage des électrons. Par conséquence, les colorants conçus (C1-C6) ont un meilleur groupement de donneur capable de donner des électrons, un espaceur facilite le transfert des électrons, un excellent accepteur auxiliaire capable d'attirer les électrons et de les transférer via l'espaceur vers l'accepteur, ce qui indique que ces molécules devraient avoir d'excellentes performances de photoexcitation que la molécule de référence R.

Tableau V-3 : Les orbitales naturelles de liaison (NBO) et Contribution à la densité électronique de tous les colorants.

Colorant	Charge atomique NBO					Contribution à la densité électronique de (%)					
	D	π	A′	π	A	MO	D	Π	A′	π	A
R	0,014	0,068	……,	0,081	-0,164	HOMO	51	26	..	15	8
						LUMO	24	18	..	27	31
C1	0,033	0,112	-0,471	0,113	-0,142	HOMO	17	16	49	11	7
						LUMO	10	13	33	22	22
C2	0,027	0,114	-0,114	0,114	-0,141	HOMO	14	16	51	12	7
						LUMO	11	13	33	22	22
C3	0,054	0,106	-0,123	0,109	-0,146	HOMO	16	17	49	11	7
						LUMO	10	13	33	22	23
C4	0,001	0,117	-0,105	0,118	-0,131	HOMO	13	16	53	12	7
						LUMO	15	14	32	20	20
C5	0,039	0,109	-0,118	0,112	-0,142	HOMO	18	16	47	11	7
						LUMO	11	13	32	22	22
C6	0,044	0,108	-0,120	0,111	-0,143	HOMO	28	15	41	10	6
						LUMO	11	13	32	22	22

3.4. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)

Le transfert de charge entre les fragments donneur et accepteur dans leurs états excités a été évalué avec la surface du potentiel électrostatique moléculaire (PEM). Le PEM de toutes les molécules étudiées a été réalisé à partir des structures optimisées en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G (d,p) pour identifier les sites électrophiles et nucléophiles. La couleur rouge illustre la région électrophile, qui a une valeur négative du potentiel électrostatique et une abondance d'électrons dans cette région, tandis que la couleur verte symbolise une région électriquement neutre et la couleur bleue désigne la région nucléophile dont la valeur positive du potentiel électrostatique ce qui signifie une absence d'électrons [31]. D'après la figure V-6, on remarque que la région négative (couleur rouge) de tous les colorants (C1-C7) et de la molécule de référence (R) est principalement localisée autour de l'oxygène des fragments donneurs, accepteurs auxiliaires et accepteurs, ce qui indique que cette région est favorable aux attaques électrophiles. D'autre part, la région positive (couleur bleue) s'étend principalement sur le donneur (atomes de carbone, d'hydrogène et d'azote) de tous les colorants étudiés, ce qui montre que cette région est favorable aux attaques nucléophiles. Par conséquent, nous pouvons conclure que le transfert de charge se produit sur toutes les molécules conçues pendant l'excitation des électrons.

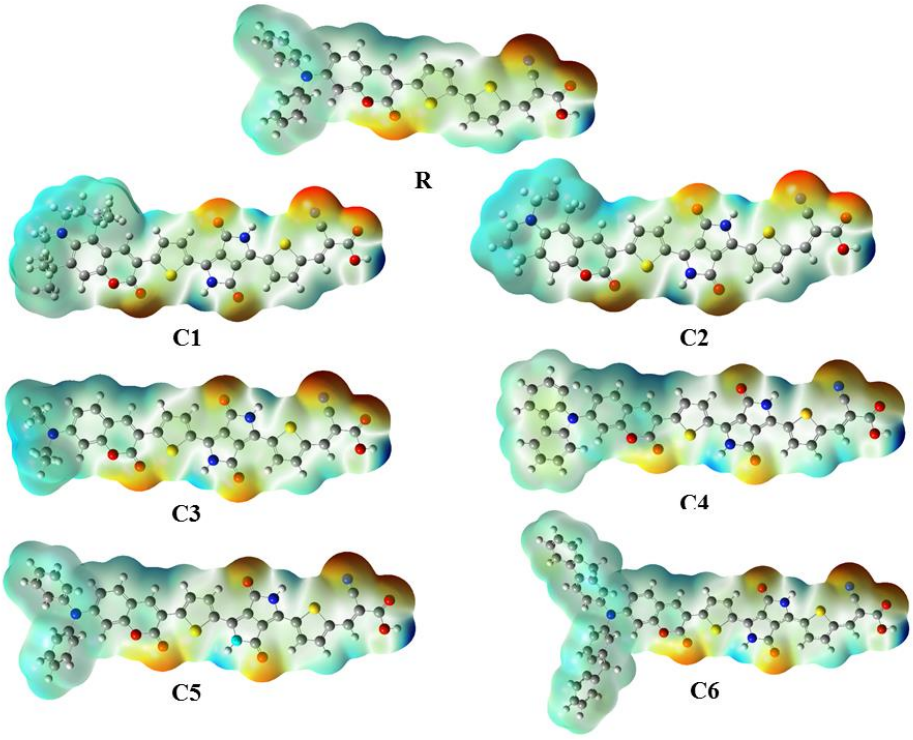


Figure V-6 : Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) calculé pour les composés étudiés

3.5. Paramètres chimiques de la réactivité

Nous avons déterminé différents paramètres chimiques dont le potentiel chimique (μ), la dureté chimique (η), la douceur (*S)* et l'électronégativité (χ) et l'indice d'électrophilie (ω) à partir des énergies calculées de HOMO et LUMO, dont les résultats ont été regroupées dans le tableau V-4.

Le potentiel chimique a été calculé en utilisant l'équation 1.

$$\mu = \frac{(E_{LUMO} + E_{HOMO})}{2} \qquad (1)$$

Les composés (C1-C6) présentant des potentiels chimiques négatifs plus élevés que celui du TiO2 (-4,66 eV) indiquent que le transfert des électrons aura lieu facilement entre les colorants qui se comportent comme donneur d'électrons vers le semiconducteur TiO_2.

Les valeurs de la dureté et la mollesse chimique sont calculées à l'aide des équations. (2) et (3) respectivement.

$$\eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \qquad (2)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} = \frac{1}{(E_{LUMO} - E_{HOMO})} \qquad (3)$$

Les colorants (C1-C6) ont une dureté chimique plus petite que celle du TiO_2, tandis que les valeurs de la mollesse sont plus élevées, ce qui suggère que tous les composées etudiées sont capables de céder des électrons au contraire du semiconducteur TiO_2.

L'électronégativité (χ) et l'indice d'électrophilie (ω) ont été déterminés à l'aide des équations (4) et (5) respectivement. Les deux sont généralement corrélés et expliquent quantitativement la nature d'acceptation des électrons des molécules.

$$\chi = -\mu = -\frac{(E_{LUMO} + E_{HOMO})}{2} \quad (4)$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (5)$$

Tous les colorants conçus ont des valeurs de χ inférieures à celles du TiO_2, ce qui indique qu'ils ont moins de capacité à acquérir des électrons du TiO_2 et réagir en tant que donneur d'électrons.

La quantité totale de transfert de charge (ΔN_{max}) est un autre facteur permettant d'examiner la capacité de transfert de charge de toutes les molécules organiques, est calculé à partir de l'équation (6).

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (6)$$

Les résultats présentés dans le tableau V-4 montrent que tous les molécules etudiées ont une facilite de transférer les charges du donneur vers l'accepteur à travers l'espaceur et le que TiO_2 a la capacité d'attirer les électrons de tous les composés étudiés. Par conséquent, tous les colorants prouvent une facilité de transfert de charge intramoléculaire et une meilleure réactivité chimique.

Tableau V-4 :Potentiel chimique (μ), dureté chimique (η), molesse (*S*), électronégativité (χ), indice d'électrophilie (ω) et quantité totale de transfert de charge (ΔN_{max}) de la référence (R) et des colorants conçus (D1-D7).

Colorant	μ (eV)	η (eV)	S (eV^{-1})	χ (eV)	ω (eV)	Ma_x (eV)
R	-3,99	1,25	0,40	3,99	6,38	3,20
C1	-4,19	0,95	0,53	4,19	9,29	4,43
C2	-4,22	0,95	0,53	4,22	9,41	4,46
C3	-4,11	0,93	0,54	4,11	9,06	4,41
C4	-4,37	0,95	0,53	4,37	10,03	4,59
C5	-4,17	0,93	0,54	4,17	9,36	4,48
C6	-4,14	0,92	0,55	4,14	9,36	4,52
TiO_2	-4.66	1.89	0.26	4.66	5.74	2.46

3.6. Paramètres influençant les performances du DSSC

L'énergie d'injection des électrons libres ΔG^{inject} et l'énergie de régénération des colorants ΔG_{reg} sont des paramètres importants pour comprendre le processus de transfert de charge (TC) des colorants dans le dispositif DSSC. Les valeurs de ΔG^{inject} et ΔG_{reg} de tous les colorants conçus ont été calculés à partir des équations suivantes :

$$\Delta G_{inject} = E_{OX}^{dye*} - E_{CB}^{TiO_2} \quad (7)$$

$$\Delta G_{reg} = E_{I^-/I_3^-} - E_{HOMO} \quad (8)$$

Où E_{OX}^{dye*} représente l'énergie du potentiel d'oxydation du colorant dans l'état excité, et $E_{CB}^{TiO_2}$ représente le potentiel de réduction de la bande de conduction ($E_{CB} = -4.0$ eV) du TiO_2 et E_{I^-/I_3^-} est le I^-/I_3^- potentiel redox (E_{I^-/I_3^-}= -4,8 eV).

D'après le tableau V-5 Les valeurs calculées de ΔG^{inject} de tous les colorants sensibilisateurs sont négative et diminuent dans l'ordre C4>C2> C1=C5> C6> C3>R, ce qui indique que l'état excité du colorant se situe au-dessus de la bande de conduction (CB) du TiO_2, et favorisant l'injection des électrons de la LUMO au CB de TiO_2, ce qui est bénéfique pour augmenter la densité du courant J_{SC}. Les valeurs ΔG_{reg} sont positive et augmentent dans l'ordre C3< C6< C5< C1< C2< R< C4 ce qui signifie que l'état fondamental du colorant se situe en dessous du couple redox de l'électrolyte assurant ainsi la régénération des électrons. De plus, les valeurs V_{oc} de tous les colorants sont comprises entre 1,045 et 1,232 eV, ce qui montre que toutes les valeurs du V_{oc} calculées sont suffisantes pour l'injection d'électrons dans le CB du TiO_2. D'autre part, les valeurs de l'efficacité de récolte de la lumière (LHE) sont comprises entre 0,986 et 0,994, ceux-ci signifie que tous les composés peuvent présenter une meilleure capacité d'absorption de la lumière. En effet tous les résultats ci-dessus, montrent que les colorants étudiés devraient avoir la plus grande capacité de régénération de colorant, d'injection et de transfert d'électrons, ce qui devrait induire une meilleure performance photovoltaïque.

Tableau V-5 : L'énergie d'injection libre, l'énergie de régénération libre, la tension en circuit ouvert (eV) et l'efficacité de récolte de la lumière (LHE) calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p)

Colorant	E^{dyes}	E_{00}	E^{dyes*}	ΔG^{inject}	ΔG_{reg}	LHE	V_{OC}
R	5,232	2,560	2,672	-1,328	0,432	0,993	1,232
C1	5,135	2,031	3,104	-0,896	0,335	0,986	1,135
C2	5,168	2,033	3,135	-0,865	0,368	0,985	1,168
C3	5,045	1,986	3,059	-0,941	0,245	0,991	1,045
C4	5,315	2,050	3,265	-0,735	0,515	0,988	1,315
C5	5,103	1,999	3,104	-0,896	0,303	0,992	1,103
C6	5,059	1,987	3,072	-0,928	0,259	0,994	1,059

3.7. Énergie libre et potentiel d'ionisation

Le potentiel d'ionisation (PI), l'affinité électronique (AE), le transfert intégral de charge (TIC) et l'énergie totale de réorganisation (λ_{total}) sont des paramètres appropriés pour évaluer les propriétés d'injection et de transfert de charge. Le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique peuvent être calculés à l'aide des équations suivantes :

$$PI = E_0^+ - E_0 \quad (9)$$

$$AE = E_0 - E_0^- \quad (10)$$

Une faible PI, une AE élevée, une TIC élevée et un λ_{total} faible réduisent le nombre d'états anormaux sur le chemin de la mobilité des charges et permettent un meilleur transfert de charges [32]. Les résultats calculés de ces paramètres sont présentés dans le tableau V-6 et illustrés dans la figure V-7. Le potentiel d'ionisation des composés étudiés augmente dans l'ordre suivant C6< C3< C5< C1< C2< R< C4 ce qui montre que C6, C3, C5, C1et C2 possèdent des valeurs de potentiel d'ionisation plus petites que celles de R et C4. Tous les colorants conçus présentent des valeurs de l'affinité électronique supérieures à celles de la référence. De ce fait, on pourrait dire que tous les colorants sont bénéfiques pour faciliter l'injection de trous en raison de leurs faible PI, et ils sont favorables à l'injection des électrons en raison de leurs AE plus élevée

Tableau V-6 : Le potentiel d'ionisation (eV), l'affinité électronique (eV), l'intégrale de transfert de charge (eV) et l'énergie de réorganisation totale (eV) calculés au niveau du DFT/B3LYP/6-31G (d,p).

Colorant	IP	EA	t_e	t_h	λ_e	λ_h	λ_{total}
R	6,141	1,850	0,330	0,313	0,415	0,209	0,624
C1	6,016	2,352	0,399	0,154	0,246	0,206	0,452
C2	6,069	2,375	0,389	0,189	0,246	0,223	0,469
C3	5,927	2,274	0,408	0,392	0,244	0,273	0,517
C4	6,167	2,556	0,352	0,265	0,262	0,239	0,502
C5	5,930	2,397	0,384	0,308	0,302	0,260	0,562
C6	5,821	2,403	0,384	0,209	0,317	0,168	0,485

D'après les résultats du tableau V-6, les λtotal calculés de tous les colorants augmentent dans l'ordre C6< C1< C2< C4< C3< C5< R. Cela indique que tous les colorants possèdent une énergie totale de réorganisation plus grande par rapport à R. De plus, les valeurs de l'énergie de réorganisation des trous (λ_h) de tous les colorants sont inférieures à celles de λe, ce qui signifie que la mobilité du porteur de trou est supérieure à celle de l'électron. D'autre part, les valeurs calculées du transfert intégral des électrons (te) et des trous (th), montrent que tous les colorants ont affiché des valeurs de t_e plus grande que celle de t_h, indiquant leur taux de mobilité des électrons est supérieur. Sur la base de nos résultats ci-dessus, tous les colorants étudiés sont de meilleurs candidats comme molécules donneuses pour le dispositif DSSC.

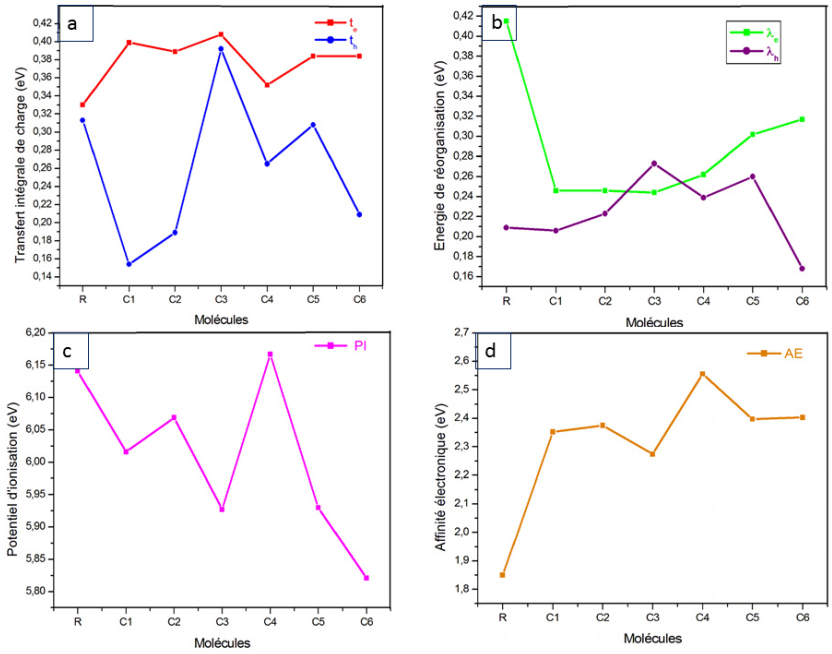


Figure V-7 : Paramètres critiques influençant Jsc l des systèmes étudiés : intégrale de transfert de charge (a), énergie de réorganisation (b), potentiel d'ionisation (c) et affinité électronique(d).

3.8. Propriétés optiques d'absorption

A partir des structures optimisées obtenues à l'état fondamental (S0) par la fonctionnelle B3LYPavec la base 6-31G (d, p) des molécules conçus, nous avons simulé les spectres d'absorptions UV-Vis des composées C1-C6 à l'état isolé en utilisant la méthode TD- DFT et la fonctionnelle CAMB3LYP avec la base 6-31G (d, p). L'effet du solvant chloroforme ($CHCl_3$) est pris en charge par le modèle du continuum polarisable dans son formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM).

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), l'énergie d'excitation (E_{ex}), la force d'oscillation (*f*) et les états de transition pour les trois premiers états excités singlets (S1, S2 et S3) de toutes les molécules (C1-C6) sont illustrés dans le tableau V-7 et Les spectres d'absorption simulés sont représentés sur la figure V-8. Les résultats du tableau V-7 indique que toutes les molécules étudiées absorbent dans le domaine visible. La bande d'absorption la plus intense correspondante à l'énergie minimale est attribuée à la transition électronique qui correspond à l'excitation du HOMO vers la LUMO avec une probabilité de transition de 66%, elle est caractérisée par une transition de type π-π*.

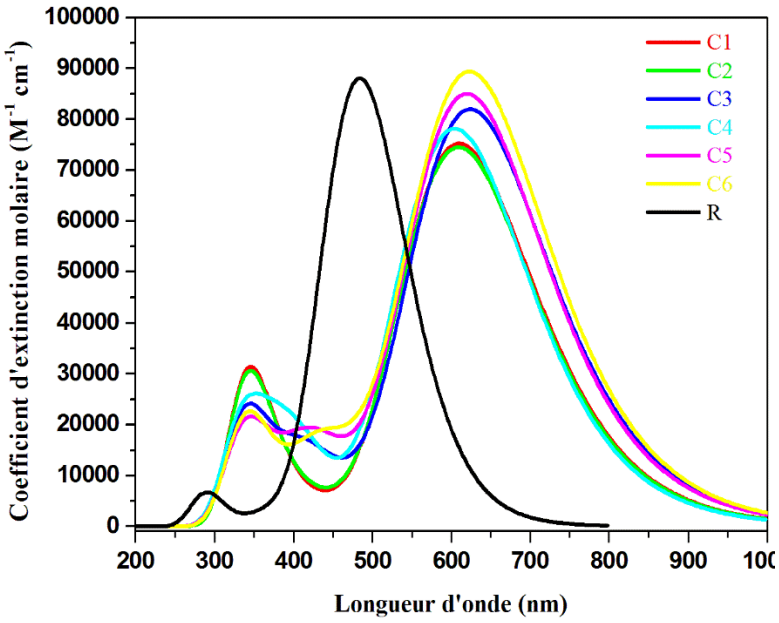


Figure V-8 : Spectres d'absorption des composés étudiés calculés par TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p).

Les longueurs d'ondes maximales d'absorption (λmax) diminuent dans l'ordre suivant : C3(624,21nm) > C6(623,70nm) > C5(620,10nm) > C1(610,32nm) > C2(609,60nm) > C4(604,68nm) > R(484,22nm). Ces valeurs indiquent que tous colorants étudiés ont des valeurs nettement supérieur à celle de la molécule de référence (R), ces grandes valeurs indiquent que l'introduction de diverses groupements donneurs et du dicétopyrrolopyrrole (DPP) comme accepteur auxiliaire ont efficacement amélioré les spectres d'absorption des molécules conçues, ce qui est en bon accord avec les valeurs faibles des du gap énergétique de ces molécules. De plus, l'énergie d'excitation augmente dans l'ordre suivant C3< C6< C5< C1< C2< C4< R, et les valeurs de la force de l'oscillateur sont de 1,855 pour C1, 1,838 pour C2, 2,023pour C3, 1,928 pour C4, 2,096 pour C5 et 2,201 pour C6. En se basant sur ces résultats, les colorants C1-C6 présentent une absorption plus élevée avec un plus petit Egap, ce qui suggère que toutes molécules conçues peuvent absorber et convertir la lumière du soleil en électricité, en particulier pour C3, C6 et C5.

Tableau V-7 : Longueur d'onde d'absorption (λ_{max}), force d'oscillation (*f*) et transitions electronique de tous colorants étudiés au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP / 6-31+G (d. p) dans le solvant chloroforme.

Colorant	état	λ_{max}(nm)	λ_{max}^{exp}(nm)	E_{ex} (eV)	*f*	Transition (%)
R	1	484,22	438	2,560	2,172	$H \rightarrow L\ (61\%)$
	2	372,60		3,327	0,071	$H \rightarrow L+1\ (55\%)$
	3	320,50		3,868	0,010	$H-1 \rightarrow L\ (44\%)$
C1	1	610,32		2,031	1,855	$H \rightarrow L\ (64\%)$
	2	448,96		2,761	0,056	$H-1 \rightarrow L\ (48\%)$
	3	393,31		3,152	0,121	$H \rightarrow L+1\ (52\%)$
C2	1	609,60		2,033	1,838	$H \rightarrow L\ (66\%)$
	2	438,33		2,828	0,076	$H-1 \rightarrow L\ (47\%)$
	3	393,36		3,151	0,108	$H \rightarrow L+1\ (54\%)$
C3	1	624,21		1,986	2,023	$H \rightarrow L\ (66\%)$
	2	420,62		2,947	0,355	$H \rightarrow L+1\ (47\%)$
	3	376,98		3,288	0,041	$H-1 \rightarrow L\ (40\%)$
C4	1	604,68		2,050	1,928	$H \rightarrow L\ (67\%)$
	2	409,70		3,026	0,355	$H \rightarrow L+1\ (54\%)$
	3	370,60		3,345	0,187	$H-1 \rightarrow L\ (40\%)$
C5	1	620,10		1,999	2,096	$H \rightarrow L\ (65\%)$
	2	427,91		2,897	0,424	$H \rightarrow L+1\ (46\%)$
	3	379,06		3,270	0,038	$H-1 \rightarrow L\ (37\%)$
C6	1	623,70		1,987	2,201	$H \rightarrow L\ (61\%)$
	2	439,24		2,822	0,424	$H \rightarrow L+1\ (44\%)$
	3	385,70		3,214	0,002	$H-1 \rightarrow L\ (32\%)$

3.9. Matrice de densité de transition (TDM)

La matrice de densité de transition (TDM) est un autre outil permettant d'évaluer la dynamique des excitons, c'est-à-dire la régénération, le mouvement et la séparation des excitons, et d'estimer le type d'interaction entre les composants donneur et accepteur des molécules. En effet, le TDM est l'analyse des orbitales simulées occupés par des électrons ; il indique le transfert de la densité électronique et la position transitoire des trous et des électrons dans la molécule pendant l'excitation [33]. L'énergie TDM a été calculée en utilisant la méthode TD-DFT et la fonctionnelle CAM-B3LYP couplé à la base 6-31G (d, p) au premier état excité, puis elle a été tracée à l'aide du logiciel Multiwfn 3.7 sous la forme d'un graphique bidimensionnel coloré. L'axe y de gauche et l'axe x du bas du graphique contiennent la numérotation des atomes des composées etudiées, le logiciel néglige par défaut les atomes d'hydrogènes par défaut en raison de leur très faible contribution à l'excitation. L'axe vertical droit contient la densité électronique qui augmente à mesure que la couleur passe du bleu au rouge [34]. Tous les tracés TDM simulés à l'état excité des molécules conçues et la référence sont présentés dans la Figure V-9. Deux tendances fondamentales sont observées dans le tracé TDM ; la première est celle des états localement excités (le long de la diagonale) et la seconde est le comportement de transfert de charge (le long de la

diagonale) Toutes les molécules sont divisées en cinq fragments, D, π, Ax, πet A indiquant le donneur, l'espaceur, accepteur auxiliaire, l'espaceur et l'accepteur respectivement. Tous les colorants affichent des zones fluorescentes en diagonale et des parties fluorescentes hors diagonale, indiquant une distribution uniforme et une bonne délocalisation des électrons sur l'ensemble de la molécule. L'analyse TDM décrit que la densité électronique est efficacement transférée du donneur à travers les espaceurs (thiophène) et l'accepteur auxiliaire (DPP) vers l'accepteur dans tous les composés étudiés qui pourraient augmenter le PCE des cellules solaires organiques.

