جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵙⵉⴷⵉ ⵎⵓⵃⴰⵎⵎⴷ ⵓ ⵄⴱⴷⵍⵍⴰⵀ ⴼⴼⴰⵙ
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

كلية العلوم ظهر المهراز فاس
ⵜⴰⵖⵡⵉⵍⵜ ⵓ ⵜⵎⵓⵙⵙⵉⵜ ⵉⴷⵓⵔⵔⴰⵔ ⵉⵖⵔⵉⵙ ⵀⵎⵓⵔⴰⵣ ⴼⴰⵙ
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ FES

N° d'Ordre :60 /23

Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie-physique Appliquée

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

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

EL MOUHI Rahma

Propriétés physico-chimiques des molécules organiques π-conjuguées à base d'indole utilisées comme matériaux dans les cellules solaires organiques

Soutenue le 26/11/2022 devant le jury composé de :

Pr. MCHARFI Mohammed	***Faculté des sciences Dhar El Mahraz - Fès***	***Président***
Pr. MAGHAT Hamid	***Faculté des Sciences de Meknès- Meknès***	***Rapporteur***
Pr. BOUACHRINE Mohammed	***Ecole Supérieure de Technologie - Khénifra***	***Rapporteur***
Pr. BENZAKOUR Mohammed	***Faculté des sciences Dhar El Mahraz - Fès***	***Rapporteur***
Pr. EL HALLAOUI Menana	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès***	***Examinatrice***
Pr. SFAIRA Mouhcine	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès***	**Examinateur**
Pr. OUAMMOU Abdelkrim	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès***	**Examinateur**
Pr. TOUIMI BENJELLOUN Adil	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès***	**Directeur de thèse**
Pr. EL KHATTABI Souad	***Ecole Nationale des Sciences Appliquées - Fès***	**Co-Directrice de thèse**

Année universitaire : 2022-2023

Dédicaces

A mes parents, que Dieu les protège :

Aucune dédicace ni aucun mot ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments pour vous.

En témoignage de ma profonde affection. Qu'ils sachent que ce travail est en partie le fruit de leur soutien ; je leur suis très reconnaissant. Leur fierté à mon égard aujourd'hui est pour moi la meilleure des récompenses.

A ma grand-mère

A mes sœurs et mon frère

A tous mes professeurs et à tous mes ami(e)s

À toutes les personnes qui m'ont encouragée ou aidée tout au long de mes études.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'ingénierie, Modélisation et Analyse des Systèmes (LIMAS) au sein de l'Equipe 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).

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse Monsieur **Adil TOUIMI BENJELLOUN**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz Fès, et mon co-directrice Madame **Souad EL KHATTABI**, Professeur à l'école nationale des sciences appliquées Fès, pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires ainsi que pour leurs gentillesses, leurs disponibilités et leurs encouragements constants. 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.

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 Madame **Menana EL HALLAOUI**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, Monsieur **Abdelkrim OUAMMOU**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès et à Monsieur **Mouhcine SFAIRA**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie profondément mes parents, mon frère 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 et je remercie tout particulièrement mes collègues thésards. Enfin, je remercie tout qui ont participé de loin ou de près à la réussite de ce travail.

Table des matières

Production Scientifique ……. i
Résumé…… iv
Abstract……... v
Liste des Figures…….. vi
Liste des Tableaux…… vii
Introduction générale …… 1
Chapitre I : Généralités sur les cellules photovoltaïques…… 3
I.Introduction…… 4
II.Généralités sur le photovoltaïque……... 4
II.1. Définition et historique de l'énergie photovoltaïque……... 4
II.2. Avantages et inconvénients du photovoltaïque…… 5
II.3. Développement du photovoltaïque dans le monde…….. 5
II.4. Développement du photovoltaïque au Maroc…… 6
III.Les différents types des cellules solaires photovoltaïques……. 6
III.1. Les cellules photovoltaïques inorganiques…… 6
III.2. Les cellules photovoltaïques organiques……... 8
III.3. Les cellules photovoltaïques hybrides……... 11
IV.Paramètres des cellules photovoltaïques……. 14
IV.1. Tension en circuit ouvert V_{oc} ……. 15
IV.2. Densité de courant de court-circuit (Jsc)…… 15
IV.3. Facteur de forme (FF)…… 16
IV.4. Rendement photovoltaïque (η)……... 16
V.Conclusion……... 16
Références……... 17
Chapitre II : Méthodes de chimie quantique…… 18
I.Introduction…….. 19
II.Équation de Schrödinger électronique et approximation de Born-Oppenheimer……. 19
II.1. Équation de Schrödinger…….. 19
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer……. 20
II.3. Approximation monoélectronique…… 22
II.4. Approximation orbitalaire et déterminant de Slater…….. 22
III.Méthodes de Hartree-Fock…….. 23
IV. La méthode post H-F…… 24
V.Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT…….. 24
V.1. Fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité…… 25
V.2. Théorème de Hohenberg et Kohn……. 25
V.3. Méthodologie de Kohn et Sham…… 27