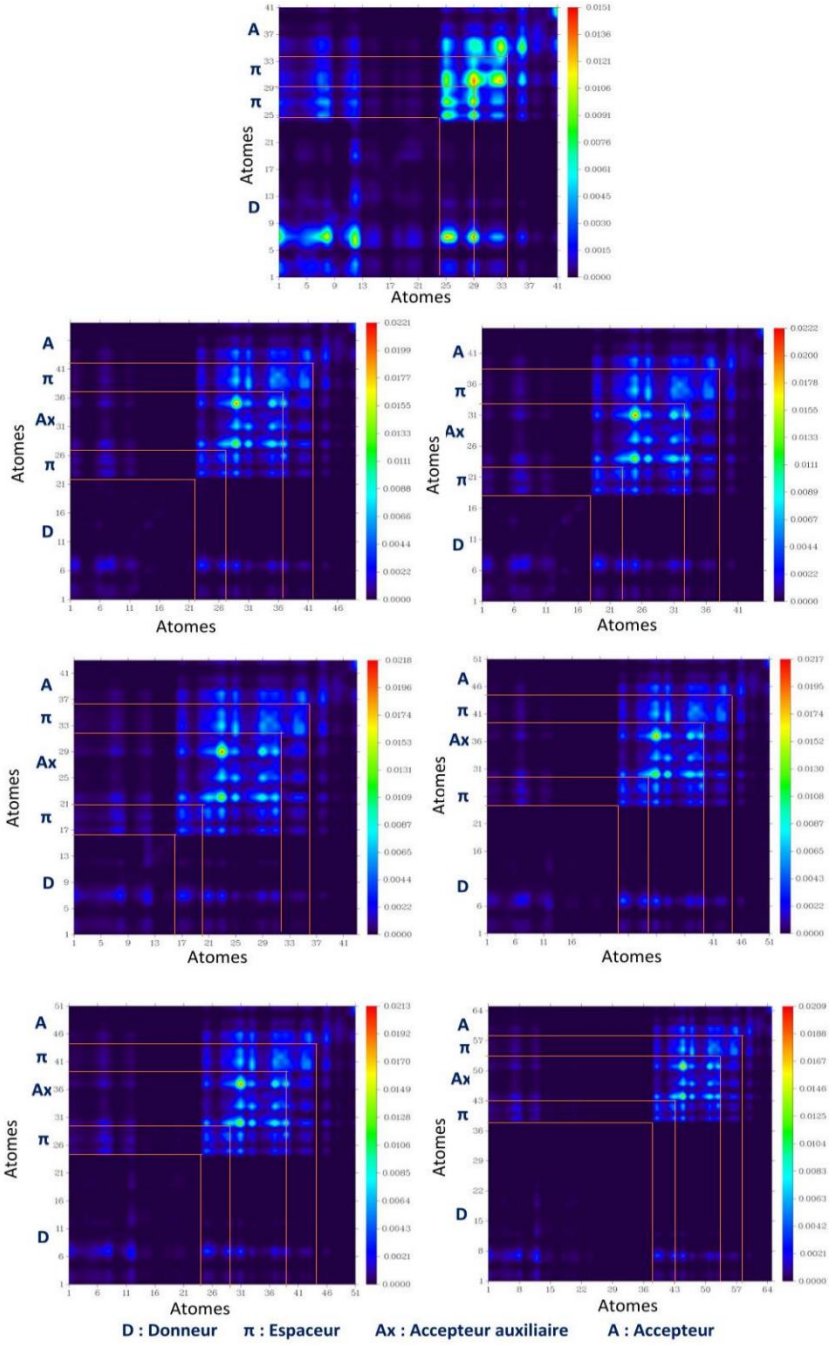


Figure V-9 : TDM de tous les composés conçus.

3.10. Energie de liaison des excitons

Les colorants organiques absorbent les photons et produisent une paire de porteurs de charge (exciton). Pour que les charges se déplacent vers les électrodes, la séparation de l'exciton est cruciale. En raison de la faible valeur de la constante diélectrique, les molécules organiques conjuguées ont de fortes forces d'attraction coulombiennes entre les porteurs de charge et donc une dissociation difficile, car l'énergie de liaison à une relation inverse avec la dissociation de l'exciton. La position du groupe accepteur d'électrons à l'extrémité de la molécule permet de réduire les forces coulombiennes et par conséquent, faciliter la dissociation [35]. L'énergie de liaison des excitons fait référence à l'énergie nécessaire pour dissocier les excitons en porteurs de charges libres. La molécule ayant une faible valeur d'énergie de liaison des excitons montre une faible interaction entre les trous et les électrons. L'énergie de liaison (E_b) est calculée en déduisant l'énergie de première excitation (E_x) de la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction (E_{gap}) comme indiqué dans l'équation suivante et les résultats sont listés dans le tableau IV-8.

$$E_b = E_{gap} - E_x \quad (11)$$

où E_x représente la première énergie d'excitation.

Tableau V-8 : Calcul de l'énergie de liaison des excitons (E_b) à partir de l'énergie des bandes interdites (E_{gap}) et de l'énergie de première excitation (E_x) de **R** et **(C1-C6)**.

Colorant	E_{gap} (eV)	E_x (eV)	E_b (eV)
R	2,492	2,707	0,215
C1	1,890	2,151	0,261
C2	1,894	2,156	0,262
C3	1,866	2,125	0,259
C4	1,900	2,166	0,266
C5	1,861	2,124	0,263
C6	1,833	2,108	0,275

L'énergie de liaison des excitons E_b de tous les colorants conçus varie entre 0.215 et 0.275 eV, ce qui indique que les molécules C1-C6 ont des faibles valeurs d'énergie de liaison. Cela signifie qu'en raison de leur énergie de liaison la plus basse qui assure une dissociation facile des excitons et par la suite, une génération élevée de porteurs de charge pour obtenir une J_{SC} élevée.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié une série de six molécules à base de coumarine dans le but d'identifier les meilleurs colorants qui pourraient améliorer la performance du dispositif DSSC. Les propriétés géométriques, électroniques, les spectres d'absorption et les caractéristiques de transition

électronique de tous les colorant ont été étudiés en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT. Les modifications de la structure chimique apportées par la substitution de la partie donatrice et l'introduction de l'accepteur auxiliaire entre deux thiophènes ont considérablement amélioré les propriétés électroniques et optiques des molécules D-π-A-π-A. Les paramètres clés affectant l'efficacité de la couche active du DSSC, y compris les énergies E_{HUMO}, E_{LUMO} et E_{gap}, les charges NBO et Les énergies de PI, d'AE et de réorganisation, révèlent que tous les composés conçus présentent des performances supérieures en matière de transfert et de mobilité des charges. En outre, les spectres d'absorptions UV-Vis des composées conçus ont montré un décalage bathochromique d'environ 130 nm, indiquant que toutes les molécules étudiées affichent une meilleure absorption dans le domaine visible. Cela prouve que ces colorants pourraient être considérés comme des candidats prometteurs pour les cellules solaires. Enfin, On espère que ce travail puisse fournir des orientations pour les expérimentateurs pour concevoir le colorant sensibilisateur à haute efficacité de type D-π-A-π -A.

Références

[1] S. C. Rasmussen, R. L. Schwiderski, M. E. Mulholland, *Chem. Commun,* 47 (2011) 11394.

[2] S. C. Rasmussen, M. E. Mulholland, R. L. Schwiderski, C. A. Larsen, *J. Heterocycl. Chem*, 49 (2012) 479.

[3] E. Bundgaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91 (2007) 954.

[4] C. Winder, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem*, 14 (2004) 1077.

[5] M. Shahid, R. S. Ashraf, E. Klemm, S. Sensfuss, Macromolecules, 39 (2006) 7844.

[6] K. Colladet, S. Fourier, T. J. Cleij, L. Lutsen, J. Gelan, D. Vanderzande, L. H. Nguyen, H. Neugebauer, S. Sariciftci, A. Aguirre, G. Janssen, E. Goovaerts, Macromolecules, 40 (2007) 65.

[7] G. Brocks, A. Tol, J. Phys. Chem, 100 (1996) 1838.

[8] M. C. R. Delgado, V. Hernandez, J. T. López Navarrete, S. Tanaka, Y. Yamashita, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 2516.

[9] S. Tarkuca, E. K. Unvera, Y. A. Udumb, C. Tanyelia, L. Toppare, Electrochimica Acta, 55 (2010) 7254.

[10] C. L. Liu, J. H. Tsai, W. Y. Lee, W. C. Chen, S. A. Jenekhe, Macromolecules, 41 (2008) 6952.

[11] J. A. Renz, R. S. Ashraf, T. Erb, S. Shokhovets, G. Gobsch, E. Klemm, H.Hoppe, Macromol. Chem. Phys, 211 (2010) 1689.

[12] L. Zhang, Q. Zhang, H. Ren, H. Yan, J. Zhang, H. Zhang, J. Gu, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 92 (2008) 581.

[13] C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, J. Chem. Soc. Chem. Commun, (1994) 1585.

[14] A.D. Becke, J. Chem. Phys, 98 (1993) 1372.

[15] A.D. Becke, Phys. Rev. A, 38 (1988) 3098.

[16] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Rev, B 37 (1988) 785.

[17] B.Q. Yao, J.S. Sun, Z.F. Tian, X.M. Ren, D.W. Gu, L.J. Shen et al, Polyhedron, 27 (2008) 2833.

[18] M. Laine, N. A. Barbosa, R. Wieczorek, M. Ya, M.A. Filarowski, J.Mol. Model, 22 (2016) 260.

[19] C. damo, V. Barone, J Chem. Phys, 110 (1999) 6158.

[20] M. Cossi, V. Barone, J. Chem. Phys, 115 (2001) 4708.

[21] C. Adamo, V. Barone, Chem. Phys. Lett, 330 (2000) 152.

[22] R. K. Konidena, K. H. Lee, J. Y. Lee, J. Mater. Chem C, 7 (2019) 13912.

[23] J. Yang, Y. Cai, Y. Zhou, C. Zhang, P. Liang, B. Zhao, J. Shao, N. Fu, W. Huang, X. Dong, Dyes and Pigments, 147 (2017) 270.

[24] X. Zhoua, J. Lua, H. Huanga, Y.Yuna, Z. Lia, F. Youa, B. Zhaob, T. Qina, D. Gaoa, W. Huang, Dyes and pigments, 160 (2019) 16.

[25] E. Kh. Shokr, M. S. Kamel, H. Abdel-Ghany, M. A. E. A. A. El-Remaily, Optik, 243 (2021) 167385.

[26] J.P. Foster, F. Weinhold, J. Am, Chem. Soc, 102 (1980) 7211.

[27] 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).

[28] Y. Li, X. Li, Y. Xu, Solar Energy, 196 (2020)146.

[29] A.B.El-Meligy, N.Koga, S.Iuchi, K.Yoshida, K.Hirao, A.H.Mangood, A.M.El-Nahas, Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry, 367 (2018) 332.

[30] J.B. Asbury, Y.Q. Wang, E. Hao, H. Ghosh, T. Lian. Res. Chem. Intermed, 27 (2001) 393.

[31] R. Saleem, A. Farhat, R. A. Khera, P. Langer, J. Iqbal, Comput. Theor. Chem. 1197 (2021) 113154.

[32] S. Ahmed, R. Dutta, D. J. Kalita, Chemical Physics Letters, 730 (2019) 14–25.

[33] R. A. Shehzad, J. Iqbal, M. U. Khan, R. Hussain, H. M. A. Javed, A. u. Rehman, M. U. Alvi, M. Khalid, Comput. Theor. Chem, 1181 (2020) 112833.

[34] R. Sikandar, A. Farhat, R. A. Khera, S. Jabeen, A. R. Ayub, P. Langer, J. Iqbal, J. Mol. Graphics Modell, 106 (2021) 107918.

[35] A. Farhat, R. A. Khera, S. Iqbal, J. Iqbal, Opt. Mater, 107 (2020) 110154.

Conclusion Générale & perspective

L'ensemble des travaux présentés dans le cadre de cette thèse a été consacré à l'étude théorique de l'impact des différentes modifications effectuées au niveau de la morphologie des colorants organiques π-conjugués à base de coumarine de type (D-π-A), (D-A-π -A) et (D- π -A-π -A),

Par le biais des méthodes quantiques, DFT et TD-DFT, les propriétés structurales, électroniques, optiques et photovoltaïques, de tous les systèmes étudiés ont été déterminée, en vue d'établir une corrélation entre la structure et lesdites propriétés et pouvoir ainsi proposer et concevoir des composés plus performants susceptibles d'être l'utiliser comme donneur d'électrons dans la couche active des cellules solaires photovoltaïques,

L'étude réalisée pour les six systèmes de structure D-π-A, conçus théoriquement à partir du des donneur d'électron (D) comme (7-diphénylaminocoumarine), (7-difluorénylaminocoumarine) synthétisé expérimentalement, l'accepteur A est l'acide cyanoacétique, et les différents pont π comme le benzothiadiazole, le dicétopyrrolopyrrole et la quinoxaline, a montré que les modifications apportées à ces systèmes ont considérablement améliorées les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques desdits composés. En effet, les énergies des gaps calculées sont comprises entre 1,93 eV à 2,69 eV, les Longueurs d'ondes d'absorption maximales de ces systèmes varient entre 329,28 et 586,14 nm. Les résultats de cette étude ont révélé que les composés DF2 et DP2 comportant le diketopyrrolopyrrole comme espaceur présentent des performances remarquables nettement meilleures que celles de la molécule de référence synthétisée.

Suite aux résultats obtenus dans la première partie, nous avons sélectionné diketopyrrolopyrrole (DPP) pour ces capacité de transfert de charge et d'être à la fois accepteur et espaceur afin de l'utilisé dans les systémes de type D-A-π-A dans la deuxième partie. L'étude de ces systèmes (D-A-π-A) à l'état isole a montré que les modifications que nous avons effectuées au niveau de l'accepteur auxiliaire aves les différentes donneurs à base de coumarine, ont nettement amélioré les propriétés des systèmes : transfert de charges, longueurs d'onde (λ_{max}), l'énergie libre d'injection (ΔG_{inject}), l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) et l'énergie de réorganisation totale (Λ_{total}),

L'étude à l'état adsorbé, montre que les complexes (D-A-π-A)@TiO_2 sont énergétiquement stables et par conséquent les interactions entre les composés (D-A-π -A) et la surface de TiO_2 sont permissent et permettent ainsi une injection favorable des électrons.

L'étude a montré, aussi, qu'à l'état adsorbé, les sept systèmes (D-A-π-A) affichent des propriétés plus intéressantes et plus significatives par rapport à celles déterminées dans leurs états isolés. Enfin, en se basant sur tous les résultats obtenus et l'évaluation des propriétés structurelles, électroniques et optiques des colorants conçus, nous avons déduit que tous les composés ont un potentiel approprié pour une application en tant que sensibilisateurs à colorants pour les cellules solaires organiques.

Dans La troisième partie, nous avons fait l'étude structurells d'une nouvelle famille colorants de type D-π-A-π-A fondée sur un allongement de la chaine en introduisant le dicétopyrrolopyrrole entre deux espaceurs (thiophene) dans les systémes etudiées dans le chapitre 4. Les paramètres clés affectant l'efficacité de la couche active du DSSC, y compris les énergies E_{HUMO}, E_{LUMO} et E_{gap}, les charges NBO et Les énergies de PI, d'AE et de réorganisation, révèlent que tous les composés conçus présentent des performances supérieures en matière de transfert et de mobilité des charges. En outre, les spectres d'absorptions UV-Vis des composées conçus ont montré un décalage bathochromique d'environ 130 nm, indiquant que toutes les molécules étudiées affichent une meilleure absorption dans le domaine visible. Cela prouve que ces colorants pourraient être considérés comme des candidats prometteurs pour les cellules solaires.

D'une façon générale, les résultats théoriques obtenus révèlent que les tous composés étudiés peuvent être utilisés comme des bons sensibilisateurs potentiels pour les cellules solaires de type DSSC,

Au terme des résultats obtenus dans le présent travail, les conclusions suivantes concernant l'approche théorique peuvent être tirées :

- ✓ La méthode de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP présente l'avantage de tenir en compte des effets de corrélation électronique d'une part et d'être efficace d'autre part pour le traitement des systèmes de taille moyenne,
- ✓ la B3LYP possède la capacité de décrire la structure électronique de l'état fondamental des molécules et de déduire les propriétés électroniques telles que la HOMO, la LUMO, le gap et le moment dipolaire…
- ✓ La base étendue de Pople 6-31G (d, p) est une base adéquate pour décrire la densité électronique des orbitales atomiques des systèmes étudiés dans leurs états fondamental et excité,

- ✓ La méthode TD-DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP, en présence du solvant, modélisé par IEF-PCM, présente l'avantage de décrire les effets électroniques à longue portée comme les effets d'absorption,
- ✓ Plusieurs perspectives de recherche s'offrent à moi dans le cadre de travaux futurs, Rappelons, que une catégorie de cellule photovoltaïque ont fait l'objet de notre recherche, Il s'agit des cellules photovoltaïques type DSSC. Depuis peu, une nouvelle famille de cellule solaire a fait son apparition et enflamme la communauté scientifique, Il s'agit de cellules pérovskites hybrides organiques-inorganiques. Ces cellules accusent une évolution sans précédent des rendements de photoconversion qui est passée en quelques années de 3,8% à 22,7%, Ces cellules stimulent notre curiosité et figurent parmi les axes que nous projetons de développer. Nous pensons, que dans le cadre de cette thématique de recherche, il serait, tout à fait intéressant de coupler l'étude théorique et l'étude expérimentale,

ANNEXE

Publications

Coumarin-based D–π–A dyes for efficient DSSCs: DFT and TD-DFT study of the π-spacers influence on photovoltaic properties

Mohammed Souilah, Mohamed Hachi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad El Khattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi



Research on Chemical Intermediates

ISSN 0922-6168

Res Chem Intermed
DOI 10.1007/s11164-020-04302-9

Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Nature B.V.. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Author's personal copy

Research on Chemical Intermediates
https://doi.org/10.1007/s11164-020-04302-9

Coumarin-based D–π–A dyes for efficient DSSCs: DFT and TD-DFT study of the π-spacers influence on photovoltaic properties

Mohammed Souilah[1] · Mohamed Hachi[1] · Asmae Fitri[1] · Adil Touimi Benjelloun[1] · Souad El Khattabi[1,2] · Mohammed Benzakour[1] · Mohammed Mcharfi[1] · Hsaine Zgou[3]

Received: 23 May 2020 / Accepted: 10 October 2020
© Springer Nature B.V. 2020

Abstract

A series of D–π–A architectures dyes with Coumarin-based derivatives as difluorenylaminocoumarin (DF) and diphenylaminocoumarin (DP) have been designed by modifying the π-bridge for potential application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). Three different π-bridges viz. benzothiadiazole (BTD), diketopyrrolopyrrole (DPP) and quinoxaline (QX) with are used to design six different dye systems DFi ($i = 1$–3) on difluorenylaminocoumarin-thiophene-cyanoacrylic acid (R1) and DPi ($i = 1$–3) on diphenylaminocoumarin-thiophene-cyanoacrylic acid (R2). The electronic, optical and photovoltaic properties have been evaluated, using the density functional theory (DFT), and time dependant DFT methods to study the effect of these spacers on the cell performance. In addition, we have used four functionals to establish our calculation method, in order to compare the theoretical with the experimental results of R1 and R2 dyes. Thus, the CAM-B3LYP functional was sufficient to predict the UV–visible spectra. Moreover, the gap energy (E_{gap}), V_{oc}, the electronic injection free energy (ΔG_{inject}), light harvesting efficiency (LHE), total reorganization energy (λ_{total}), and absorption spectra of all dyes were discussed. In addition the DF2, DP2 dyes are displayed smaller E_{gap}, negative ΔG_{inject} and absorption spectra shifted to red compared to R1 and R2, respectively. The results of these dyes reveal that the DF2 and DP2 dyes molecules are favourable candidates for DSSCs application.

Keywords Dye-sensitized solar cells · Coumarin-based derivatives · Optical · Photovoltaic · Properties · TD-DFT

✉ Mohammed Souilah
mohammed.souilah@usmba.ac.ma

✉ Adil Touimi Benjelloun
adil.touimibenejelloun@usmba.ac.ma

Extended author information available on the last page of the article

Published online: 23 October 2020

Author's personal copy

Introduction

The efficiency of solar photons conversion into electricity is one of the most important scientific and technological challenges of this century it is so for solar energy, to make an important contribution to provide this carbon-free energy, and its price to be competitive with that of fossil fuels and nuclear energy, as well as with that of other renewable energies [1]. In this respect to reduce the cost of solar energy, breakthroughs are still needed in both basic and applied sciences.

Among this renewable energies, great attention has been given to dye-sensitized solar cells, these photovoltaic devices are promising, environmentally friendly and are characterized by simple manufacturing process and weigh less in comparison with traditional silicon-based photovoltaic cells [2, 3]. Several attempts have been done to develop dye-sensitized photoelectrochemical cells as an alternative to first-generation conventional photovoltaic devices. In 1991, O'Regan and Grätzel developed their concept of TiO_2-based solar cells sensitized due to its low manufacturing cost, high theoretical power conversion efficiency (PCE) and easy purification [4, 5]. Firstly, ruthenium-based dye, which is the most effective charge transfer photosensitizers applied for this application, led to energy conversion efficiencies up to 12% in electrolytes solution iodide/triiodide $\left(I^-/I_3^-\right)$ [6, 7]. Since then, a very large number of studies have been carried out to develop the components of these cells and their configurations. These organic dyes are very promising for use in dye-sensitized solar cell (DSSC) due to their molar extinction coefficient, a polyvalent design to provide a large panel of accessible molecular structures and accordable colour [8, 9]. Recently, scientific analyses were performed for PCE have been achieved up to 13.6% using organic triazatruxene dye sensitizers [10].

To clarify, photovoltaic cells are generally composed of an active layer which is formed from a dye-sensitizers and semiconductor TiO_2, capable of capturing light in the visible range in the presence of a redox electrolyte $\left(I^-/I_3^-\right)$ [11, 12]. Hence, the incoming light causes electronic excitations of sensitized dyes leading to the injection of electrons to the conduction band of the metal oxide, and then the dyes take up the electrons of the redox couple in electrolyte solution to complete the circuit [13].

The organic dyes studied are simulated with donor-π-acceptor (D–π–A) structures whose intramolecular charge transfer from the donor to the acceptor generates the photoexcitation, which will move the electrons in the conduction band of the semiconductor via acceptor group [14]. Different metal-free organic dyes sensitizers have been developed, such as indoline [15, 16], triarylamine (TPA) [17–19], carbazole [20] and coumarin [21–23].Triarylamine compounds are commonly used electron donors and have many favourable properties such as easy oxidation of the nitrogen center [24]. Coumarin has been exploited early as an electron donor for sensitizers, being characterized by a good absorption spectrum, fast electron injection and energy level corresponding to TiO_2 [25]. Coumarin derivatives are used as significant organic fluorescent materials, due to their large capital stokes sufficient fluorescence in the visible light range, excellent solubility

Author's personal copy

and high fluorescence quantum efficiency. In addition, coumarin-based dyes, with their good photoconversion in the UV visible region, their longer stability under sunlight and their suitable located LUMO level, have given better performance of photovoltaic devices [26]. Fluorene is an electron-rich entity characterized by excellent electron transfer. The suitable difluorenylamino moiety in dyes may improve charge transport as well as decrease molecular stacking, which is beneficial for inhibit charge recombination. In addition, this fluorene containing triarylamine donor should ensure thermostability and photostability of the sensitizer [27].

In this work, we have used density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT) to study the performance of two structures of coumarin-based donors difluorenylaminocoumarin (DFAC/R1) and diphenylaminocoumarin (DPAC/R2), synthesized respectively by Han et al. [27] and Zhong et al. [28], by incorporating of bridges such as benzothiadiazole (BTD), diketopyrrolopyrrole (DPP) and quinoxaline (QX) which have the ability to transporting charge carriers with high stability and excellent electronic properties [24]. These three bridges were introduced in order to evaluate the influence on the electronic, optical and photovoltaic properties of coumarin-based sensitizers. The six dyes, DFi ($i=1$–3) and DPi ($i=1$–3) designed from R1 and R2 reference compounds, with D–π–A structure are presented Fig. 1.

Theoretical investigation

Overall efficiencies

To estimate the performance of the DSSC, it is necessary to examinate some parameters such as the power conversion efficiency (η), the short-circuit photocurrent density (J_{SC}), the short–open-circuit voltage (V_{OC}), the fill factor (FF) and the incident photon to current efficiency (P_{inc}).

The power conversion efficiency is calculated using equation:

$$\eta = \frac{J_{SC}\, V_{OC} \mathrm{FF}}{P_{inc}} \tag{1}$$

where FF is the fill factor and the P_{inc} is incident photon to current efficiency.

The short–open-circuit voltage is expressed by the following equation:

$$V_{OC} = E_{LUMO} - E_{CB} \tag{2}$$

The short-circuit photocurrent density J_{SC} of DSSC is determined by the following equation:

$$J_{SC} = \int_{\lambda} \mathrm{LHE}(\lambda)\phi_{inject}\eta_{collect}\mathrm{d}\lambda \tag{3}$$

Author's personal copy

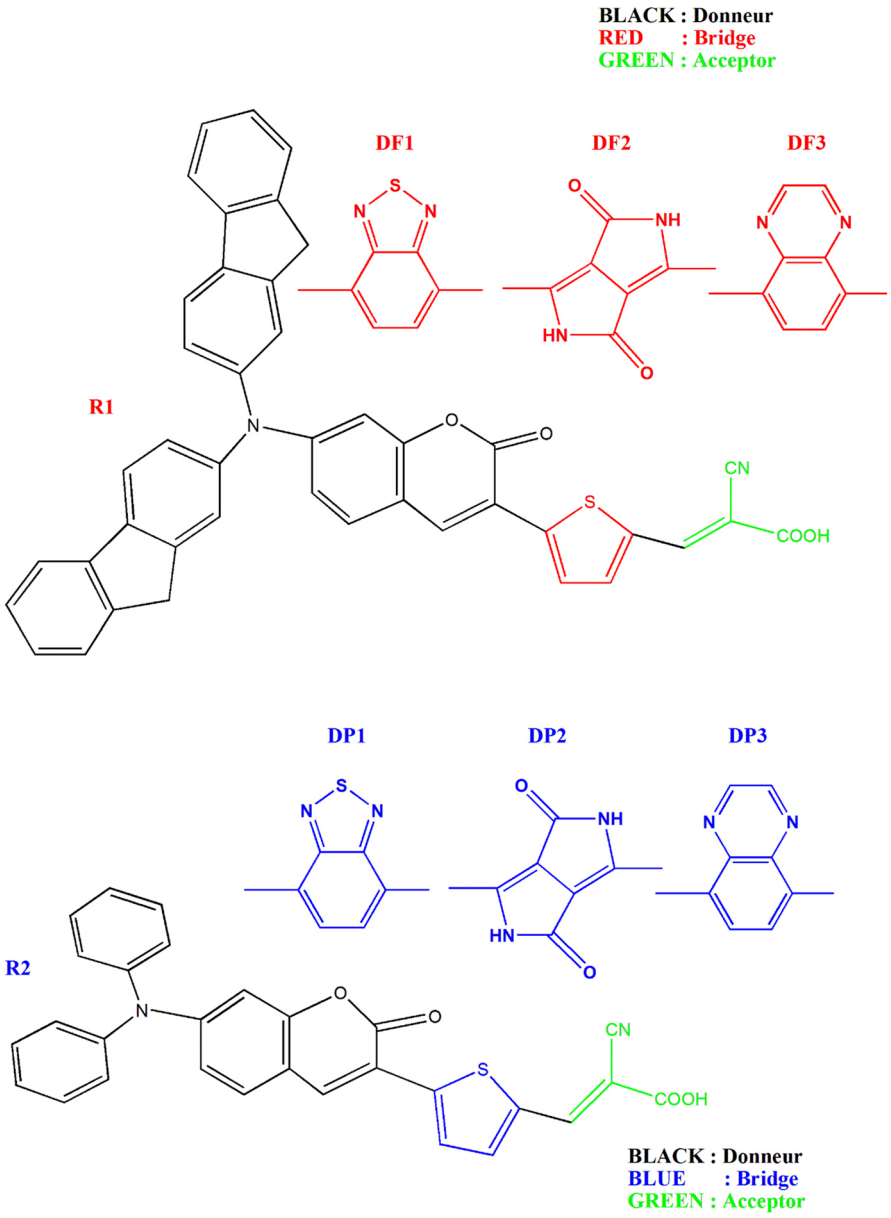


Fig. 1 Chemical structure of studied dyes

where LHE is the light harvesting efficiency, ϕ_{inject} is the electron injection efficiency, and η_{collect} is the charge collection efficiency [29].

$$\text{LHE} = 1 - 10^{-f} \tag{4}$$

Author's personal copy

where f is the oscillator strength of dye molecules associated to the absorption energy E_{00}.

The value of electronic injection free energy ΔG_{inject} can be calculated by the following equation:

$$\Delta G_{\text{inject}} = E^{\text{dye}*} - E_{\text{CB}} \tag{5}$$

while $E^{\text{dye}*}$ represents the oxidation potential energy of the dye in the excited state and E_{CB} is the reduction potential of the conduction band ($E_{\text{CB}} = -4.0\,\text{eV}$) of TiO_2 [30–33], whose expression of the $E^{\text{dye}*}$ is:

$$E^{\text{dye}*} = E^{\text{dye}} - E_{00} \tag{6}$$

where E^{dye} is the oxidation potential energy of the dye in ground state and E_{00} is the energy corresponding to the maximum absorption (λ_{max}).Furthermore, as indicated in Eq. (3), the small total energy reorganization (λ_{total}) that contains the hole and the electron energy reorganization could improve the J_{sc}. Indeed, the smaller λ_{total} value contributes to a high charge transport rate [34].

So we have calculated the reorganization energy for hole and electron (λ_{h} and λ_{e}) using the following Eq.:

$$\lambda_i = \left[E_0^{\pm} - E_{\pm}^{\pm}\right] + \left[E_{\pm}^{0} - E_0\right] \tag{7}$$

where E_0 is the energy of the neutral molecule at ground state, $E_0^{\pm}$ 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, and the $E_{\pm}^{0}$ is the energy of the neutral molecule calculated at the cationic or anionic state.

Computational details

Molecular calculations have been performed in gas phase by using DFT with the hybrid functional of exchange correlation B3LYP (Becke three-parameter Lee–Yang–Parr) [35, 36] and the basis set of Pople with double-polarized 6-31G(d, p) was applied to optimize the ground-state geometries and has been used for anionic and cationic states to calculate the total reorganization energies (λ_{total}) and also to calculate the energies of HOMO, LUMO and band gap of all studied compounds. In this case, this method displays a reliability of the results obtained especially for the D–π–A type systems [37]. Additionally we have noticed that the optimized structure of each dye has been confirmed to be at a minimum (no imaginary frequencies) on the potential energy surface. Moreover, previous studies have revealed that many functionals are capable of producing outcomes in predicting absorption spectra of organic molecules [38, 39]. However, the tough task is to find out a suitable functional for a particular class of organic molecules, which can give reasonably good results in comparison with experiments. Therefore different functionals CAM-B3LYP [40], ωB97XD [41], PBEPBE [36] and B3PW91 [42] have been used for the calculation of absorption spectra of R1 and R2 molecules. The obtained results

Author's personal copy

Table 1 Experimental absorption maxima and computed excitation energies of the lowest excited state λ_{max} (nm) for the dyes were using different functionals and basis sets in chloroform solution

Methods	Dye			
	R1		R2	
	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)
CAM-B3LYB	591.29	473.81	452.89	462.11
ωB97XD	449.99	457.92	442.38	449.75
PBEPBE	763.89	789.21	676.40	694.1
B3PW91	589.62	603.6	546.24	556.76
Experimental (nm)	515 [27]	515 [27]	489 [28]	489 [28]

are given in Table 1, and it is clear that CAM-B3LYP functional give the best value of λ_{max} compared to the experimental values. Hence, the CAM-B3LYP functional is used in conjugation with 6-31+G(d, p) basis set for TD-DFT calculations in the present work. The TD-DFT/CAM-B3LYP with 6-31G+(d, p) basis set in chloroform solvent on the fully DFT optimized geometries combining the integral equation formalism polarizable continuum model (IEF-PCM) [43–45]. All calculations have been done using the Gaussian09 [46] software supported by the GaussView 5.1.8 interface.

Results and discussion

Selecting of the π-bridge groups

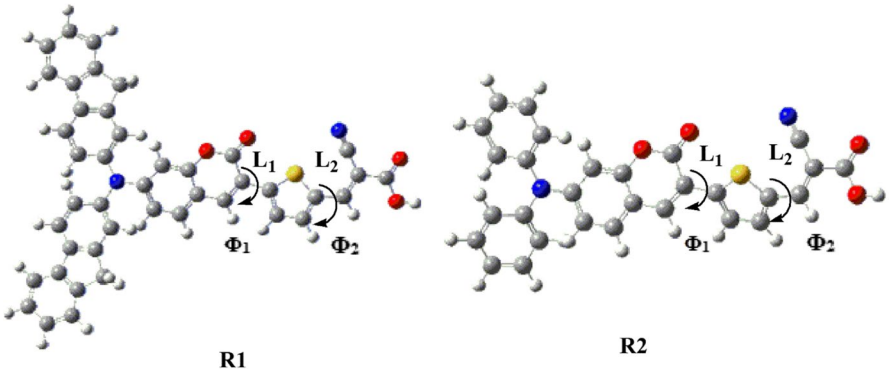
The π-bridge group is a very crucial factor in the D–π–A structure for high performance of DSSCs device in organic dye derivatives. For this reason, in order to study the effect of π-bridge units in DFi ($i = 1$–3) and DPi ($i = 1$–3), dye derivatives have been designed on R1 and R2, respectively, by introducing various groups to the π-bridge moieties. Thus, the modifications of new designed structures are theoretically possible and can be efficient for DSSCs application. The studied dyes DF_i ($i = 1$–3) and DP_i ($i = 1$–3) are obtained which replace thiophene by benzothiadiazole, diketopyrrolopyrrole and quinoxaline are shown in Fig. 1.

On the other hand, we have selected those bridges benzothiadiazole, diketopyrrolopyrrole and quinoxaline as a good π-spacers for several distinctive advantages relative to other dyes, such as the good light and thermal stability, the ability to increase the intramolecular charge transfer (ICT) efficiency, decrease considerably the gap energy, and also serve to enhance the intensity of absorption [47–50].

The optimized dye structures

The geometries of the eight studied compounds have been optimized by using DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Furthermore, some relevant geometrical parameters both in the

Author's personal copy



Scheme 1 The bond length (L_1–L_2) and dihedral angles (Φ_1–Φ_2) of D–π–A structural dyes

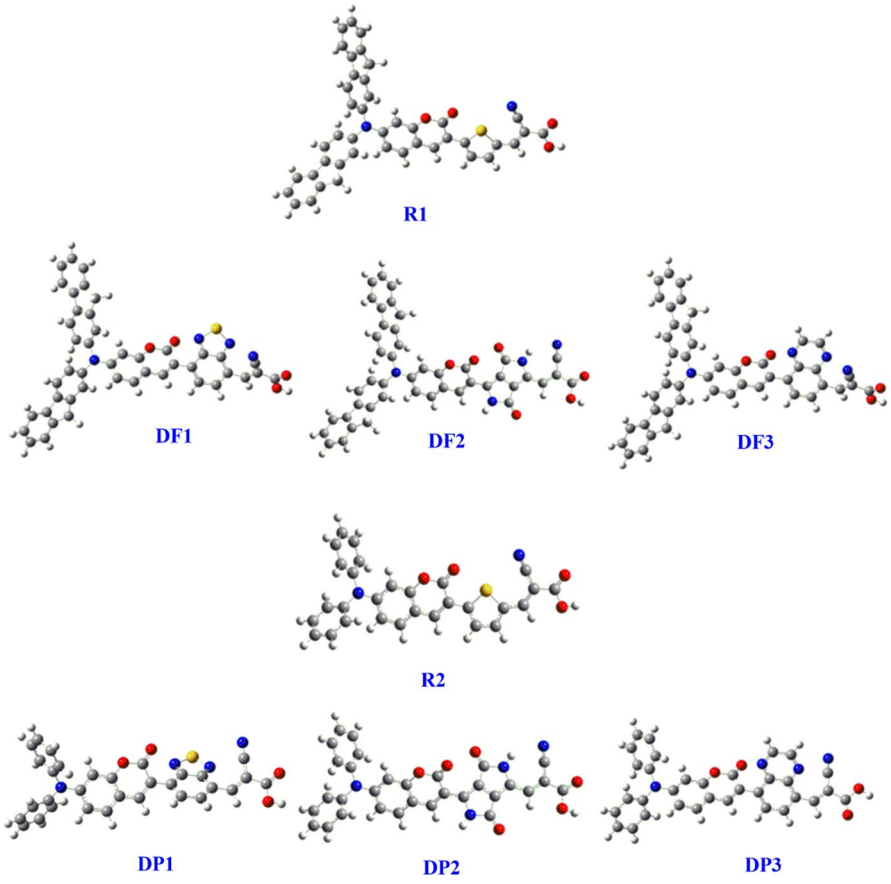


Fig. 2 Optimized structures of all the compounds studied obtained by B3LYP/6-31G(d,p)

Author's personal copy

Table 2 Geometric parameters calculated for the compounds studied in their ground state (S_0) and first excite state (S_1), bond lengths in angstroms (Å) and dihedral angles in degrees (°)

Dye	S_0				S_1			
	L_1	L_2	Φ_1	Φ_2	L_1	L_2	Φ_1	Φ_2
R1	1.456	1.426	− 178.23	− 179.99	1.428	1.406	179.36	179.87
DF1	1.476	1.456	− 123.12	− 145.00	1.470	1.422	− 126.20	− 159.18
DF2	1.445	1.427	− 148.96	− 179.75	1.437	1.400	− 152.53	− 179.11
DF3	1.480	1.461	− 120.69	− 141.54	1.455	1.429	− 163.56	− 157.66
R2	1.457	1.427	− 178.64	− 179.71	1.428	1.403	− 179.62	− 179.81
DP1	1.475	1.453	127.34	− 149.67	1.469	1.423	129.53	− 161.07
DP2	1.445	1.427	− 148.82	− 179.84	1.437	1.402	− 153.00	− 179.16
DP3	1.479	1.456	− 122.72	147.31	1.455	1.426	− 163.42	− 159.81

ground state (S_0) and excited states (S_1) (Scheme 1, Fig. 2) such as bond lengths and dihedral angles in those dyes are listed in Table 2.

According to the results obtained (Table 2), we can deduce that the values of Φ_1 which are the dihedral angles between donor group and π-bridge are − 178.23°, − 123.12°, − 148.96°, − 120.69° for R1, DF_i (i = 1–3) and − 178.64°, 127.34°, − 148.82°, − 122.72° for DP_i (i = 1–3) respectively, the non-planar structures observed for all dyes except R1 and R2 are likely the result of steric effects between the donor and π-spacer units which would contribute to the suppression of dye aggregation and recombination of the charge.

The dihedral angles (Φ_1) in the excited state exhibit a deviation about 0.74°, 53.8°, 27.47°, 16.44° for R1and DFi (i = 1–3) and 0.38°, 50.47°, 27.00°, 16.58° for R2 and DPi (i = 1–3) respectively. The R1 and R2 dye molecules showed good planarity. The DFi (i = 1–3) and DPi (i = 1–3) showed large deviation from the R1 and R2 respectively, and these deviations can be attributed to the nature of the π-spacer groups. Hence, the introduction of BTD, DPP and QX had minor impact on the planarity between donors and π-bridge units of all dyes, which will contribute to suppression of dye aggregation and charge recombination. Φ_2 changes 0.13°, 14.18°, 0.64°, 16.12° for R1 and DF_i (i = 1–3) and 0.19°, 11.4°, 0.68°, 12.50° for R2 and DP_i (i = 1–3) in the excited state (S_1) according to ground state (S_0). In this case, we have noticed that Φ_2 shows a small deviation especially for DF2 from R1 and DP2 from R2 due to the introduction of diketopyrrolopyrrole group which improves the planarity between the bridge and acceptor groups. This facilitates charge transfer during the transition of excited electrons from the donor unit to the acceptor group.

It is interesting to notice that a short bond length promotes the intramolecular charge transfer (ICT) in the structure D–π–A. Indeed, the single bond C–C tends to transform to double bond C=C. This transformation facilitates the transfer of electrons between the donor group and the π-bridge, as well as between the π-spacer and the acceptor group [51]. Hence, we come to the conclusion that the bond length (L_1) of the all studied compounds in the ground and excited state range from 1.44 to 1.48 Å and 1.42–1.47 Å. These bond lengths show a

Author's personal copy

C=C character from all dyes which favors ICT between the donor group and the π bridge. Also the bond length (L_2) for all dyes in S_0 and S_1 are in the range 1.42–1.46 Å and 1.40–1.42 Å, respectively, showing that these bond lengths have a double bond (C=C) character which contributes to a small energy gap (E_{gap}).

Frontier molecular orbitals (FMOs)

The electronic distributions of molecular orbital frontiers of eight compounds have been calculated by the B3LYP/6-31G(d,p) level, which are illustrated in Fig. 3. The electronic distribution of the HOMO of DF2 and DP2 are delocalized over the entire molecule with a significant contribution from the Coumarin donor fragment while that of DF1, DF3, DP1 and DP3 is mainly distributed on the donor and the π-bridge. On the other hand, the LUMO of all molecules presents a distribution on the π-bridge groups (diketopyrrolopyrrole, benzothiadiazole, and quinoxaline) and the acceptor groups. The absorption is obtained in this system by the transition of an electron π from the HOMO level to the LUMO level suggesting that the electrons of the molecules studied can be effectively injected into the TiO_2 conduction band.

Natural bond orbital (NBO) analysis

The molecular orbital contribution of the HOMO and LUMO level of (D), (π) and (A) groups of all designed (D–π–A) type molecules are presented in Table 3. The three bridges DPP, BTD and QX of all compounds contributed between 7 and 64% in LUMO while the DF1 with the BTD as bridge has the better contribution (64%) compared to the other compounds. Therefore, we can say that the DPP and BTD as bridges have more electrons to be favorable for electron injection into the TiO_2 semiconductor. On the other side, the Natural Bond Orbital (NBO) analysis has been performed by using the DFT/B3LYP/6-31G(d,p) level, in order to study the charge distribution of the D–π–A molecular systems and the electron transfer character. It has been noticed that the DPAC and DFAC (the electron donor) units which have a positive NBO charge for all dyes are in the following order (DP2 > DF2 > DF1 > DP1 > DF3 > DP3), this shows that they are effective electron pushing units especially for (DP2, DF2). In addition, the natural charges of BTD. DPP and QX for DF_i ($i = 1$–3) are 0.027, -0.016 and 0.041 and for DP_i ($i = 1$–3) are 0.037, −0.012 and 0.047 respectively. The negative NBO charge of the DPP unit from DF2 is related to the difference of electronegativity for O in diketopyrrolopyrrole compared to other dyes. On the one hand, it represents that the BDT and QX expose a slight electron pushing ability. Conversely, the negative NBO values of the acceptors −0.133, −0.098, −0.057, −0.067, −0.054 and −0.062 respectively proves that they are efficient electron-withdrawing units, and especially for (DF2, DP2), which explains that the introduction of DPP as π-bridge can increase the density of the electrons in the acceptor. This is important to improve DSSC performance.

Author's personal copy

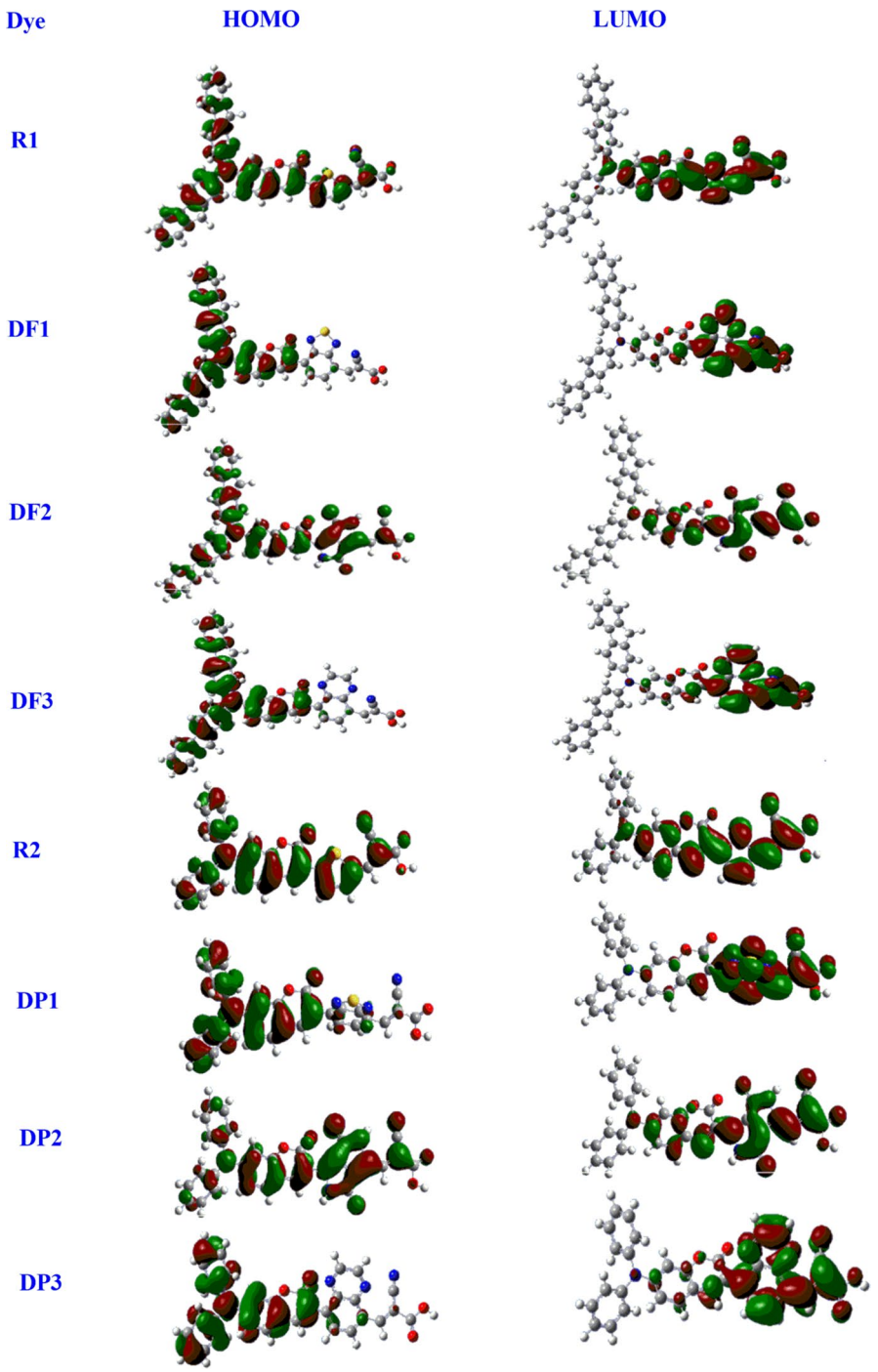


Fig. 3 The contour plots of HOMO and LUMO orbital's of the all dyes

Author's personal copy

Table 3 The natural bond orbital NBO analysis and the contribution of (D), (π) and (A) units of all dyes calculated at DFT/B3LYP/6-31G(d,p) level

Dye	NBO atomic charge				Contribution to electron density (%)			
	D	π	A	$\Delta q_{(D\text{-}A)}$	MO	D	π	A
R1	0.031	0.109	−0.189	0.220	HOMO	84	10	6
					LUMO	44	27	30
DF1	0.049	0.027	−0.057	0.106	HOMO	98	2	1
					LUMO	7	64	29
DF2	0.116	−0.016	−0.098	0.214	HOMO	61	30	8
					LUMO	21	45	34
DF3	0.015	0.041	−0.054	0.069	HOMO	98	2	0
					LUMO	8	54	39
R2	0.060	0.103	−0.159	0.219	HOMO	72	18	10
					LUMO	44	27	29
DP1	0.024	0.037	−0.067	0.0.91	HOMO	95	4	1
					LUMO	8	63	29
DP2	0.137	−0.012	−0.133	0.270	HOMO	37	51	12
					LUMO	21	45	34
DP3	0.011	0.047	−0.062	0.073	HOMO	96	3	1
					LUMO	8	55	37

Molecular electrostatic potential (MEP)

The electron density is considered to be a very important key parameter for understanding both the reactivity of electrophilic and nucleophilic sites and the interactions of hydrogen bonding [52, 53], also this density is related to the molecular electrostatic potential (MEP). Thus, to evaluate this reactivity of nucleophilic and electrophilic sites attacks for studied dyes, we have simulated the MEP of these compounds by using DFT/B3LYP/6-31G(d,p) methods of the optimized geometry. The regions of MEP surface are represented Fig. 4 by different colors; the red to green region is attractive of the proton by the accumulated electron density in the dye and is suitable for electrophilic attack; moreover, the green to blue color corresponds to the repulsion of the proton (nucleophilic region) while the green color represents zero potential.

As we can notice in Fig. 4, the negative region from all dyes is localized on over the whole portion of the all molecules especially on DFAC and DPAC moieties (carbon, hydrogen and nitrogen atoms). On the other hand, we remark that the positive area (red color) is due to the oxygen atom in donor and acceptor groups except for DF2 and DP2. Hence, we notice that the positive region is localized in whole molecule which indicates that these molecules display an electron-accepting characteristic. Finally, there is no region corresponding to zero potential.

Electronic properties

The LUMO and HOMO energy levels of donor and electron acceptor compounds are very important factors seeing that they can inform us if the actual charge

Author's personal copy

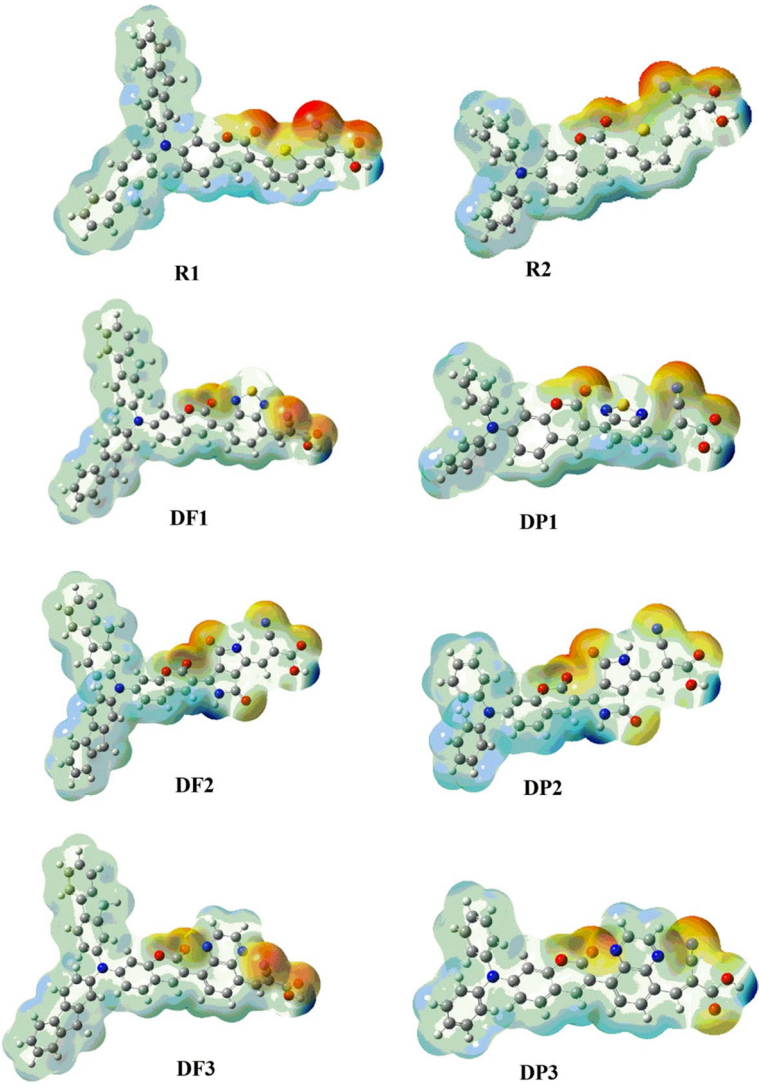


Fig. 4 Calculated electrostatic potential surfaces on the molecular surfaces of studied dyes

transfer that occur between the donor and the TiO_2 acceptor. In this respect, to evaluate the possibility of electron transfer from the dyes studied to the conduction band of the TiO_2 acceptor. it is important to notice that the LUMO level for all dyes is higher than that of the TiO_2 conduction band, which displays that electron transfer will occur from the dye to the semiconductor (injection phenomenon) [54, 55]. The energies of HOMO, LUMO and the energy gap of all dyes studied have been calculated by the DFT/B3LYP/6-31G (d,p) method and are listed in Table 4. From Fig. 5, we can notice that the LUMO levels of all dyes are

Author's personal copy

Table 4 Energy values in eV of HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}) and gap (E_{gap})

Dye	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
R1	−5.23	−2.68	2.54
DF1	−5.20	−2.94	2.26
DF2	−5.36	−3.42	1.93
DF3	−5.14	−2.68	2.46
R2	−5.41	−2.71	2.69
DP1	−5.45	−2.97	2.48
DP2	−5.48	−3.45	2.03
DP3	−5.37	−2.71	2.66
TiO2	–	−4.00	–

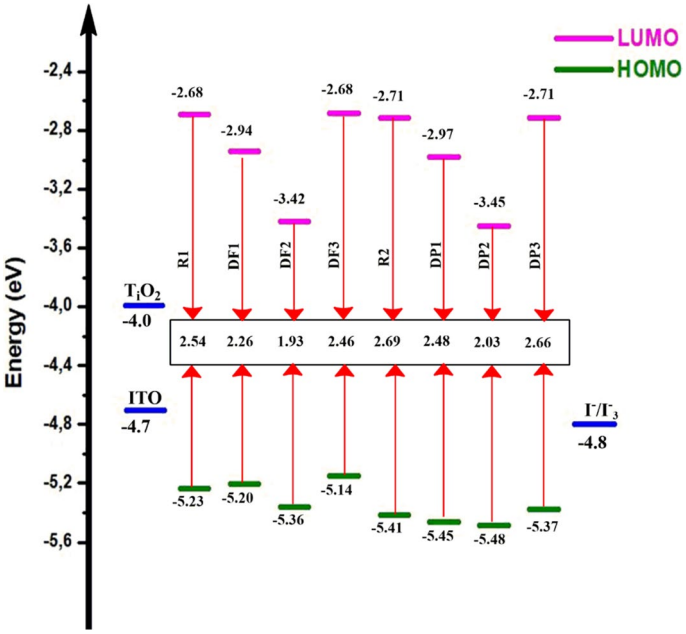


Fig. 5 Schematic energy diagram of all dyesTiO_2 and electrolyte (I^-/I_3^-)

higher than the conduction band of TiO_2 (−4.0 eV) although their HOMO levels are under the (I^-/I_3^-) redox (−4.8 eV) which confirms that these dyes are favourable candidates for a new DSSCs. The values of E_{gap} range from 1.93 to 2.69 eV meaning that these dyes have the capacity to be used as an active layer in DSSCs. The comparison of the values of E_{gap} of the DF_i ($i = 1$–3) and DP_i ($i = 1$–3) shows that the changes of the π-bridge have a significant effect on the gap energy. Indeed, the incorporation of DPP reduced considerably the gap energy for DFAC for DPAC by 0.61 and 0.66 eV respectively, while BTD and QX reduced less the gap energy both for DFAC and DPAC by 0.28, 0.08 eV and by 0.21, 0.03 eV

Author's personal copy

respectively, conducting to a more favorable electron injection process from the excited dye molecule to the TiO_2 conduction band for the molecules containing Diketopyrrolopyrrole. The DF2 and DP2 with their small energy gaps have been predicted to be the most significant sensitizers in this investigation.

Chemical concepts of reactivity

The chemical potential (μ), chemical hardness (η), softness (S) and electronegativity (χ) are calculated from the HOMO and LUMO energies value (E_{HOMO} and E_{LUMO}) for a molecules show in Table 5 [56, 57].

$$\text{Chemical hardness:} \quad \eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$$

$$\text{Chemical potential:} \quad \mu = (E_{LUMO} + E_{HOMO})/2$$

$$\text{Electronegativity:} \quad \chi = -\mu = -(E_{LUMO} + E_{HOMO})/2$$

$$\text{Chemical softness:} \quad S = 1/2\eta = 1/\left(E_{LUMO} - E_{HOMO}\right)$$

The results presented in Table 5 show that the TiO_2 compound has the lowest chemical potential value (−4.66 eV) [58], compared to those calculated for DFi (i = 1–3) and DPi (i = 1–3) dye molecules and R1 and R2 compounds, which means that the electron transfer will easily take place from the dyes that behave as electron donors to the TiO_2 semiconductors that behave as electron acceptors. In addition, the chemical hardness (η) of all dyes is lower than that of TiO_2 (η = 3.78 eV), which suggests that all dyes are able to yield one or more electrons in relation to the TiO_2 semiconductor. Furthermore, we notice that the electronegativity of TiO_2 (4.66 eV) is higher than the values of the dyes, so that TiO_2 can easily attract electrons from these dyes.

Table 5 The energies of the HOMO, LUMO and gap, chemical potential (μ), the chemical hardness (η), softness (S) and electronegativity (χ)

Dye	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)	μ	η	S	X
R1	−5.23	−2.68	2.54	−3.95	1.27	0.39	3.95
DF1	−5.20	−2.94	2.26	−4.07	1.13	0.44	4.07
DF2	−5.36	−3.42	1.93	−4.39	0.96	0.51	4.39
DF3	−5.14	−2.68	2.46	−3.91	1.23	0.44	3.91
R2	−5.41	−2.71	2.69	−4.06	1.34	0.37	4.06
DP1	−5.45	−2.97	2.48	−4.21	1.24	0.40	4.21
DP2	−5.48	−3.45	2.03	−4.47	1.01	0.49	4.47
DP3	−5.37	−2.71	2.66	−4.04	1.33	0.37	4.04
TiO_2 [57]	–	−4.00	–	−4.66	3.78	0.13	4.66

Author's personal copy

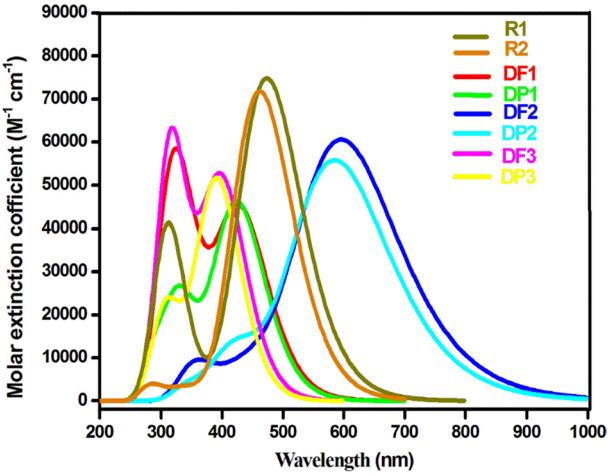


Fig. 6 Absorption spectra of the studied compounds calculated by TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

Table 6 Absorption wavelengths (λ_{max}) oscillator strengths (f) and the orbitals involved in the transitions of coumarin derivatives using TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31+G(d,p) in chloroform solvent

Dye	Electronic transition	λ_{max}(nm)	λ_{max}^{exp}(nm)	E_{ex} (eV)	f	Transition (%)
R1	$S_0 \rightarrow S_1$	473.81	515 [27]	2.616	1.847	$H \rightarrow L$(59%)
DF1	$S_0 \rightarrow S_1$	429.69		2.885	1.085	$H \rightarrow L$(55%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	352.68		3.515	0.218	$H \rightarrow L+1$(43%)
DF2	$S_0 \rightarrow S_1$	597.56		2.074	1.484	$H \rightarrow L$(53%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	448.93		2.761	0.224	$H-1 \rightarrow L$(51%)
DF3	$S_0 \rightarrow S_1$	400.06		3.099	1.253	$H \rightarrow L$(51%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	340.67		3.639	0.110	$H+1 \rightarrow L$(49%)
R2	$S_0 \rightarrow S_1$	462.11	489 [28]	2.683	1.773	$H \rightarrow L$(63%)
DP1	$S_0 \rightarrow S_1$	425.19		2.961	1.130	$H \rightarrow L$(57%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	344.53		3.598	0.039	$H-1 \rightarrow L$(40%)
DP2	$S_0 \rightarrow S_1$	586.14		2.115	1.371	$H \rightarrow L$(62%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	426.61		2.906	0.325	$H-1 \rightarrow L$(58%)
DP3	$S_0 \rightarrow S_1$	392.28		3.160	1.259	$H \rightarrow L$(53%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	336.89		3.680	0.012	$H \rightarrow L+1$(25%)

Optical properties

The optical property and electronic transition, the excitation energy and UV/VIS absorption spectra for the singlet–singlet transition of all dyes in gas phase have been simulated using TDDFT with CAM-B3LYP functional with 6-31+G(d,p) basis set and in solvent such as chloroform (Fig. 6). The calculated vertical excited states, transition energies and oscillation strength of all compounds are listed in Table 6.

Author's personal copy

The absorption spectra are characterized by a dominant transition that has a low energy and a higher oscillation force value, followed by a secondary transition that has a high energy and a low oscillation force.

The maximum absorption wavelength (λ_{max}) of all dyes (R1, DF1, DF2, DF3, R2, DP1, DP2 and DP3) respectively 473.81, 429.29, 597.56, 400.06, 462.11, 425.19, 586.14, 392.28 nm displays that all these dyes have an absorption band in the visible region ($\lambda_{max} > 400$ nm) except DP3 = 392.28 nm (Fig. 6). We noticed that the DF2 and DP2 dyes have higher maximum absorption wavelength values than the others, and can, therefore, be qualified as an important candidate for photovoltaic cells. This result is in good agreement with the calculated Egap values for DF2 and DP2 designed dyes. It confirms once again that the incorporation of DPP in the π bridge induces a bathochromic effect and therefore contributes to the improvement of the photovoltaic performance of D–π–A dyes [59].

Photovoltaic properties

The electronic injection free energy ΔG_{inject}, the oxidation potential in ground state E^{dye} and the excited state E^{dye*} calculated for DF_i ($i = 1$–3) and DP_i ($i = 1$–3) dye molecules and R1 and R2 are presented in Table 7. 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} [60, 61]. $E^{dye}*$ is calculated based on Eq. (6) and the ΔG_{inject} estimated from Eq. (5) has negative values for all dyes.

On the other hand, we notice from Fig. 7b that the LHE values of the dyes are between 0.91 and 0.98, so they are in narrow ranges. This means that all dyes will give a similar photocurrent, from Fig. 7c DF2 and DP2 have the highest value of ΔG_{inject} and DF1, DF3, DP1 and DP3 have the lowest, this means that injection will be easier. The small λ_{total} which contains the hole and electron reorganization energy could improve the Jsc. As shown in Table 7 and Fig. 7a, the calculated λ_{total} of all the dyes are increased in the order: DF2 < DP1 < R1 = R2 < DP2 < DP3 < DF1 < DF3. It reveals that DF2 dye has the lowest total reorganisation energy, while dye DF3 possesses the highest. Therefore, based only on LHE, ΔG_{inject} and λ_{total} in relation to Jsc. we could conclude that the cell containing the DF2 and DP2 dye should have the

Table 7 Estimated electrochemical parameters for all dyes

Dye	E^{dyes}	$E^{dyes}*$	ΔG_{inject}	LHE	λ_e	λ_h	λ_{total}	V_{OC} (eV)
R1	5.23	2.62	−1.38	0.98	0.50	0.15	0.65	1.23
DF1	5.20	2.32	−1.68	0.91	0.55	0.21	0.76	1.20
DF2	5.36	3.29	−0.71	0.96	0.42	0.15	0.57	1.36
DF3	5.14	2.05	−1.95	0.94	0.58	0.19	0.77	1.14
R2	5.41	2.73	−1.27	0.98	0.50	0.15	0.65	1.41
DP1	5.45	2.49	−1.51	0.92	0.52	0.12	0.64	1.45
DP2	5.48	3.37	−0.63	0.95	0.43	0.25	0.68	1.48
DP3	5.37	2.21	−1.79	0.94	0.57	0.14	0.71	1.37

Author's personal copy

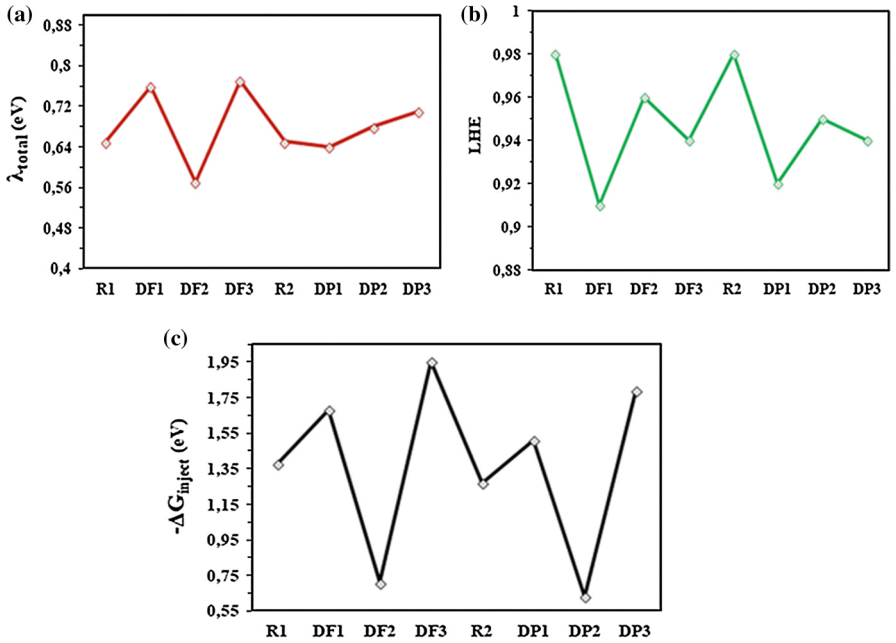


Fig. 7 Critical parameters influenced Jsc along of investigated sensitizers: **a** reorganization energy λ_{total}, **b** light-harvesting efficiency and **c** electronic injection free energy

highest J_{SC} due to its high relative driving force for LHE and for injection compared to DF1, DF3, DP1 and DP3.

Conclusions

In this work, eight selected coumarin-based dye sensitizers have been analysed by varying the different π-spacer units to estimate the impact on the geometry, optoelectronic and photovoltaic parameters of DSSCs using DFT and TD-DFT methods. The results reveals that all compounds show smaller E_{gap}, consequently leading to a significant red-shifted wavelengths absorption spectra especially for DF2 and DP2. The higher open-circuit voltage up to 1.48 eV make a favourable electron transfer from the studied dyes to the TiO_2 semiconductor. Therefore, the higher LHE and ΔG_{inject} values of all compounds reduce the aggregation probability and recombination of the charge. The smaller λ_{total} appropriate frontier molecular orbitals contribution. The theoretical results of these dyes exhibit potential optoelectronic and photovoltaic properties for use in DSSCs. In summary, the DF2 and DP2 are presumed to be the superior performance for application in DSSCs and our theoretical approach using quantum computation as DFT and TD-DFT is greatly useful to improve the performance of dye-sensitized solar cells based on this D–π–A structures.

Author's personal copy

Compliance with ethical standards

Conflict of interest No competing interests are at stake and there is no conflict of interest.

References

1. B. O'Regan, D.T. Schwartz, Chem. Mater. **10**, 6 (1998)
2. M. Bourass, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, S.M. Bouzzine, F.S. Spirau, T. Jarrosson, J.P. Lére-Porte, J.M. Sotiropoulos, J. Mater. Environ. Sci **7**, 700 (2016)
3. A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, J. Mater. Environ. Sci. **7**, 834 (2016)
4. M. Grätzel, Nature **414**, 338 (2001)
5. A. Hagfeldt, M. Grätzel, Acc. Chem. Res. **33**, 5 (2000)
6. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev. **110**, 6595 (2010)
7. A. Slimi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Electron. Mater. **48**, 4452 (2019)
8. R. Kacimi, M. Bourass, T. Toupance, N. Wazzan, M. Chemek, A. El Alamy, L. Bejjit, K. Alimi, M. Bouachrine, Res Chem Intermed. **46**, 3247 (2020)
9. M. Liang, J. Chen, Chem. Soc. Rev. **42**, 3435 (2013)
10. L. Zhang, X.C. Yang, W.H. Wang, G.G. Gurzadyan, J.J. Li, X.X. Li, J.C. An, Z. Yu, H.X. Wang, B. Cai, A. Hagfeldt, L.C. Sun, ACS Energy Lett. **4**, 943 (2019)
11. Y. Chi, K.L. Wu, T.C. Wei, J. Chem. Asian **10**, 1098 (2015)
12. S. Kim, H. Choi, C. Baik, K. Song, S.O. Kang, J. Ko, Tetrahedron **63**, 46 (2007)
13. L. Kloo, Chem Commun. **49**, 6580 (2013)
14. J.F. Eckert, J.F. Nicoud, J.F. Nierengarten, S.G. Liu, L. Echegoyen, F. Barigelletti, N. Armaroli, L. Ouali, V.V. Krasnikov, G. Hadziioannou, J. Am. Chem. Soc. **122**, 8 (2000)
15. Y. Wang, Z. Zheng, T. Li, N. Robertson, H. Xiang, W. Wu, J. Hua, W.H. Zhu, H. Tian, ACS Appl. Mater. Interfaces **8**, 31016 (2016)
16. L. Han, J. Zhao, B. Wang, S. Jiang, J. Photochem. Photobiol. A **326**, 1 (2016)
17. S. Chen, H. Jia, M. Zheng, K. Shen, H. Zheng, Phys. Chem. Chem. Phys. **18**, 29555 (2016)
18. W.D. Zeng, Y.M. Cao, Y. Bai, Y.H. Wang, Y.S. Shi, P. Wang, Chem. Mater. **22**, 5306 (2010)
19. M. Prakasam, P.M. Anbarasan, RSC. Adv. **6**, 75242 (2016)
20. Y. Liu, J. He, L. Han, J. Gao, J. Photochem. Photobiol. A **332**, 283 (2017)
21. L. Han, R. Kang, X. Zu, Y. Cui, J. Gao, Photochem. Photobiol. Sci. **14**, 2046 (2015)
22. B. Liu, R. Wang, W. Mi, X. Li, H. Yu, J. Mater. Chem. **22**, 15379 (2012)
23. J. Wang, M. Li, D. Qi, W. Shen, R. He, S.H. Lin, RSC Adv. **53927**, 4 (2014)
24. J.Y. Wang, K. Liu, L.C. Ma, X.W. Zhan, Chem. Rev. **116**, 14675 (2016)
25. X. Zhang, X. Pei, C. Liao, L. Zou, Res. Chem. Intermed. **43**, 5 (2016)
26. R.L. Vekariya, J.V. Vaghasiya, A. Dhar, Org. Electron. **48**, 291 (2017)
27. L. Han, J. He, J. Zhao, S. Jiang, Res. Chem. Intermed. **43**, 5779 (2017)
28 C. Zhong, J. Gao, Y. Cui, T. Li, L. Han, J. Power Sources **273**, 831 (2015)
29. H. Xia, C. Kong, J. Wang, F. Bai, H. Zhang, RSC. Adv. **4**, 92 (2014)
30. D. Jacquemin, E.A. Perpete, I. Ciofini, C. Adamo, Acc. Chem. Res. **42**, 326 (2009)
31. H. Tian, X. Yang, J. Cong, R. Chen, C. Teng, J. Liu, Y. Hao, L. Wang, L. Sun, Dyes Pigm. **84**, 62 (2010)
32. R.G. Pearson, Proc. Natl. Acad. Sci. **83**, 8440 (1986)
33. G. Gigli, O. Ingana, M. Anni, M. De Vittorio, R. Cingolani, G. Barbarella, L. Favaretto, Appl. Phys. Lett. **78**, 1493 (2001)
34. W.Q. Li, Y.Z. Wu, Q. Zhang, H. Tian, W.H. Zhu, ACS Appl. Mater. Interfaces **4**, 1822 (2012)
35. V. Vaissier, P. Barnes, J. Kirkpatrick, J. Nelson, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 13 (2013)
36. A.D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 1372 (1993)
37. A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. **132**, 232 (2014)
38. A.D. Becke, Phys. Rev. **38**, 3098 (1988)
39. D. Casanova, F.P. Rotzinger, M. Gratzel, J. Chem. Theory. Comput. **6**, 1219 (2010)

Author's personal copy

40. S. Meng, E. Kaxiras, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, J. Phys. Chem. **115**, 276 (2011)
41. Y.S. Lin, G.D. Li, S.P. Mao, J.D. Chai, J. Chem. Theory. Comput. **9**, 263 (2013)
42. C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. **110**, 38 (1999)
43. T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett. **393**, 51 (2004)
44. M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, J. Comput. Chem. **24**, 6 (2003)
45. M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, S. Elkhattabi, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, Mol. Phys. **118**, e1662956 (2019)
46. Y. Takano, K.N. Houk, J. Chem. Theory Comput. **1**, 1 (2005)
47. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Omasi, 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, V. Bakken, 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, A.M.A. 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 09, Revision A02* (Gaussian Inc, Wallingford, 2009)
48. M. Kaur, D.H. Choi, Chem. Soc. Rev. **44**, 1 (2015)
49. K. Mahesh, S. Karpagam, K. Pandian, Top. Curr. Chem. **377**, 12 (2019)
50. C. Zhao, Y. Guo, Y. Zhang, N. Yan, S. You, W. Li, J. Mater. Chem. A **7**, 17 (2019)
51. H.X. Ji, Z.S. Huang, L. Wang, D. Cao, Dyes Pigments **159**, 8 (2018)
52. W. Sang-aroon, S. Saekow, V. Amornkitbamrung, J. Photochem. Photobiol A **236**, 35 (2012)
53. E. Scrocco, J. Tomasi, Adv. Quantum Chem. **11**, 115 (1979)
54. F.J. Luque, J.M. Lopez, M. Orozco, Theor. Chem. Acc. **103**, 3 (2000)
55. G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, Adv. Mater. **21**, 1323 (2009)
56. M.C. Scharber, D.M. Mühlbacher Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, Adv. Mater. **18**, 789 (2006)
57. J. Preat, C. Michaux, D. Jacquemin, E.A. Perpete, J. Phys. Chem. C **113**, 16821 (2009)
58. Z. Zhou, R.G. Parr, J. Am. Chem. Soc. **111**, 7371 (1989)
59. S. Elkhattabi, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Mol. Model. **9**, 25 (2019)
60. R.G. Parr, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **105**, 7512 (1983)
61. R.G. Pearson, Inorg. Chem. **27**, 4 (1988)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Affiliations

Mohammed Souilah[1] · Mohamed Hachi[1] · Asmae Fitri[1] · Adil Touimi Benjelloun[1] · Souad El Khattabi[1,2] · Mohammed Benzakour[1] · Mohammed Mcharfi[1] · Hsaine Zgou[3]

1 LIMAS, Faculty of Sciences Dhar El Mahraz, Sidi Mohamed Ben Abdallah University, Fez, Morocco

2 National School of Applied Sciences, LISA, Sidi Mohamed Ben Abdallah University, Fez, Morocco

3 Polydisciplinary Faculty of Ouarzazate, University Ibn Zohr, Ouarzazate, Morocco

Chemical Data Collections 45 (2023) 101017

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Data Collections

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

Data Article

Efficient tuning of various coumarin based donor dyes with diketopyrrolopyrrole by forming D-A′-π-A structure for high-efficiency solar cells: A DFT/ TD-DFT study

M. Souilah [a,*], M. Hachi [a,*], A. Fitri [a], A.T. Benjelloun [a], M. Benzakour [a], M. Mcharfi [a], H. Zgou [b]

[a] LIMAS. Faculty of Sciences Dhar el Mahraz. Sidi Mohamed Ben Abdallah University. Fez. Morocco
[b] Polydisciplinary Faculty of Ouarzazate. University Ibn Zohr. Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:
Coumarin derivatives
D-A′-π-A structure
DFT and TD-DFT
DSSCs
TiO_2 cluster

ABSTRACT

Seven D-A′-π-A structure of organic molecules with thiophene unit as π-bridge linked with different donor groups of coumarin-based derivatives (D1-D7) and diketopyrrolopyrrole (DPP) as the auxiliary acceptor (A′), and cyanoacrylic acid as the acceptor (A), have been designed for potential application in dye sensitized solar cells (DSSCs). The effect of the electron donor unit and the auxiliary acceptor on the electronic, optical and photovoltaic properties have been evaluated for the dyes in isolated state and in chloroform solvent before and after binding to TiO_2 cluster on the electron injection to the surface ability were investigated. Moreover, the D1-D7 dyes were evaluated and discussed using various parameters such as energy gap (E_{gap}), absorption spectra, light harvesting efficiency (LHE), open circuit voltage (V_{OC}), free injection energy (ΔG_{inject}) and free regeneration energy (ΔG_{reg}). The theoretical result show that all the designed dyes, in particular dyes D6 and D7, showed smaller E_{gap}, redshift absorption spectra, negative ΔG_{inject} and fastest ΔG_{reg} values compared to reference (R). Our results reveal that, all dyes provide excellent optoelectronic and photovoltaic properties. Especially D6 and D7 have potential for use as a sensitizer for DSSCs.

Specifications Table

Subject area	Photovoltaic, Computational Studies.
Compounds	Coumarin-based derivatives (D1-D7) and diketopyrrolopyrrole
Data category	DFT and TD-DFT results
Data acquisition format	Computational output
Data type	Theoretical type
Procedure	Seven Coumarin-based derivatives with diketopyrrolopyrrole have been designed and studied using DFT and TD-DFT methods for potential application in dye sensitized solar cells (DSSCs)
Data accessibility	With article

* Corresponding authors.
E-mail addresses: mohammed.souilah@usmba.ac.ma, kanassra88@yahoo.fr (M. Souilah), hachimohamed1990@gmail.com (M. Hachi).

https://doi.org/10.1016/j.cdc.2023.101017
Received 4 December 2022; Received in revised form 22 February 2023; Accepted 20 March 2023
Available online 24 March 2023
2405-8300/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

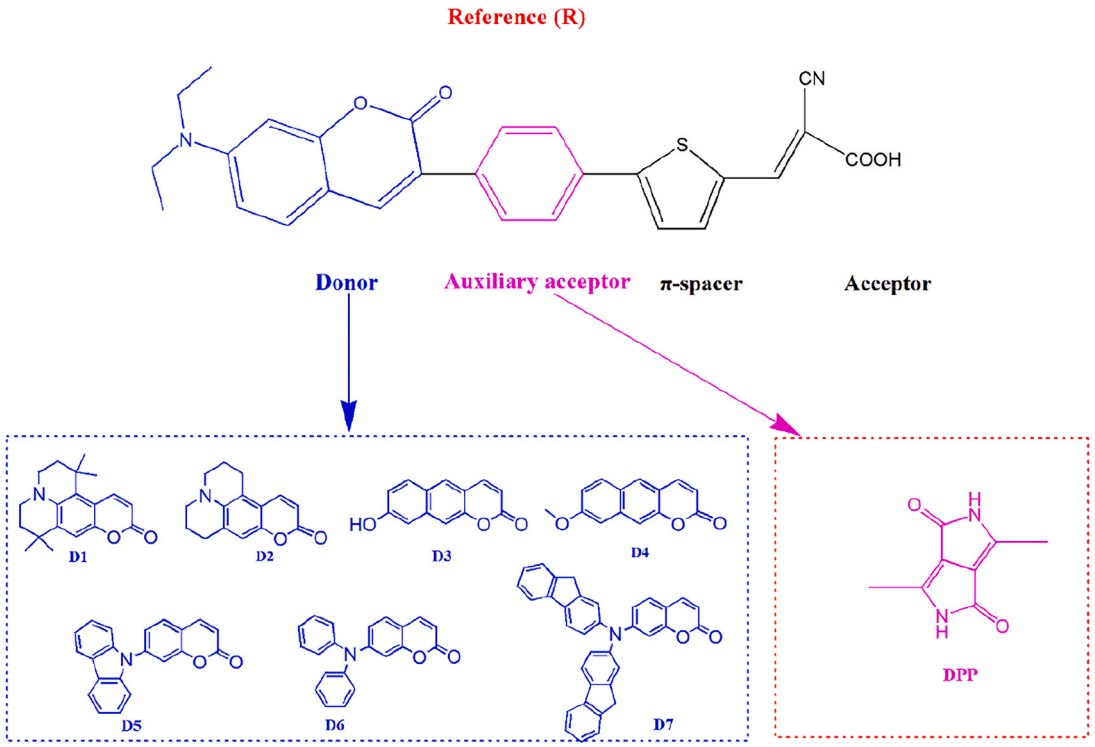
1. Rationale

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have been considerable attention as a promising candidate for a new generation of photovoltaic technologies, due to their potential advantages such as high photo-conversion ability, easy production, flexibility, low cost and easy processing of renewable energy sources [1–3]. O'Regan and Grätzel first proposed and published their concept in 1991 [4]. To enhance the power conversion efficiency (PCE) of DSSCs, a great many of researches were conducted and reported for designing the photo-sensitizers is to increase molar extinction coefficient and expand the absorption spectra to capture more photons from solar radiation. Recently, for these solar cells sensitized with a DSSC, the PCE nearly 13.6 % have been achieved using organic triazatruxene dye sensitizers [5]. In DSSCs devices, the organic photosensitizer is anchored to the semiconductor TiO_2 and exhibits a donor-π-acceptor (D-π-A) structure with excellent intramolecular charge transfer (ICT) characteristics. Under illumination, dye sensitizer of DSSCs absorbs sunlight and an electron is excited from the highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), and photo excited dye injects electrons into the conduction band of TiO_2, the injected electrons transferred to the external circuit across the transparent conductive electrode. The oxidized dyes are reduced by the redox ions I^- present in the electrolyte. The reduced form of the redox couple (I^-/I_3^-) is in turn regenerated at the level of the counter-electrode [6–8].

In addition, the efficiency of the dye can be significantly improved by appropriate modifications on the donor [9,10], π-spacer [11,12], and acceptor [13,14]. The optoelectronic properties of the organic sensitizer have been accelerated by new types of structures, such as D-A′-π-A [15,16], D-D′-π-A [17] and D-π- A′-A [18]. D-A′-π-A structures are formed by adding an auxiliary acceptor (A′) in the D-π-A structure to facilitate electron transfer from the electron-donating group to the acceptor unit and improve the photostability of solar cells [19,20]. By modifying the electron donor group and the additional electron acceptor group, it will be possible to modulate the HOMO-LUMO molecular energy level to obtain the smallest energy gap and the largest absorption range [21,22].

Various metal-free organic dyes sensitizers are used as the electron donors such as coumarin [23,24], indoline [25,26], carbazole [27,28], triarylamine [29,30]. Coumarin derivatives are utilized as electron donor characterized by a good photo-response in the visible region and energy level corresponding to TiO_2 [31].

In the current study, based on the reference molecule (R) synthesized by Han et al [32], we designed seven dyes by introducing different coumarin derivatives (D) as donor groups namely **D1** (1,1,7,7-Tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-[1]benzopyrano [6,7,8-ij]quinolizine-11-one), **D2** (2,3,6,7-Tetrahydro-1H-pyrano[2,3-f]pyrido[3,2,1-ij]quinolin-11(5H)-one), **D3** (8-hydroxybenzo [g]coumarin), **D4** (8-methoxybenzo[g]coumarin), **D5** (7-(9H-Carbazol-9-yl)-2H-chromen-2-one), **D6** (7-diphenylaminocoumarin), **D7** (7- difluorenylaminocoumarin), and diketopyrrolopyrrole (DPP) as auxiliary acceptor group on benzene as shown in Scheme 1 to study



Scheme 1. Chemical structure of studied dyes.

the influence of varying donor and auxiliary acceptor on the optoelectronic and photovoltaic properties. The geometry structures, energy gap, absorption spectra, free injection energy (ΔG_{inject}), free regeneration energy (ΔG_{reg}) and ICT properties were obtained by DFT and TD-DFT calculations to evaluate their potential applications as sensitizers in DSSCs.

The main objective of this study is to understand the physicochemical aspects that rule the light absorption process in the coumarin derivative series in order to find the relevant parameters that have an impact on the ability of these dyes as DSSC sensitizers using DFT and TD-DFT methods.

2. Procedure

2.1. Parameters estimation equations

The sunlight-to-electric power conversion efficiency (η), which characterizes a solar cell and provides the availability of molecular dyes for use as sensitizers in DSSCs, is determined by the short open circuit voltage (V_{oc}), the short circuit photocurrent density (J_{sc}) and the fill factor (FF) as well as the incident solar power on the cell (P_{inc}).

$$\eta = \frac{J_{SC}\ V_{OC}\ FF}{P_{inc}} \tag{1}$$

where FF and P_{inc} are critical, parameters were obtained by the experiment.

The short circuit photocurrent density J_{SC} depends on the interaction between the dye and the nanocrystalline TiO_2 surface, as well as the absorption coefficient of the dye [33,34]. It can be determined by the following relationship (2)

$$J_{SC} = \int_{\lambda} LHE(\lambda)\phi_{inject}\eta_{collect}\, d\lambda \tag{2}$$

where LHE is the light harvesting efficiency, ϕ_{inject} is the electron injection efficiency and $\eta_{collect}$ is the charge collection efficiency which only depends on the architecture of DSSC can be considered as a constant correspondingly, LHE(λ) can be calculated with [35].

$$LHE = 1 - 10^{-f} \tag{3}$$

f is the oscillator strength of dye molecules associated to the absorption energy E_{00}.

On the other hand, Φ_{inj} is related to the driving force ΔG^{inject} of electrons injected from the excited state to the semiconductor as described below [36]:

$$\Phi_{inj} \propto f\left(-\Delta G^{inject}\right)$$

For analyzing the photovoltaic performance, it is very helpful to calculate the electron injection rate from the excited dyes to the conduction band (CB) of TiO_2 semiconductor and efficient regeneration of the oxidized dyes by the I^-/I_3^-. The change in free energy (in eV) corresponding to electron injection and regeneration that can be defined through following equation [37].

$$\Delta G_{inject} = E_{OX}^{dye*} - E_{CB}^{TiO_2}\ and\ \Delta G_{reg} = E_{I^-/I_3^-} - E_{HOMO} \tag{4}$$

where E_{OX}^{dye*} represent the oxidation potential energy of the dye in the excited state. and $E_{CB}^{TiO_2}$ is the reduction potential of the conduction band ($E_{CB} = -4.0$ eV) of TiO_2 and E_{I^-/I_3^-} is the I^-/I_3^- redox potential ($E_{I^-/I_3^-} = -4.8$ eV) [38]. Whose expression of the E_{OX}^{dye*} is:

$$E_{OX}^{dye*} = E_{OX}^{dye} - E_{00} \tag{5}$$

where E_{OX}^{dye} is the oxidation potential energy of the dye in ground state and E_{00} is the energy corresponding to the maximum absorption wavelength (λ_{max}). E_{OX}^{dye}can be estimated as the negative value of the HOMO energy of the isolated dyes [39].

The short open circuit voltage (V_{oc}) can be expressed by the following relationship [40].

$$V_{OC} = E_{LUMO} - E_{CB}^{TiO_2} \tag{6}$$

Furthermore, the total reorganization energy (λ_{total}) that contains the hole (λ_h) and the electron (λ_e) reorganization energy could improve the Jsc. Indeed, the smaller λ_{total}value contributes to a high charge transport rate [41]. Therefore, we have calculated the λ_{total}, λ_h and λ_e using the following equation:

$$\lambda_{total} = [\lambda_h + \lambda_e] = \left[E_0^{\pm} - E_{\pm}^{\pm}\right] + \left[E_{\pm}^{0} - E_0\right] \tag{7}$$

where E_0 is the neutral molecule energy in the ground state, $E_0^{\pm}$ 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, and the $E_{\pm}^{0}$ is the energy of the neutral molecule calculated at the cationic or anionic state.

Another factor influencing the charge rate is the transfer integral of electrons (t_e) and holes (t_h). It describes the facility of charge

transfer. The charge integral values were computed using following Eqs. (8) and (9) [42].

$$t_h = \frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{HOMO-1}) \tag{8}$$

$$t_e = \frac{1}{2}(E_{LUMO+1} - E_{LUMO}) \tag{9}$$

2.2. Computational details

All computations of the D1-D7 dye molecules have been calculated by the Gaussian 09 package supported by the Gauss View 5.1.8 interface [43]. The ground-state geometries are wholly optimized in gas phase by using Density Functional Theory (DFT) and the hybrid functional of exchange correlation B3LYP (Becke three-parameter Lee-Yang-Parr) with the 6-31G (d,p) basis set [44,45]. The dihedral angles and bond lengths, intramolecular charge transfer (ICT) parameters, frontier molecular orbitals (FMOs) and natural band orbitals (NBO) were calculated at the same level B3LYP/6-31G (d,p) based on the optimized geometries of all the compounds. Furthermore, we have noticed that the optimized structures were confirmed to be at its minima (no imaginary frequencies) on the potential energy surfaces. The vertical excitation energies, oscillator strength and absorption spectra were simulated at TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p) level under the integral equation formalism polarizable continuum model (IEF-PCM) [46,47] with chloroform solvent. The $(TiO_2)_8$ cluster and Dye@$(TiO_2)_8$ complexes are optimized using B3LYP functional with 6-31G (d,p) basis set for C, H, O, N and S atoms, and effective core potential LANL2DZ basis set for Ti atom. For the ICT parameters and transition density matrix (TDM) plots were performed by Multiwfn 3.7 software [48].

3. Data value and validation

3.1. Optimized structures of isolated dyes

The optimized structures of the studied dyes and reference (R) in gas phase using DFT/B3LYP/6-31 G (d,p) level are represented in Fig. 2. The bond lengths and the dihedral angles are grouped in Table 1. Here, the L_1, L_2 and L_3 and Φ_1, Φ_2 and Φ_3 represent the bond length and the dihedral angles between the donor- auxiliary acceptor, auxiliary acceptor- π spacer unit and π spacer -acceptor unit respectively (shown in Fig. 1).

From the results reported in Table 1, the selected dyes D1-D7 have equal values of dihedral angles ($\Phi_1 \approx \Phi_2 \approx \Phi_3 \approx 179°$), but smaller or equal to R with (Φ_1= 146.59°), (Φ_2=156.84°) and (Φ_3=179.82°). From the side view of the optimized structures (Fig. 2), we remark that the planarity of geometric structure of all molecules except R, which is confirmed by the values of the dihedral angle reported in Table 1. Therefore, we can deduced that the donor units and auxiliary acceptor groups are mainly involved in the values of (Φ_2) and (Φ_3). It means that DPP auxiliary acceptor unit is better than benzene group to enhance the planarity and conjugation stability across the entire molecule. On the other hand the bond lengths L_1, L_2 and L_3 of the dyes D1-D7, which have similar $L_1 \approx 1.44$ Å, $L_2 \approx 1.42$ Å and $L_3 \approx 1.42$ Å, but is shorter than R for L_1 and L_2 with (1.479 Å), (1.462 Å) respectively and equal to L_3(1.425 Å). The L_1 and L_2 have considerably reduced which are consequently due to the additional of the auxiliary acceptor unit. Moreover, the bond lengths L_1 and L_2 show C=C character for all dyes which would be favorable for intramolecular charge transfer (ICT) between the donor and acceptor moieties via auxiliary acceptor (DPP) and π-spacer (thiophene) and red-shifted absorption spectra near UV region.

3.2. Electronic properties and Frontier Molecular Orbitals (FMOs)

The FMO contribution analysis is important to evaluate the performance of organic dye molecules. In particular, it is applied to determine charge separation and charge transfer characters of dye sensitizers [49]. The FMOs and electronic distribution of the highest occupied molecular orbitals (HOMOs) and lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) of all studied dyes are shown in Fig. 3. We observe that the electron distribution of the HOMO for all dyes is extended over almost the entire molecule, with a significant concentration on the donor and auxiliary acceptor groups. While the electron distribution of the LUMO is mainly distributed on auxiliary acceptor and π-bridge and acceptor groups for all sensitizer dyes. Consequently, organic dye molecules with auxiliary acceptor unit

Table 1
Geometric parameters calculated for the studied optimized structures in their ground state (S0), bond lengths in angstroms (Å) and dihedral angles in degrees (°).

Dye	L_1	L_2	L_3	Φ_1	Φ_2	Φ_3
R	1.479	1.462	1.425	146.59	156.84	-179.82
D1	1.448	1.429	1.425	179.08	-179.87	-179.85
D2	1.445	1.429	1.425	179.33	-179.84	-179.81
D3	1.446	1.429	1.425	-179.99	-179.99	-179.99
D4	1.446	1.429	1.425	-179.99	179.99	-179.99
D5	1.447	1.429	1.426	-179.95	-179.99	-179.91
D6	1.443	1.429	1.424	-179.93	-179.91	-179.90
D7	1.442	1.429	1.424	179.75	179.79	179.83

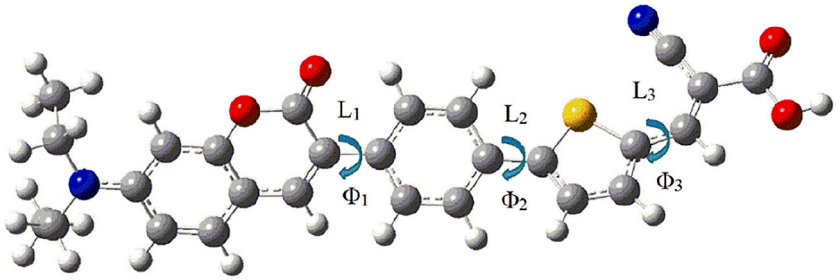


Fig. 1. Structure of D- A′-π-A dyes represent the bond length (L_1, L_2 and L_3) and dihedral angles (Φ_1,Φ_2 and Φ_3).

(DPP) display better ICT performance.

For efficient charge transfer from the excited dye to the conduction band (CB) of TiO_2, HOMO and LUMO should correspond with the CB of TiO_2 and the redox couple potential (iodide/triiodide). E_{HOMO}, E_{LUMO} and E_{gap} energy levels of the D1-D7 dyes were computed with DFT/B3LYP/6-31G (d,p), their values are presented in Fig. 4 and Table 2. We note that all dye sensitizers have lower HOMO than the redox potential (−4.8 eV) and higher LUMO than the CB of TiO_2 (-4.0 eV) [50].

Based on Table 2, the HOMO energies decrease in the order D7>D6>D1>D2>R>D4>D3>D5 showing that the HOMO of the studied dyes is strongly affected by the electron donor groups. This means that, the donor group of D7, D6, D1 and D2 have better electron-donating ability than R, D4, D3 and D5. While the LUMO energy levels for all dye sensitizers are much lower than reference molecule (R) is mainly due to the presence of DPP as auxiliary acceptor. The E_{gap} of all designed dyes range from 1.927 – 1.999 eV is lower compared to R (2.752 eV) which confirms improved electron transition ability in designed molecules. Based on low E_{gap}, we concluded that all studied dyes may have red-shift longer absorption spectra and better electrons transition ability, which can contribute to a greater power conversion efficiency.

3.3. Natural bond orbital (NBO) analysis

NBO analysis in the ground state was carried to determine charge population amounts on the dye sensitizers. The calculated NBO results of all dyes is obtained using DFT/B3LYP/6–31G (d, p) level and depicted in Table 3. The positive NBO values of donor and π-bridge of all designed molecules shows that the groups are an electron donating groups, while the negative NBO values of auxiliary acceptor (DPP) and acceptor (cyanoacrylic acid) indicates that the groups are a good electron accepting groups. As shown in Table 3, the NBO charges of the donor groups decrease in the order D7>D6>D1>D2>D4>D3>D5>R, which indicates that all designed molecules (D1-D7) have better electron pushing ability than reference molecule R. The negative charge on auxiliary acceptor groups of all dyes shows that DPP groups have a better ability to pull electrons than benzene group, which has a positive charge (0.040). The charges on π-bridge units decrease in the order D2>D5> D3> D4> D1> D6> D7>R, showing that the π-spacer has better charge transferability on D1-D7 but it could prevent the electron transfer of R. As shown in Table 3, the contribution of HOMO of all designed dyes range from 16% to 73% for donor and 15% to 62% for auxiliary acceptor is principally contributed on auxiliary acceptor and donor. This indicates donor groups have more electron donating, and auxiliary acceptor group has more efficient electron attracting. The contribution of LUMO of all organic molecules is mainly contributed on auxiliary acceptor, π-bridge and acceptor, displaying that π-spacer has better electron transferability and auxiliary acceptor and acceptor have more electron attracting. Therefore, the designed dyes (D1-D7) have better electron-donating ability of donor, better electron-accepting ability of auxiliary acceptor group, and better π-spacer to transfer electrons, which indicate that these molecules should have excellent photoexcitation performance than R.

3.4. Molecular electrostatic potential (MEP)

Charge transfer between donor and acceptor moieties in excited state has been evaluated with the molecular electrostatic potential (MEP) surface [51].The MEP of all studied molecules have been performed at the B3LYP/6-31G(d,p) at optimized structures to identify the electrophilic and nucleophilic sites. The red color illustrates the electrophilic region, which has a negative value of electrostatic potential and an abundance of electrons in this region, while the green color symbolizes an electrically neutral region, and the blue color exemplifies a positive value of electrostatic potential and an absence of electrons, which reflects the nucleophilic region [52]. As shown in Fig. 5, the MEP plot of all dyes (D1-D7) and reference molecule (R) indicates that the negative region (red color) is mainly localized around the oxygen of donor, auxiliary acceptor and acceptor units, which indicate that this region is favorable to electrophilic attacks. On the other hand, the positive region (blue color) expand principally over the donor (carbon, hydrogen and nitrogen atoms) of all investigated dyes, showing that this region is suitable for nucleophilic attacks. Therefore, we can be concluded that charge transfer happens in all designed molecules during electrons excitation.

3.5. Quantum chemical parameters

Based on the calculated energies of HOMO and LUMO, we have determined different chemical parameters including chemical

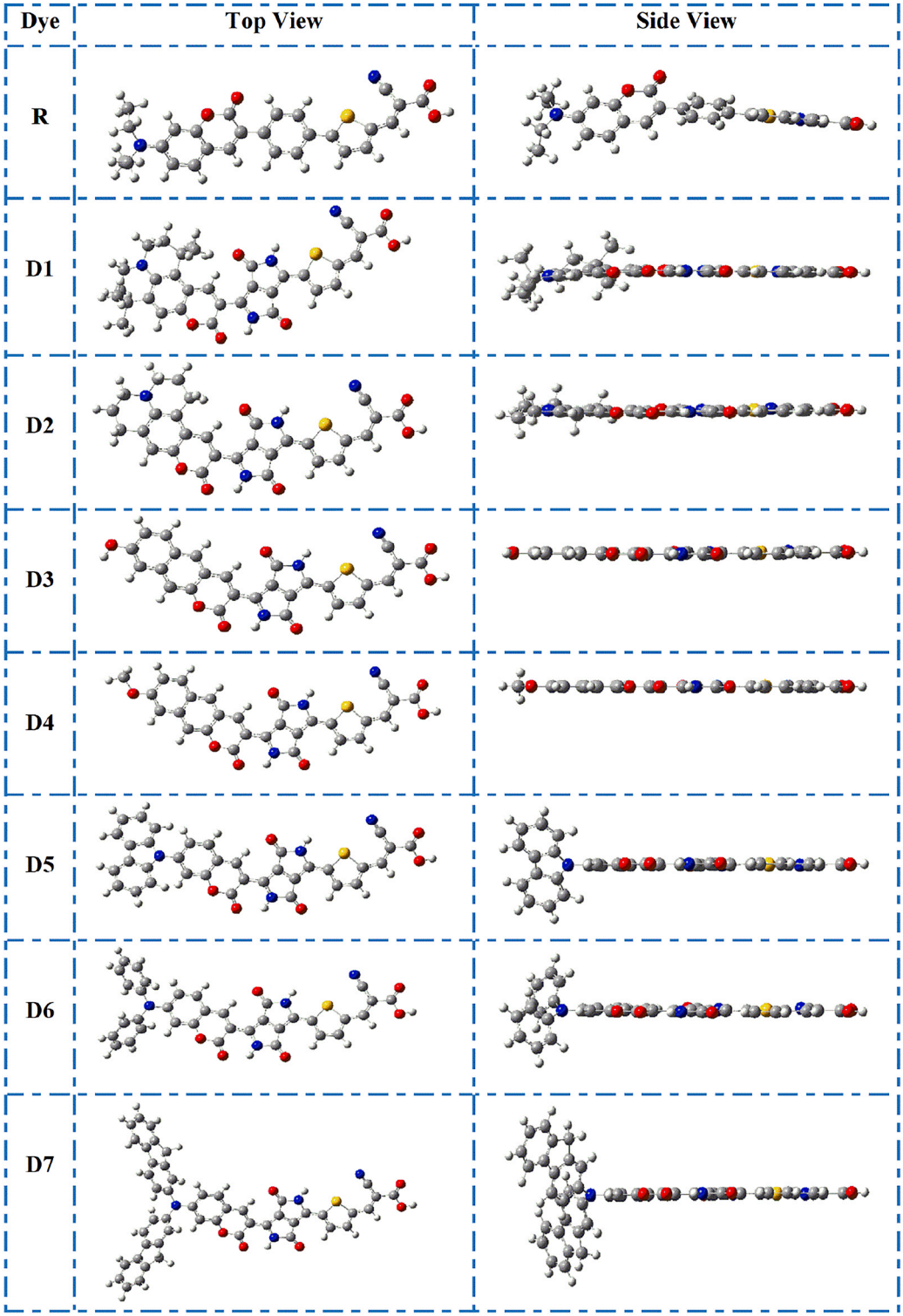


Fig. 2. Optimized structures of all studied compounds obtained by DFT/B3LYP/6-31G (d.p) level.

potential (μ), chemical hardness (η), softness (S) and electronegativity (χ) and electrophilicity index (ω) results have been summarized in Table 4 [53].

The chemical potential was calculated using the Eq. 10.

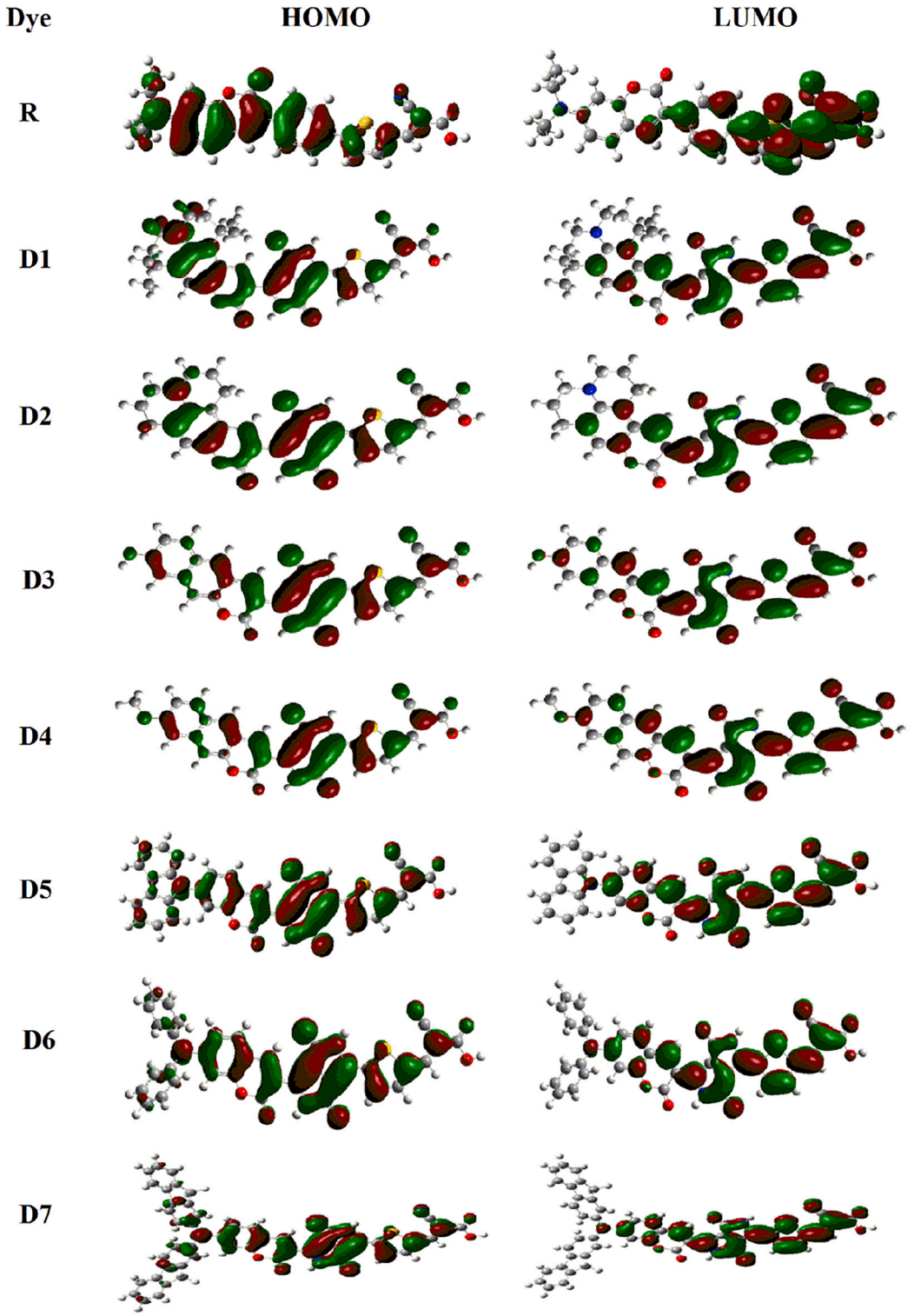


Fig. 3. The contour plots of HOMO and LUMO orbitals of the all optimized dyes.

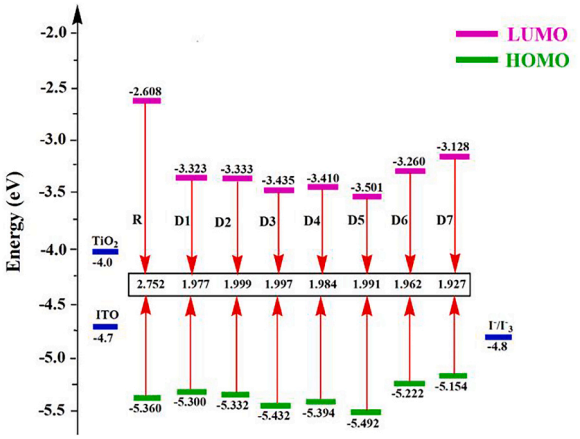


Fig. 4. Diagram of the HOMO and LUMO levels of all dyes obtained at the B3LYP/6–31G (d,p) level.

Table 2
The calculated HOMO, LUMO energy levels and band gaps energy for all studied dyes at the B3LYP/6-31G (d, p) level.

Dye	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
R	-5.360	-2.608	2.752
D1	-5.300	-3.323	1.977
D2	-5.332	-3.333	1.999
D3	-5.432	-3.435	1.997
D4	-5.394	-3.410	1.984
D5	-5.492	-3.501	1.991
D6	-5.222	-3.260	1.962
D7	-5.154	-3.128	1.927
TiO_2	-	-4.00	-

Table 3
NBO analysis and contribution of D1-D7 and R dyes using DFT/B3LYP/6-31G (d.p) level.

Dye	NBO atomic charge					Contribution to electron density of (%)				
	D	A′	π	A	$\Delta q_{(D-A)}$	MO	D	A′	π	A
R	0.010	0.040	0.096	-0.148	0.118	HOMO	73	15	7	4
						LUMO	6	12	35	46
D1	0.092	-0.073	0.117	-0.136	0.301	HOMO	49	37	9	5
						LUMO	20	36	22	22
D2	0.087	-0.070	0.323	-0.135	0.292	HOMO	32	50	11	7
						LUMO	20	36	22	22
D3	0.071	-0.063	0.121	-0.129	0.263	HOMO	16	62	14	8
						LUMO	25	35	20	20
D4	0.075	-0.064	0.120	-0.131	0.270	HOMO	18	61	13	8
						LUMO	25	34	20	20
D5	0.060	-0.059	0.123	-0.124	0.243	HOMO	22	58	13	7
						LUMO	25	35	20	20
D6	0.104	-0.078	0.114	-0.140	0.322	HOMO	24	56	13	8
						LUMO	21	35	22	22
D7	0.112	-0.082	0.112	-0.142	0.336	HOMO	33	49	11	7
						LUMO	21	34	22	22

$$\mu = \frac{(E_{LUMO} + E_{HOMO})}{2} \tag{10}$$

The compounds showing higher negative chemical potentials indicating that they are more reactive and stable. The investigated dyes display a higher chemical potential value than TiO_2 (-4.66 eV) [54], which shows that they have a higher capacity to donate electrons.

Chemical hardness and softness values calculated using Eqs. (11) and (12) respectively.

$$\eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \tag{11}$$

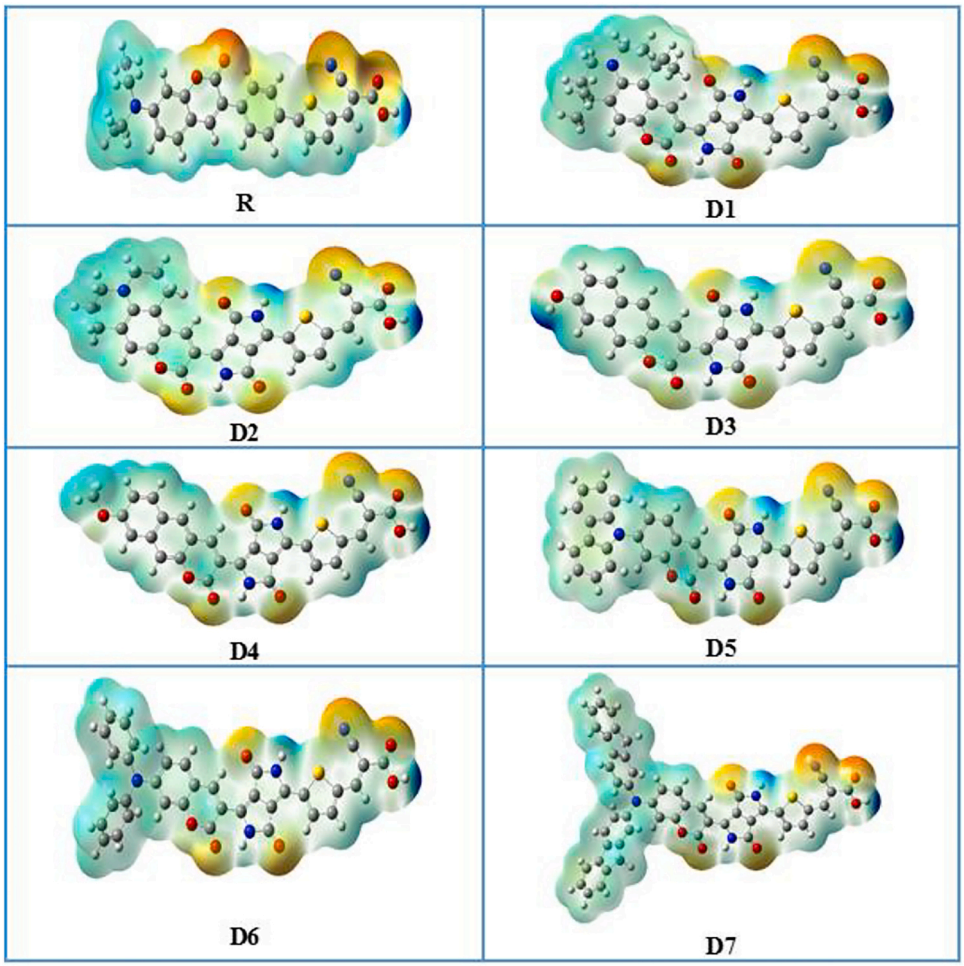


Fig. 5. Calculated electrostatic potential surfaces on the molecular surfaces of studied dyes.

Table 4
Chemical potential (μ), chemical hardness (η), softness (S), electronegativity (χ), electrophilicity index (ω) and total amount of charge transfer (ΔN_{max}) of reference (R) and designed dyes (D1-D7).

Dye	μ(eV)	η(eV)	S(eV^{-1})	χ(eV)	ω(eV)	ΔN_{max}(eV)
R	-3.98	1.37	0.36	3.98	5,77	2.89
D1	-4.31	0.98	0.51	4.31	9,41	4.36
D2	-4.33	1.00	0.50	4.33	9,39	4.33
D3	-4.43	0.99	0.50	4.43	9,85	4.44
D4	-4.40	0.99	0.50	4.40	9,77	4.43
D5	-4.49	0.99	0.50	4.49	10,16	4.51
D6	-4.24	0.98	0.51	4.24	9,17	4.32
D7	-4.14	0.96	0.52	4.14	8,93	4.31
TiO_2 [54]	-4.66	1.89	0.26	4.66	5.74	2.46

$$S = \frac{1}{2\eta} = \frac{1}{(E_{LUMO} - E_{HOMO})} \tag{12}$$

Here, the D1-D7 dyes have a lower chemical hardness and higher softness values than TiO_2, which demonstrate that all dye sensitizers proves a facility of ICT and improved chemical reactivity.

Electronegativity (χ) and electrophilicity index (ω) values have been determined using Eqs. (13) and (14) respectively. Both are usually correlated and quantitatively explain the electron-accepting nature of molecules [55].

$$\chi = -\mu = -\frac{(E_{LUMO} + E_{HOMO})}{2} \tag{13}$$

$$\omega = \frac{\chi^2}{2\eta} \tag{14}$$

All designed dyes have a lower χ values than TiO_2, which indicates that they have less capacity to acquire electron from TiO_2 and react an electron donor.

Total amount of charge transfer (ΔN_{max}) is another factor to examine the charge-transferring ability of all organic molecules, calculated using Eq. (15).

$$\Delta N_{max} = -\frac{\mu}{\eta} \tag{15}$$

The reported results in Table 4 show that all compounds have a higher capacity to transfer charge than the reference (R). Therefore, the all studied dyes should provide the best photovoltaic performance.

3.6. Electron injection and dye regeneration

The free electron injection energy ΔG_{inject} and dye regeneration ΔG_{reg} are important parameter for understanding the charge transfer (CT) process of dyes in DSSCs. ΔG_{inject} and ΔG_{reg} of all designed dyes and reference molecule (R) were calculated from DFT and TD-DFT results. The values of these parameters can be estimated using Eq. (4) and listed in Table 5. We found that ΔG_{inject} value is negative and ΔG_{reg} value is positive for all compounds, confirming that the dye excited state is above than the TiO_2 conduction band and the dye ground state is below the electrolyte redox couple. The ΔG_{inject} calculated values of all sensitizer dyes decreases in the order D5>D3> D4> D2> D1> D6> D7>R, and ΔG_{reg} increases in the order D7< D6<D1< D2< R< D4< D3< D5. It can be seen that the dyes (D1-D7) have higher values of ΔG_{inject} and lower values of ΔG_{reg} compared to reference (R), meaning that the donor and auxiliary acceptor modification affects highly the sensitizer regeneration energy and injection efficiency. Moreover, the V_{oc} values of all dyes range from 1.154 – 1.492 eV, showing that all calculated V_{oc} values are sufficient for electron injection in CB of TiO_2. On the other hand, the values of light harvesting efficiency (LHE) are between 0.941 and 0.987, these values means that all compounds can present a better light absorption capacity. According to the all results above, it can be deduced that all studied dyes should have the greatest dye regeneration, electron injection and transfer capability, which should induce the best performance photovoltaic.

3.7. Free energy and ionization potential

The ionization potential (IP), electronic affinity (EA), charge transfer integral (CTI) and total reorganization energy (λ_{total}) are suitable parameters to evaluate charge injection and charge transfer properties [56]. Low IP, high EA, high CTI and low λ_{total} reduce abnormal states number in the way to charge mobility and provide better charge transfer [41]. The value of IP and EA are computed using the fowling equations:

$$IP = E_0^+ - E_0 \;\; and \;\; EA = E_0 - E_0^-$$

where E_0 is the neutral molecule energy in the ground state, E_0^+ is the energy of the cation and E_0^- is the energy of the anion determined from neutral molecule, optimized at ground state. The calculated results of these parameters are presented in Table 6 and pictured in Fig. 6. The order for ionization potential is D7< D6< D1< D2< D4< R< D3< D5. The D7, D6, D1, D2 and D4 dyes possess low IP values than R, and D3, D5 have higher IP values compared to R, which attributed to the lowest HOMO level. All designed dyes show EA values higher than reference, meaning that all dyes proves better ability for charge transfer from donor to acceptor. As shown in Table 6, the calculated λ_{total} of all the dyes are increased in the order D1< D2< D5< D4< D3< D7< R < D6. It indicates that all dyes have the lowest total except D6 possess the highest λ_{total} compared to R. On the other hand, the calculated transfer integral values of electrons (t_e) and hole (t_h), show that D3, D4 and D6 displayed higher t_h values indicating their improved hole mobility rate. Based on ours results above all investigated dyes are better candidates as donor molecules for DSSCs.

Table 5
The free injection energy, free regeneration energy, open-circuit voltage (eV) and light harvesting efficiency (LHE) calculated at the DFT/B3LYP/6–31G (d,p) level

Dye	E^{dyes}	E_{00}	E^{dyes*}	ΔG_{inject}	ΔG_{reg}	LHE	V_{OC}
R	5.360	3.023	2.337	-1.663	0.560	0.987	1.360
D1	5.300	2.122	3.178	-0.822	0.500	0.946	1.300
D2	5.332	2.131	3.201	-0.799	0.532	0.941	1.332
D3	5.432	2.121	3.311	-0.689	0.632	0.950	1.432
D4	5.394	2.109	3.285	-0.715	0.594	0.953	1.394
D5	5.492	2.131	3.361	-0.639	0.692	0.958	1.492
D6	5.222	2.068	3.154	-0.846	0.422	0.972	1.222
D7	5.154	2.047	3.107	-0.893	0.354	0.987	1.154

Table 6
The ionization potential (eV), electronic affinity (eV), charge transfer integral (eV) and total reorganization energy (eV) calculated at the DFT/B3LYP/6–31G (d,p) level.

Dye	IP	EA	t_e	t_h	λ_e	λ_h	λ_{total}
R	6.379	1.549	0.429	0.340	0.350	0.244	0.594
D1	6.255	2.364	0.442	0.090	0.264	0.203	0.467
D2	6.312	2.359	0.437	0.114	0.267	0.219	0.486
D3	6.437	2.482	0.398	0.494	0.255	0.291	0.546
D4	6.377	2.467	0.390	0.428	0.255	0.290	0.545
D5	6.403	2.576	0.416	0.234	0.291	0.240	0.531
D6	6.134	2.375	0.425	0.359	0.359	0.269	0.628
D7	5.983	2.383	0.374	0.243	0.382	0.165	0.548

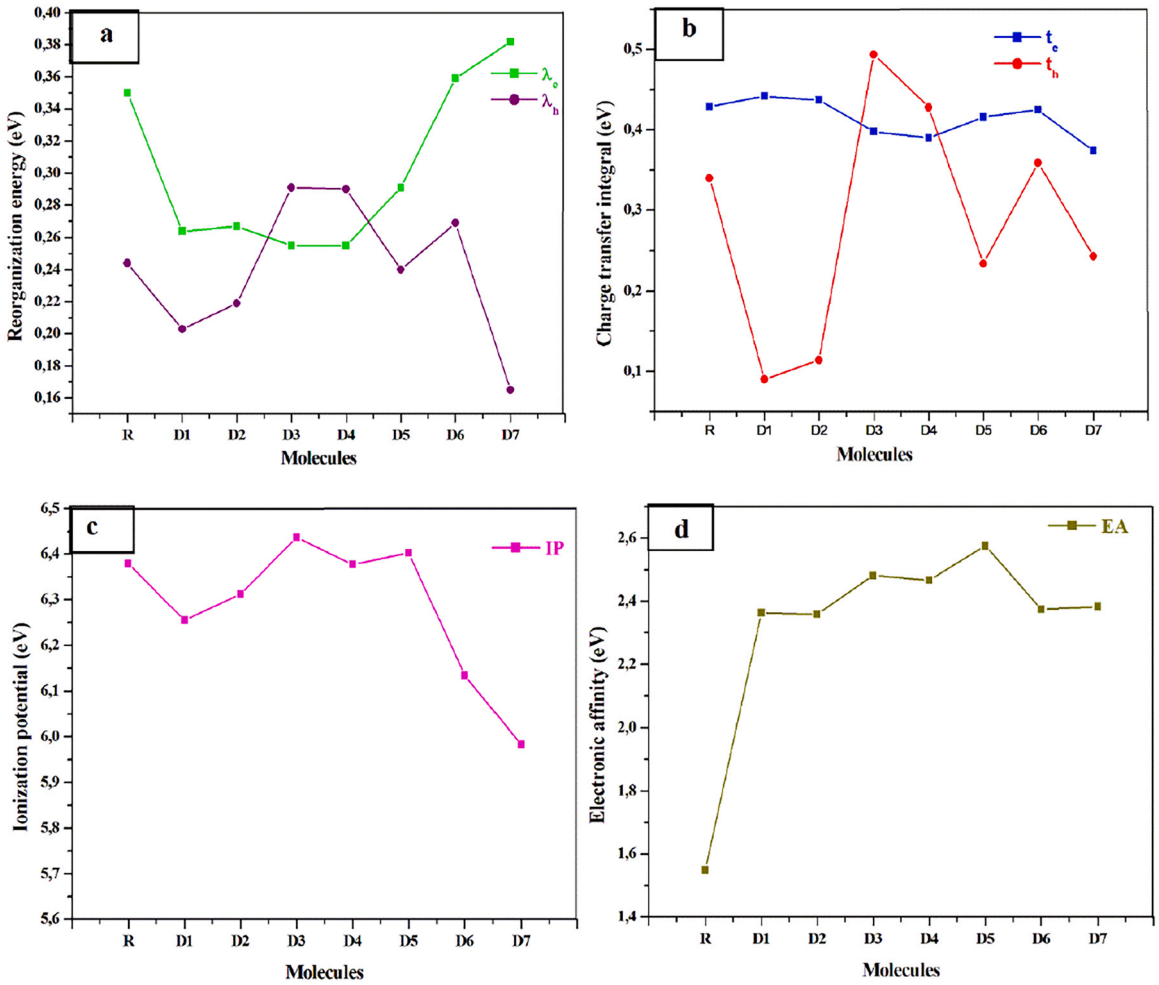


Fig. 6. Critical parameters influenced Jsc along of investigated sensitizers: (a) reorganization energy, (b) charge transfer integral, (c) ionization potential and (d) electronic affinity.

3.8. Absorption spectra

The maximum absorption wavelength (λ_{max}), excitation energy (E_{ex}), oscillator strength (*f*), and transition states and their assignments of all molecules (D1−D7) and R were predicted at the TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level in chloroform solvent. The calculated λ_{max}, E_{ex}, *f* and transition states are illustrated in Table 7. As can be seen from Fig. 7 the absorption spectra indicates that all investigated molecules have a higher λ_{max} values than the reference molecule (R). These values decrease in the following order D7 (605.66 nm) > D6(599.45 nm) > D4(587.78 nm) > D3(584.48 nm) > D1(584.05 nm) > D2(581.74 nm) > D5(581.63 nm) > R(410.01 nm). From these values, we can see that all molecules have greater sunlight using capacity in the visible region than R, this means that

Table 7
Absorption wavelengths (λ_{max}), oscillator strengths (f) and the orbitals involved in the transitions of studied dyes and R using TD-DFT/CAM-B3LYP / 6-31+G (d. p) as chloroform as solvent.

Dye	state	λ_{max}(nm)	λ_{max}^{exp}(nm)	E_{ex}(eV)	f	Transition (%)
R	1	410.01	438 [32]	3.023	1.903	H→L (52%)
	2	342.73		3.617	0.180	H→L+1 (53%)
	3	301.79		4.108	0.156	H-1→L (35%)
D1	1	584.05		2.122	1.266	H→L (58%)
	2	486.57		2.548	0.003	H-1→L (52%)
	3	383.35		3.234	0.073	H→L+1 (51%)
D2	1	581.74		2.131	1.226	H→L (63%)
	2	470.01		2.637	0.002	H-1→L (55%)
	3	382.88		3.238	0.078	H→L+1 (58%)
D3	1	584.48		2.121	1.304	H→L (68%)
	2	393.20		3.153	0.169	H→L+1 (65%)
	3	366.79		3.380	0.140	H-1→L (54%)
D4	1	587.78		2.109	1.331	H→L (68%)
	2	397.21		3.121	0.237	H→L+1 (61%)
	3	376.48		3.293	0.115	H-1→L (51%)
D5	1	581.63		2.131	1.375	H→L (67%)
	2	395.85		3.132	0.174	H→L+1 (55%)
	3	374.53		3.310	0.210	H-1→L (46%)
D6	1	599.45		2.068	1.550	H→L (67%)
	2	405.42		3.058	0.273	H→L+1 (52%)
	3	374.48		3.310	0.193	H-1→L (44%)
D7	1	605.66		2.047	1.655	H→L (63%)
	2	417.82		2.967	0.330	H-1→L (48%)
	3	383.67		3.231	0.068	H→L+1 (45%)

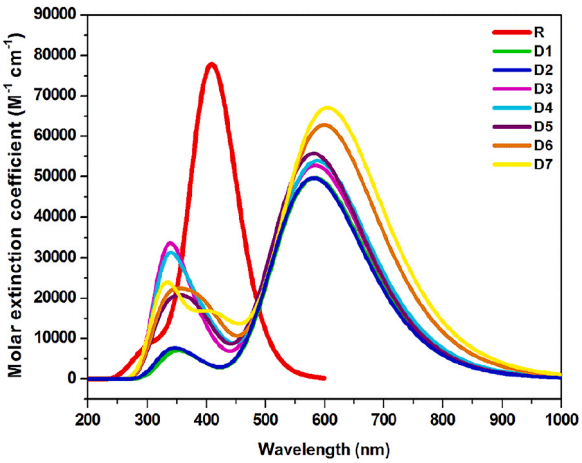


Fig. 7. Absorption spectra of the studied compounds calculated by TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p).

the modification of the donor units (C1-C7) and the auxiliary acceptor group (DPP) have a positive effect on molecular sunlight using ability. Finally, D1-D7 dyes exhibit a higher absorption with a smaller E_{gap} compared to R, which lead to the better photovoltaic performance, especially for D6 and D7.

3.9. Transition Density Matrix and Exciton Binding

Transition Density Matrix (TDM) is the most useful tool for obtaining relevant insight into the electron-hole coherence between the electron donating and electron accepting moieties during excitation of the studied molecules [57]. TDM maps has been performed by using B3LYP/6-31G (d,p) level and Multiwfn 3.7 software and presented in Fig. 8, for examining the absorption up to ten excitation states of D1-D7 and R. The effect of hydrogen atoms were ignored due to their negligible contribution in electronic transitions. All studied molecules have been divided into donor (D) auxiliary acceptor (A′), π-bridge (B) and acceptor (A) fragments. The fluorescent regions in TDM maps of designed dyes (D1-D7) are indicators of electron density. As in all maps, the electronic coherence of (D1-D7) molecules is concentrated on the auxiliary acceptor and the π-bridge regions, while R having coherence on π-bridge and acceptor parts, which explain that the great charge transmission from donor to acceptor units. Exciton binding energy (E_b) is a crucial parameter to examine the charge transmission potential. E_b of all compounds were calculated using the following equation and results have been

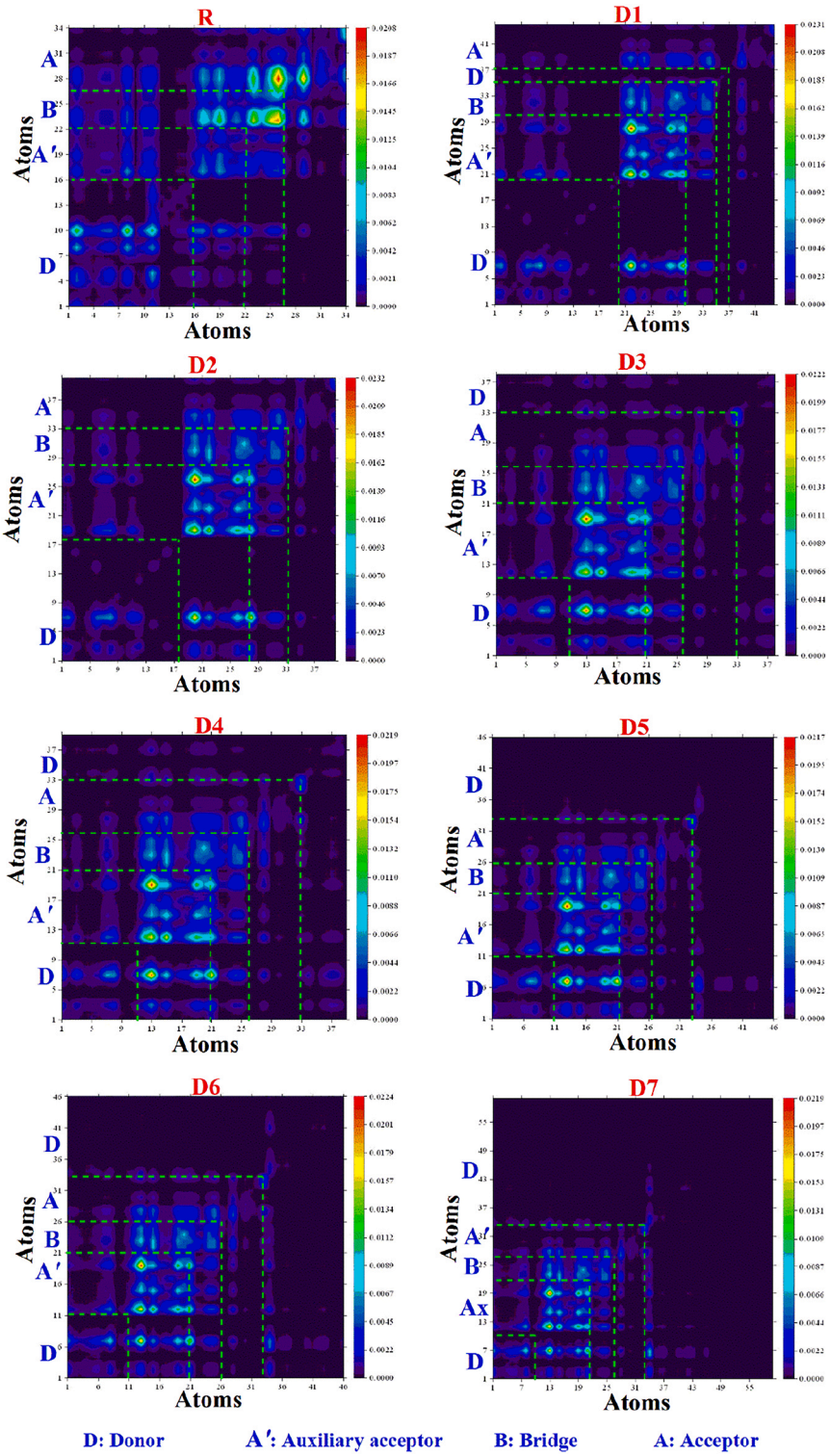


Fig. 8. TDMs of designed dyes D1–D7 and reference dye R in S1 state.

Table 8
Calculated exciton binding energy (E_b) from band gaps energy (E_{gap}) and first excitation energy (E_{opt}) of **R** and **(D1-D7)**.

dyes	E_{gap} (eV)	E_{opt} (eV)	E_b (eV)
R	2.752	3.023	0.271
D1	1.977	2.122	0.145
D2	1.999	2.131	0.132
D3	1.997	2.121	0.124
D4	1.984	2.109	0.125
D5	1.991	2.131	0.140
D6	1.962	2.068	0.106
D7	1.927	2.047	0.120

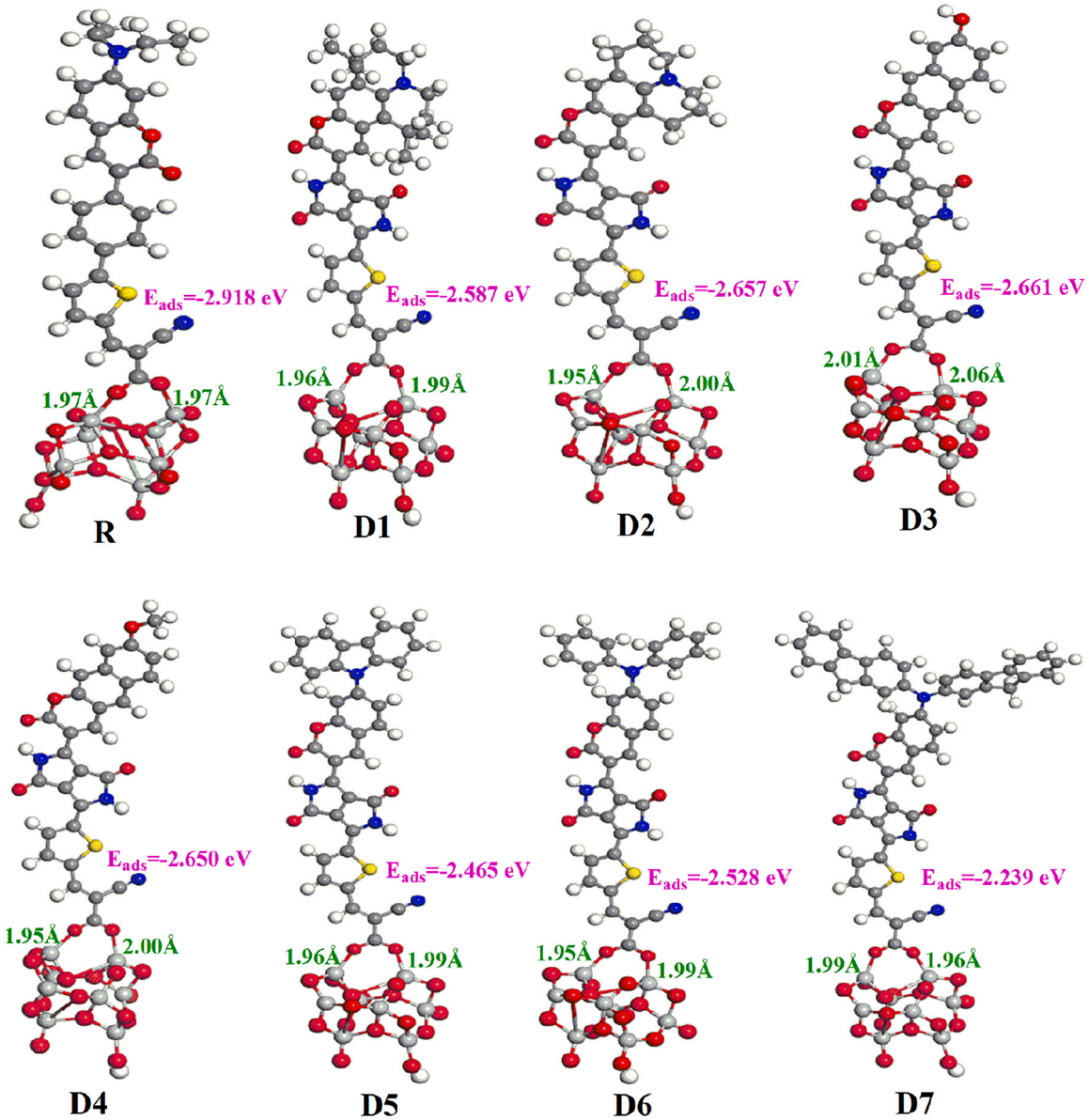


Fig. 9. The optimized structures, bond lengths (Å) and adsorption energy (eV) of dye@TiO_2 systems.

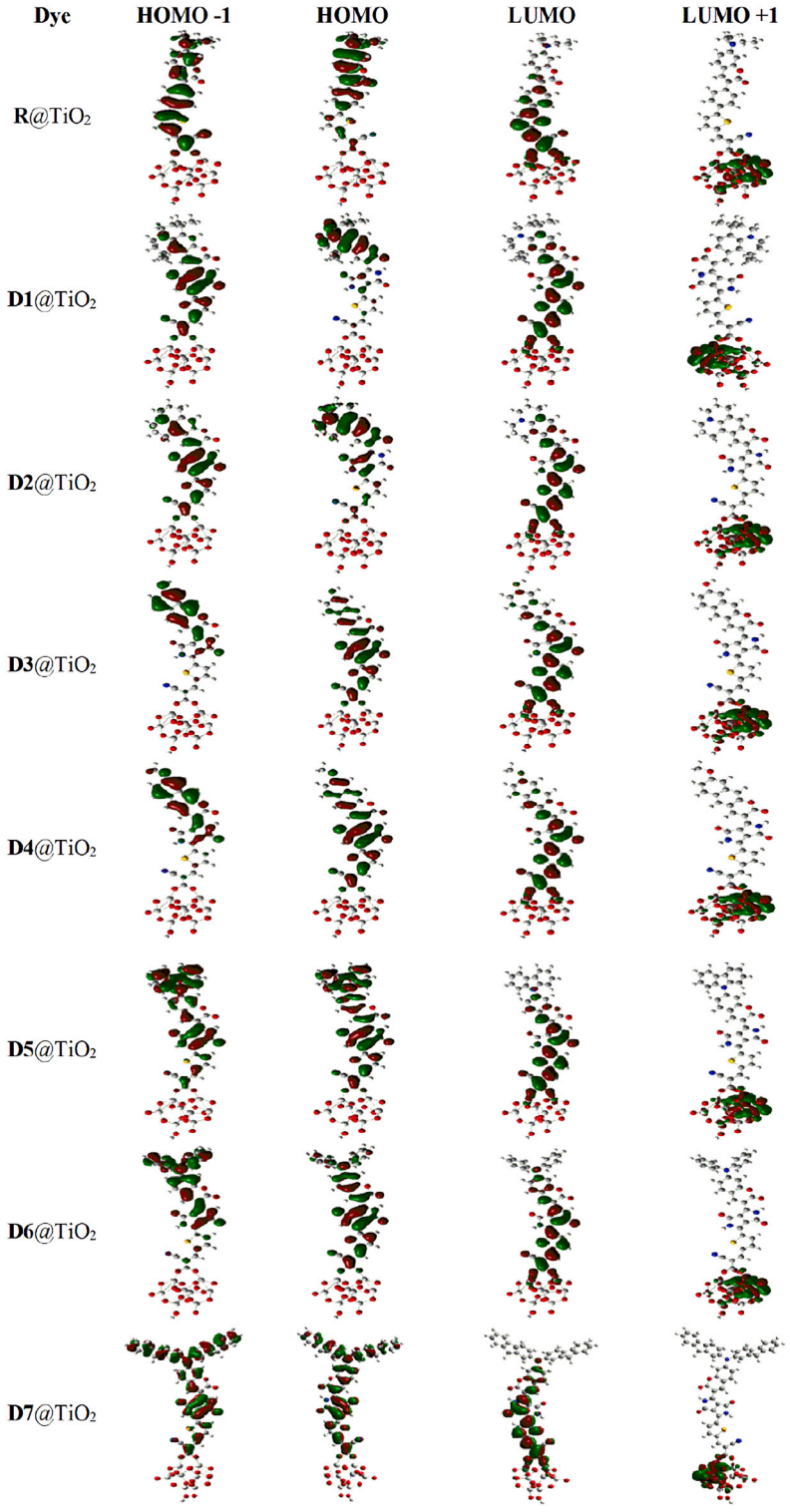


Fig. 10. Frontier molecular orbitals of dye@ $(TiO_2)_8$ cluster.

listed in Table 8.

$$E_b = E_{gap} - E_{opt} \quad (16)$$

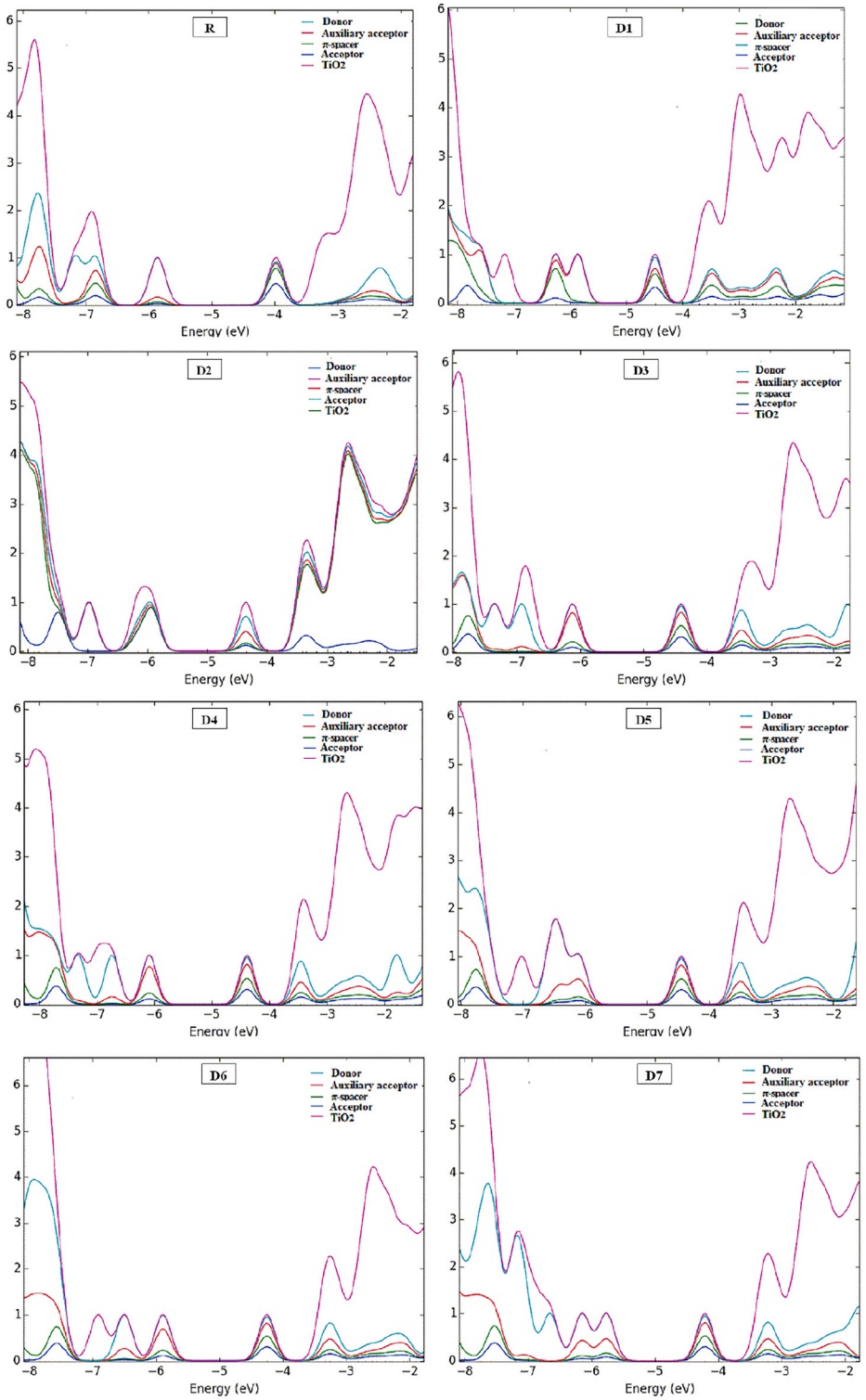


Fig. 11. Partial densities of states (PDOS) plots for the all coumarin-based dyes adsorbed onto $(TiO_2)_8$ cluster.

where E_{gap} is the bandgap and E_{opt} represents the firsst excitation energy.

The E_b of all designed dyes decrease in the order R>D1>D5>D2>D4>Dw3>D7>D6, which indicates that D1-D7 molecules have a lower binding energy values compared to R. This favors a higher exciton dissociation potential, providing to efficient charge transfer. Based on the TDM and E_b analysis, the divided fragments have displayed enhanced charge transmission from donor fragment to acceptor group via auxiliary acceptor and π-spacer. Finally, (D1-D7) show excellent charge dissociation ability compared to (R) thus can be used as sensitizer dyes for DSSCs.

3.10. Dye adsorption on TiO_2

To investigate solar cell device performance, it is important to analyze the optical and electronic properties of dyes bound to semiconductor (TiO_2). The dye interaction with TiO_2 surface through the acceptor moiety varied with different binding types [58]. However, it is important to note that the choice of the appropriate adsorption mode of the anchoring group is necessary, to ensure efficient electrons injection from the electron-donating group. In literature, three different modes of binding such as monodentate, chelated and bridged bidentate are predominated though the latter is the more stable [59]. Thus in this study, the interaction between dyes and TiO_2 have been optimized by the bridged bidentate bonding, which is considered as a stable mode [60,61]. To investigate the interfacial properties, the $(TiO_2)_8$ cluster was adopted, due to its balanced electronic properties (CB of ~ 4.0 eV and band gap of 3.18 eV) [62].

The optimized structures of the interface for all the dyes are illustrated in Fig. 9. It is appropriate to mention that the adsorption energies (Eads) has been calculated using the following equation.

$$E_{ads} = E_{Dye@TiO_2} - (E_{Dye} + E_{TiO_2} \quad (17)$$

where E_{Dye} and E_{TiO_2}represent the total energy of the isolated dye and TiO_2, respectively, and $E_{Dye@TiO_2}$is the total energy for the adsorbed dye onto the TiO_2 (101) surface.

The calculated adsorption energy values of all dyes are depicted in Fig. 9. The calculated E_{ads} values range from -2.661 to -2.239 eV for D1-D7 and for R is -2.918 eV. These negative values, indicating that the designed dyes undergo strong chemisorption on TiO_2 surface [63], thus providing efficient electron transfer from LUMO of dye to TiO_2 conduction band. As showing in Fig. 9, the bond length between Ti and O of the -COOH group in all dyes range from 1.95 to 2.06 Å, suggesting a strong interaction between the TiO_2 surface and the studied molecules (D1-D7).

3.11. FMOs and PDOS of dye adsorbed onto TiO_2

The FMOs can provide an accurate information about intramolecular charge transfer (ICT) characters of dye@TiO_2 systems. The molecular orbital densities of HOMO, HOMO-1, LUMO, LUMO+1 levels are presented in Fig. 10. Here, we can see that, the density of HOMO for all dyes is mainly concentrated on the donor and extends across auxiliary acceptor fragment, and HOMO-1 is mostly localized on the whole sensitizer. On the other hand, the FMOs of LUMO is mainly concentrated on the acceptor units and extends along π-spacer and auxiliary acceptor groups, and for LUMO+1 is completely localized on the TiO_2 cluster, this result confirms that the charge transfer (CT) is contributed through HOMO → LUMO+1. Finally, from the above analysis, we can conclude that the adsorbed dyes exhibit better charge transfer from the donor part of dye molecule to TiO_2 acceptor.

To better understand the electronic properties and band alignment of the dye@TiO_2 surfaces, it is useful to evaluate the PDOS and band gap energy (E_{gap}) of the adsorbed dyes. After adsorption, the band gap of the complexes is reduced, due to the introduction of sharp occupied molecular energy levels in the band gap regions from the dye [64]. The PDOS and E_{gap} of the all dyes@TiO_2 are presented in Fig. 11 and Table 9 respectively. After adsorption, the PDOS for all considered dyes fragments is lower compared with TiO_2 surface. In addition, the PDOS of adsorbed dye molecules displace to higher energies, and calculated band gap of all dyes@TiO_2 decrease in the following order R@TiO_2> D3@TiO_2> D4@TiO_2> D5@TiO_2> D6@TiO_2> D2@TiO_2> D7@TiO_2> D1@TiO_2, which indicate the E_{gap} of all dyes@TiO_2 is reduced from 0.289 to 0.895 eV compared to the isolated dyes (Table 2). This can be attributed to a significant amount of charge transfer between the TiO_2 and dye molecules. The above results shows a lower band gap of all dyes molecules than R, implying that these molecules can provide sufficient driving force for charge injection, which is essential for DSSC applications.

3.12. Optical properties of dye adsorbed onto TiO_2

The absorption properties of the studied systems after adsorption on TiO_2 such as the maximum absorption wavelength (λ_{max}), oscillator strength (ƒ), excitation energies (E_{ex}), and the character of the transitions have been calculated using CAM-B3LYP/6-31G(d, p)/LANL2DZ and the corresponding results are presented in Table 10 and Fig. 12. However, we notice that the dyes@TiO_2 underwent a bathochromic effect, which was illustrated by the redshift of the λ_{max} compared to the isolated dyes with a difference of 85.55 for R, 116.23 for D1@TiO_2, 114.37 for D2@TiO_2, 107.06 D3@TiO_2 for, 110.97 for D4@TiO_2, 104.7 for D5@TiO_2, 122.04 for D6@TiO_2 and 116.31nm for D7@TiO_2. Similarly, to λ_{max} values, the studied dyes show lower excitation energies than the corresponding isolated dyes, leading these dyes to absorb more photons in the UV-visible regions. In addition, the oscillator strength (ƒ) of all the dyes have been further improved compared to the isolated dyes, which enhances the LHE values and consequently the J_{sc} will be better, these results confirm that the coupling between the dyes and the TiO_2 surface is strong.

Table 9
The calculated HOMO, LUMO energy levels and band gaps energy in (eV) for all studied dyes after binding on $(TiO_2)_8$.

Dye	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{LUMO+1}	E_{gap}	$E_{gap\ (L+1-H)}$
R@TiO_2	-5.861	-4.004	-3.549	1.857	2.312
D1@TiO_2	-5.826	-4.351	-3.639	1.474	2.187
D2@TiO_2	-5.925	-4.367	-3.650	1.558	2.275
D3@TiO_2	-6.132	-4.424	-3.678	1.708	2.454
D4@TiO_2	-6.086	-4.399	-3.661	1.686	2.425
D5@TiO_2	-6.097	-4.458	-3.699	1.639	2.398
D6@TiO_2	-5.891	-4.263	-3.576	1.628	2.315
D7@TiO_2	-5.764	-4.223	-3.544	1.541	2.220

Table 10
Maximum absorption wavelengths (λ_{max}), oscillator strengths (f) and the orbitals involved in the transitions of dyes@TiO_2 using TD-DFT/CAM-B3LYP / 6-31+G (d. p) as chloroform as solvent.

Dye	state	λ_{max}(nm)	E_{ex}(eV)	F	Transition (%)
R@TiO_2	1	495.56	2.501	2.199	H→L (54%)
	2	374.32	3.312	0.078	H-1→L (51%)
	3	339.17	3.655	0.524	H→L+1 (36%)
D1@TiO_2	1	700.28	1.770	1.612	H→L (49%)
	2	568.72	2.180	0.017	H-1→L (46%)
	3	417.34	2.970	0.037	H→L+2 (37%)
D2@TiO_2	1	696.11	1.781	1.601	H→L (56%)
	2	543.97	2.279	0.009	H-1→L (51%)
	3	416.41	2.977	0.054	H→L+2 (43%)
D3@TiO_2	1	691.54	1.792	1.710	H→L (68%)
	2	426.78	2.905	0.091	H→L+2 (60%)
	3	399.26	3.105	0.162	H-1→L (54%)
D4@TiO_2	1	698.75	1.774	1.741	H→L (68%)
	2	433.69	2.858	0.163	H→L+2 (56%)
	3	411.90	3.010	0.138	H-1→L (49%)
D5@TiO_2	1	686.33	1.806	1.780	H→L (66%)
	2	432.96	2.863	0.127	H→L+2 (47%)
	3	409.97	3.024	0.182	H-1→L (43%)
D6@TiO_2	1	721.49	1.718	1.993	H→L (66%)
	2	442.46	2.802	0.201	H-1→L (45%)
	3	412.62	3.004	0.153	H-1→L+1(41%)
D7@TiO_2	1	722.63	1.715	2.055	H→L (59%)
	2	467.62	2.651	0.275	H-1→L (53%)
	3	426.45	2.907	0.017	H→L+2 (35%)

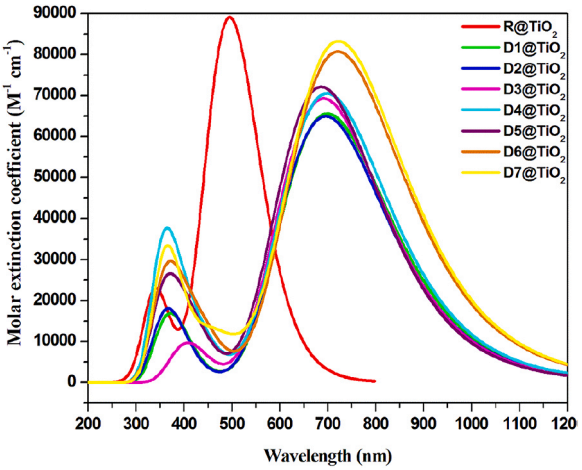


Fig. 12. The plot sof UV-Vis spectra of all the compounds after binding on $(TiO_2)_8$ interfaces

4. Conclusions

In this study, seven D- A′- π -A type organic molecules with different donor units linked with diketopyrrolopyrrole (DPP) as auxiliary acceptor have been designed and studied with DFT and the hybrid functional B3LYP with the 6-31G (d,p) basis set, and TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p) methods for potential application in DSSC. The geometry structures, energy levels, absorption spectra, FMOs and NBO analysis, dye regeneration, free energy, ionization potential, Transition density matrix and Exciton binding have been computed and examined. In addition, the main parameters associated with the electronic and optical properties of the Dye@TiO_2 cluster have been calculated and studied. All isolated dyes have produced remarkable results. (D1-A7) exhibited smaller band gaps, which improved intramolecular charge transfer between electron donor and acceptor group, and are accompanied by higher λ_{max} values (581.63 to 605.66 nm) than R (410.01nm) in $CHCl_3$ solvent. Lower total reorganisation energy values indicate that all designed molecules display higher charge mobility than the reference molecule (R). Thus, all designed dyes are a great candidate for DSSCs. Examining the geometrical structures, the PDOS, the band gap energy, the adsorption energies, and the absorption spectra of the dye@TiO_2 system, we deduce a strong electronic coupling. D1-D7 exhibits lower adsorption energy, lower band gap and higher λ_{max}. So, all studied molecules could potentially be involved in enhancing the photovoltaic performance. Finally, based on the above analysis, the structural, electronic and optical properties assessment of the designed dyes, we deduced that all compounds have suitable potential for application as sensitizers for future DSSCs, especially for D6 and D7.

Declaration of Competing Interest

No Competing interests are at stake and there is No Conflict of Interest.

Data availability

No data was used for the research described in the article.

References

[1] M. Freitag, J. Teuscher, Y. Saygili, et al., Dye-sensitized solar cells for efficientpower generation under ambient lighting, Nature. Photon. 11 (2017) 372–379, https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.60.

[2] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao, Z. Zhou, Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): advanced techniques and research trends, Renewable Sustainable Energy Rev. 68 (2017) 234–246, https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097.

[3] V. Sugathan, E. John, K. Sudhakar, Recent improvements in dye sensitized solar cells: a review, Renewable Sustainable Energy Rev. 52 (2015) 54–64, https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.076.

[4] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films, Nature 353 (1991) 737–740, https://doi.org/10.1038/353737a0.

[5] L. Zhang, X. Yang, W. Wang, G.G. Gurzadyan, J. Li, X. Li, J. An, Z. Yu, H. Wang, B. Cai, A. Hagfeldt, L. Sun, 13.6% Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells by Minimizing Energy Losses of the Excited State, ACS Energy. Lett. 4 (2019) 943–951, https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b00141.

[6] M. Sokolsky, J. Cirak, Dye-sensitized solar cells: materials and processes, Acta Electrotechnica Informatica 10 (2010) 78–81.

[7] S. Cai, G. Tian, X. Li, J. Su, H. Tian, Efficient and stable DSSC sensitizers based on substituted dihydroindolo [2, 3-b] carbazole donors with high molar extinction coefficients, J. Mater. Chem. A. 1 (2013) 11295–11305, https://doi.org/10.1039/C3TA11748K.

[8] B. Aruni, Z. Zahir, G. Sachindra, K. Ashoka, P.Ishanie Rangeeka, Hybrid dye-sensitized solar cells with graphene-A convenient method to seal liquid state devices, J. Renewable Sustainable Energy 10 (2018), 043504, https://doi.org/10.1063/1.5037150.

[9] A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, Theoretical investigation of new thiazolothiazole-based D-π-A organic dyes for efficient dye-sensitized solar cell, Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc. 124 (2014) 646–654, https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.01.052.

[10] A. Mahmood, Triphenylamine based dyes for dye-sensitized solar cells a review, Sol. Energy 123 (2016) 127–144, https://doi.org/10.1016/j.solener.2015.11.015.

[11] A. Irfan, H. Aftab, A.G. Al-Sehemi, Push–pull effect on the geometries, electronic and optical properties of thiophene based dye-sensitized solar cell materials, J. Saudi Chem. Soc. 18 (2014) 914–919, https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.11.013.

[12] R. Tarsang, V. Promarak, T. Sudyoadsuk, S. Namuangruk, S. Jungsuttiwong, Tuning the electron donating ability in the triphenylamine-based D-π-A architecture for highly efficient dye-sensitized solar cells, J. Photochem. Photobiol. A 273 (2014) 8–16, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.09.002.

[13] P. Pounraj, V. Mohankumar, M. Senthil Pandian, P. Ramasamy, The effect of different π-bridge configuration on bi-anchored triphenylamine and phenyl modified triphenylamine based dyes for dye sensitized solar cell (DSSC) application: a theoretical approach, J. Mol. Graph. Model. 79 (2018) 235–253, https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2017.12.004.

[14] R. Chen, X. Yang, H. Tian, L. Sun, Tetrahydroquinoline dyes with different spacers for organic dye-sensitized solar cells, J. Photochem. Photobiol. A 189 (2007) 295–300, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.02.018.

[15] H.Q. Xia, C.P. Kong, J. Wang, F.Q. Bai, H.X. Zhang, Design of D-A-π-A organic dyes with different acceptor and auxiliary acceptor for highly efficient dye-sensitized solar cells: a computational study, RSC. Adv. 4 (2014) 50338–50350, https://doi.org/10.1039/C4RA06324D.

[16] Y. Wu, W. Zhu, Organic sensitizers from D-π-A to D-A-π-A: effect of the internal electron-withdrawing units on molecular absorption, energy levels and photovoltaic performances, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 2039–2058, https://doi.org/10.1039/C2CS35346F.

[17] S. Jiang, Y. Chen, Y. Li, L. Han, Novel D-D-π-A indoline-linked coumarin sensitizers for dye-sensitized solar cells, J. Photochem. Photobiol. A 384 (2019), 112031, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112031.

[18] A. Slimi, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch, I. Zorkani, M. Bouachrine, Effects of electron acceptor groups on triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells: theoretical investigation, J. Photochemistry Photobiol., A: Chemistry. 398 (2020), 112572, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112572.

[19] H.B. Zhu, B. Liu, J.C. Liu, W.W. Zhang, W.H. Zhu, D-A-π-A featured sensitizers by modification of auxiliary acceptor for preventing "trade-off" effect, J. Phys. Chem C. 3 (2015) 6882–6890, https://doi.org/10.1039/c5tc01195g.

[20] W.L. Ding, D.M. Wang, Z.Y. Geng, X.L. Zhao, Y.F. Yan, Molecular engineering of Indoline-based D-A-π–a organic sensitizers toward high efficiency performance from first principles calculations, J. Phys. Chem. C. 117 (2013) 17382–17398, https://doi.org/10.1021/jp402645h.

[21] A. Blaszczyk, Strategies to improve the performance of metal-free dye-sensitized solar cells, Dyes Pigm. 149 (2017) 707–718, https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.045.

[22] S.H. Kim, C. Sakong, J.B. Chang, B. Kim, M.J. Ko, D.H. Kim, K.S. Hong, J.P. Kim, The effect of N substitution and ethylthio substitution on the performance of phenothiazine donors in dye-sensitized solar cells, Dyes Pigm. 97 (2013) 262–271, https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.12.007.

[23] L. Han, R. Kang, X.Y. Zu, Y.H. Cui, J.R. Gao, Novel coumarin sensitizers based on 2- (thiophen-2-yl) thiazole π-bridge for dye-sensitized solar cells, Photochem. Photobiol. Sci. 14 (2015) 2046–2053, https://doi.org/10.1039/C5PP00216H.

[24] M. Souilah, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, H. Zgou, Coumarin-based D-π-A dyes for efficient DSSCs: DFT and TD-DFT study of the π-spacers influence on photovoltaic properties, Res. Chem. Intermed 47 (2021) 875–893, https://doi.org/10.1007/s11164-020-04302-9.

[25] L. Han, J.G. Zhao, B. Wang, S.L. Jiang, Influence of π-bridge in N-fluorenyl indoline sensitizers on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells, J. Photochem. Photobiol. A 326 (2016) 1–8, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.04.011.

[26] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. El Khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch, I. Zorkani, M. Bouachrine, Theoretical design and characterization of D-A1-A based organic dyes for efficient DSSC by altering promising acceptor (A1) moiety, J. Photochem. Photobiol. A 204 (2021), 113048, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113048.

[27] O. Britel, A. Fitri, A.T. Benjelloun, A. Slimi, M. Benzakour, M. Mcharfi, Theoretical investigation of the influence of π-spacer on photovoltaic performances in carbazole-based dyes for dye-sensitized solar cells applications, J. Photochem. Photobiol. A 428 (2022), 113870, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113870.

[28] H. Etabti, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Hachi, M. Benzakour, M. Mcharfi, Benzocarbazole-based D-Di-π-A dyes for DSSCs: DFT/TD-DFT study of influence of auxiliary donors on the performance of free dye and dye-TiO_2 interface, Res. Chem. Intermed. 47 (2021) 4257–4280, https://doi.org/10.1007/s11164-021-04531-6.

[29] V.A. Chiykowski, B. Lam, C. Du, C.P. Berlinguette, Comparative analysis of triarylamine and phenothiazine sensitizer donor units in dye-sensitized solar cells, Chem. Commun. 53 (2017) 2367–2370, https://doi.org/10.1039/C6CC09178D.

[30] M. Bouachrine, A. Azaid, T. Abram, R. Kacimi, M. Raftani, A. Sbai, T. Lakhlifi, DFT/TDDFT studies of the structural, electronic, NBO and non-linear optical proper-ties of triphenylamine functionalized tetrathiafulvalene, Turk. Comput. Theor. Chem. 5 (2021) 24–34, https://doi.org/10.33435/tcandtc.926405.

[31] J. Wang, H. Li, N.N. Ma, L.K. Yan, Z.M. Su, Theoretical studies on organoimido-substituted hexamolybdates dyes for dye sensitized solar cells (DSSC), Dyes Pigm. 99 (2013) 440–446, https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.05.027.

[32] L. Han, H. Wu, Y. Cui, X. Zu, Q. Ye, J. Gao, Synthesis and density functional theory study of novel coumarin-type dyes for dye sensitized solar cells, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 290 (2014) 54–62, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.06.001.

[33] J. Zhang, H.B. Li, J.Z. Zhang, Y. Wu, Y. Geng, Q. Fu, Z.M. Su, A promising anchor group for efficient organic dye sensitized solar cells with iodine-free redox shuttles, a theoretical evaluation, J. Mater. Chem A. 1 (2013) 14000–14007, https://doi.org/10.1039/C3TA12311A.

[34] H. Xia, C.P. Kong, J. Wang, F.Q. Bai, H.X. Zhang, Design of D-A-π-A organic dyes with different acceptor and auxiliary acceptor for highly efficient dye-sensitized solar cells: a computational study, RSC. Adv. 4 (2014) 50338–50350, https://doi.org/10.1039/C4RA06324D.

[35] R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, K. Hara, G. Fujihashi, S. Takano, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, Efficiencies of Electron Injection from Excited N3 Dye into Nanocrystalline Semiconductor (ZrO_2, TiO_2, ZnO, Nb_2O_5, SnO_2, In_2O_3) Films, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 4818–4822, https://doi.org/10.1021/jp031260g.

[36] M. Grätzel, Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1788–1798, https://doi.org/10.1021/ar900141y.

[37] D. Jacquemin, E.A. Perpete, I. Ciofini, C. Adamo, Accurate Simulation of Optical Properties in Dyes, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 326–334, https://doi.org/10.1021/ar800163d.

[38] A. Mahmood, M.H. Tahir, A. Irfan, A.G. Al-Sehemi, M.S. Al-Assiri, Heterocyclic azo dyes for dye-sensitized solar cells: a quantum chemical study, Comput. Theor. Chem. 1066 (2015) 94–99, https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.05.020.

[39] A. El Assyry, R. Jdaa, B. Benali, M. Addou, A. Zarrouk, Optical and photovoltaic properties of new quinoxalin-2 (1H)-one based DA organic dyes for efficient dye-sensitized solar cell using DFT, J. Mater. Environ. Sci. 6 (2015) 2612–2623.

[40] Z.M.E. Fahim, S.M. Bouzzine, Y. Ait Aicha, M. Bouachrine, M. Hamidi, The bridged effect on the geometric, optoelectronic and charge transfer properties of the triphenylamine-bithiophene-based dyes: a DFT study, Res. Chem. Intermed. 44 (2018) 2009–2023, https://doi.org/10.1007/s11164-017-3211-1.

[41] L. Zhang, W. Shen, R. He, X. Liu, X. Tang, Y. Yang, M. Li, Fine structural tuning of diketopyrrolopyrrole-cored donor materials for small molecule-fullerene organic solar cells: a theoretical study, Org. Electron. 32 (2016) 134–144, https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.01.023.

[42] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Omasi, 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, V. Bakken, 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, A.M.A. 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 09, Revision A02 (Gaussian Inc, Wallingford, 2009).

[43] A.D. Becke, A new mixing of Hartree Fock and local density functional theories, J. Chem. Phys 98 (1993) 1372, https://doi.org/10.1063/1.464304.

[44] A.D. Becke, Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour, Phys. Rev 38 (1988) 3098, https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098.

[45] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, S. Elkhattabi, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, New small organic molecules based on thieno [2, 3-b] indole for efficient bulk heterojunction organic solar cells: a computational study, Mol. Phys. 118 (2019) 1–14, https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1662956.

[46] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model, J. Comput. Chem. 24 (2003) 669–681, https://doi.org/10.1002/jcc.10189.

[47] A. Arunkumar, M. Deepana, S. Shanavas, R. Acevedo, P.M. Anbarasan, Computational Investigation on Series of Metal-Free Sensitizers in Tetrahydroquinoline with Different π-spacer Groups for DSSCs, Chem. Select 4 (2019) 4097–4104, https://doi.org/10.1002/slct.201803961.

[48] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: a multifunctional wave function analyser, J. Comput. Chem. 33 (2012) 580–592, https://doi.org/10.1002/jcc.22885.

[49] S.U.D. Khan, A. Mahmood, U.A. Rana, S. Haider, Utilization of electron deficient thiadiazole derivatives as π-spacer for the red shifting of absorption maxima of diarylamine fluorene based dyes, Theor. Chem. Acc. 134 (2014) 1596, https://doi.org/10.1007/s00214-014-1596-0.

[50] V. Barone, M. Cossi, Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model, J. Phys. Chem. A. 102 (1998) 1995–2001, https://doi.org/10.1021/jp9716997.

[51] S. Zahid, A. Rasool, M. Ans, M. Akhter, J. Iqbal, M. Al-Buriahi, S. Alomairy, Z. Alrowaili, Environmentally compatible and highly improved hole transport materials (HTMs) based on benzotrithiophene (BTT) skeleton for perovskite as well as narrow bandgap donors for organic solar cells, Sol. Energy 231 (2022) 793–808, https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.12.010.

[52] S. Zahid, A. Rasool, M. Ans, M. Yaseen, J. Iqbal, Quantum chemical approach of donor-π-acceptor based arylborane- arylamine macrocycles with outstanding photovoltaic properties toward high performance organic solar cells, Energy Fuels 35 (2021) 15018–15032, https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02260.

[53] A. Musawwir, A. Farhat, R.A. Khera, A.R. Ayub, J. Iqbal, Theoretical and computational study on electronic effect caused by electron withdrawing/electron-donating groups upon the coumarin thiourea derivatives, Comput. Theor. Chem. 1201 (2021), 113271, https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113271.

[54] J. Preat, C. Michaux, D. Jacquemin, E.A. Perpete, Enhanced Efficiency of Organic Dye-Sensitized Solar Cells: Triphenylamine Derivatives, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 16821–16833, https://doi.org/10.1021/jp904946a.

[55] A. Rasool, S. Zahid, M. Ans, S. Muhammad, K. Ayub, J. Iqbal, Bithieno Thiophene-Based Small Molecules for Application as Donor Materials for Organic Solar Cells and Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells, ACS Omega 7 (1) (2022) 844–862, https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05504.

[56] T. Sutradhar, A. Misra, Role of Electron-Donating and Electron-Withdrawing Groups in Tuning the Optoelectronic Properties of Difluoroboron-Napthyridine Analogues, J. Phys. Chem. A. 122 (2018) 4111–4120, https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b00261.

[57] A. Rasool, S. Zahid, R.A. Shehzad, M. Salim Akhter, J. Iqbal, Designing of benzodithiophene (BDT) based non-fullerene small molecules with favorable optoelectronic properties for proficient organic solar cells, Comput. Theor. Chem. 1203 (2021), 113359, https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113359.

[58] L.L. Estrella, M.P. Balanay, D.H. Kim, The effect of donor group rigidification on the electronic and optical properties of arylamine-based metal-free dyes for dye-sensitized solar cells: a computational study, J. Phys. Chem. A 120 (2016) 5917–5927, https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b03271.

[59] K. Paredes-Gil, F. Mendizabal, D. Páez-Hernández, R. Arratia-Pérez, Electronic structure and optical properties calculation of Zn-porphyrin with N-annulated perylene adsorbed on TiO_2 model for dye-sensitized solar cell applications: A DFT/TD-DFT study, Comput. Mater. Sci. 126 (2017) 514–527, https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.09.042.

[60] C. Anselmi, E. Mosconi, M. Pastore, E. Ronca, F. De Angelis, Adsorption of organic dyes on TiO_2 surfaces in dye-sensitized solar cells: interplay of theory and experiment, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 15963–15974, https://doi.org/10.1039/C2CP43006A.

[61] J. Zheng, K. Zhang, Y. Fang, Y. Zuo, Y. Duan, Z. Zhuo, X. Chen, W. Yang, Y. Lin, M.S. Wong, F. Pan, How to Optimize the Interface between Photosensitizers and TiO_2 Nanocrystals with Molecular Engineering to Enhance Performances of Dye-Sensitized Solar Cells? ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 25341–25351, https://doi.org/10.1021/acsami.5b07591.

[62] C. Lin, Q. Xia, K. Li, J. Li, Z. Yang, Theoretical Study of Ultrafast Electron Injection into a Dye/TiO_2 System in Dye-Sensitized Solar Cells, J. Korean Phys. Soc. 72 (2018) 1307–1312, https://doi.org/10.3938/jkps.72.1307.

[63] D. Rakesh, A. Shahnaz, J.K. Dhruba, Theoretical design of new triphenylamine based dyes for the fabrication of DSSCs: A DFT/TD-DFT study, Mater. Today Commun. 22 (2020), 100731, https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100731.

[64] J.K. Roy, S. Kar, J. Leszczynski, Insight into the optoelectronic properties of designed solar cells efficient tetrahydroquinoline dye-sensitizers on TiO_2 (101) surface: first principles approach, Sci. Rep. 8 (2018) 10997, https://doi.org/10.1038/s41598-018-29368-9.