V.4. Différents types de fonctionnelles d'échange corrélation…… 28
VI. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD- DFT…… 30
VII. La fonctionnelle de la densité de liaison forte DFTB…… 30
VII.1. Fonctionelle de Harris - Principe de stationnarité de la DFTB……... 31
VIII.Les bases d'orbitales atomiques…… 33
VIII.1. Base minimale ou simple-zêta…….. 34
VIII.2. Base double-zêta…….. 34
VIII.3. Base triple-zêta…… 35
VIII.4. Fonctions de polarisation…….. 35
VIII.5. Fonctions diffuses…… 35
IX. Conclusion…….. 36
Références……... 37
Chapitre III : Etude DFT et TD‑DFT de nouvelles molécules organiques à base de thiéno[2,3‑b] indole pour application aux cellules solaires organique à hétérojonction en volume (BHJ)…….. 38
I.Introduction…… 39
II.Méthode de calcul…… 41
III.Résultats et discussion…… 41
III.1. Optimisation géométrique……... 41
III.2. Propriétés électroniques…….. 43
III.3. Orbitales moléculaires frontières…… 45
III.4. Propriétés électrochimiques…… 45
III.5. Propriétés optiques…….. 48
III.6. Propriétés photovoltaïques…….. 49
IV. Conclusion……... 51
Références……... 52
Chapitre IV : Études théoriques de molécules π-conjuguées à base de thiéno[2,3-b]indole pour une application dans les cellules solaires organiques de type BHJ par les méthodes de modélisation DFT, TD-DFT et 3D-QSPR…… 54
I.Introduction…… 55
II.Méthodologie de travail……... 56
II.1. Calculs DFT et TD-DFT……... 56
II.2. Calculs modèles 3D-QSPR……... 56
III.Résultats et Discussion…… 57
III.1. Géométries de l'état fondamental…… 57
III.2. Propriétés électroniques…….. 58
III.3. Orbitales moléculaires frontières…… 60
III.4. Propriétés de transfert de charge intramoléculaire……... 60
III.5. Propriétés de transfert de charge intramoléculaire……... 62
III.6. Analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO)…… 63
III.7. Paramètres chimiques quantiques……... 64
III.8. Propriétés optiques…….. 65

III.9. Propriétés photovoltaïques…….. 67
III.10. Performances photovoltaïques des composés BHJ selon le modèle de Scharber…….. 68
III.11. Modèles 3D-QSPR…… 69
IV. Conclusion……... 79
Références……... 81
Chapitre V : Études théoriques DFT, DFTB et TD-DFT de molécules π-conjuguées à base de thiéno[2,3-b] indole pour des applications de cellules solaires à colorant……. 82
I.Introduction……. 83
II.Approche théorique……. 84
III.Résultats et discussion……. 86
III.1. Propriétés géométriques…….. 86
III.2. Propriétés électroniques et orbitales moléculaires frontières (FMO)…….. 87
III.3. Analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO)…… 89
III.4. Les propriétés de la densité d'états (DOS)…… 90
III.5. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)……... 91
III.6. Propriétés de transfert de charge intramoléculaire (ICT)……. 92
III.7. Propriétés photovoltaïques……. 94
III.8. Variations de l'énergie libre pour l'injection d'électrons et efficacité de récupération de la lumière (LHE)…….. 95
III.9. Les potentiels d'ionisation (IP), les affinités électroniques (EA) et les énergies de réorganisations……. 96
III.10. Propriétés optiques des colorants isolés……. 97
III.11. Propriétés électroniques et optiques du système dyes@$(TiO_2)_8$……..... 98
III.12. Les orbitales moléculaires frontières (FMO) des complexes colorant@$(TiO_2)_8$…… 100
III.13. Propriétés optiques du colorant adsorbé sur TiO_2……. 101
IV. Conclusion……... 102
Références……... 104
Conclusion générale…… 106

Production Scientifique

Publications Internationales :

1. **Rahma El Mouhi**, Souad Elkhattabi, Mohamed Hachi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, DFT and TD-DFT calculations on thieno[2,3-b]indole-based compounds for application in organic bulk heterojunction (BHJ) solar cells, Research on Chemical Intermediates 45 (2019) 1327–1340.

2. **Rahma El Mouhi**, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohamed Mcharfi, Theoretical investigation of new organic materials for applications in organic solar cells, 2020 5th International Conference on Renewable Energies for Developing Countries (REDEC), (2020) 1-4.

3. **Rahma El Mouhi**, Ahmed Slimi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad ElKhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mustafa Kurban, DFT, DFTB and TD-DFT theoretical investigations of π-conjugated molecules based on thieno [2, 3-b] indole for dye-sensitized solar cell applications, Physica B: Condensed Matter, 636 (2022) 413850.

4. **Rahma El Mouhi**, Ossama Daoui, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad ElKhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mustafa Kurban, A strategy to enhance V_{OC} of π-conjugated molecules based on thieno[2,3-b] indole for application in Bulk heterojunction organic solar cells using: DFT, TD-DFT and 3D-QSPR modeling studies, New Journal of Chemistry 47 (2023) 812-827.

5. O. Daoui, **R. El Mouhi**, F. Barghady, K. Mkhayar, S. Elkhattabi, S. Chtita, R. Elkhalabi, A. Touimi Benjelloun, 3D-QSAR modeling, Molecular Docking and drug-like properties investigations of novel heterocyclic compounds derived from Magnolia Officinalis as Hit Compounds against NSCLC, Moroccan Journal of Chemistry, 10 (2022) 881-890.

Communications Orales :

1. **Rahma El Mouhi** , Souad Elkhattabi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Propriétés physico-chimiques des molécules organiques π-conjuguées à base d'indoline utilisées comme matériaux dans les cellules solaires organiques, 2ème Rencontre Nationale des Jeunes Chercheurs en Sciences de l'Ingénieur, 6ème édition de la Journée des Doctorants du LSSC (RNJC/JDLSSC'2016), 20 Décembre 2016, Fst-Fés.

2. **Rahma El Mouhi**, Asmae Fitri, Souad Elkhattabi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, New low band-gap conjugated organic materials based on indole for photovoltaic applications : Theoretical study, jril2017 : Journée de Recherche Inter-Laboratoire, 13 Mai 2017, ENSA-Fés.

3. **Rahma El Mouhi**, Souad Elkhattabi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, DFT theoretical investigations of π-conjugated molecules based on indoline for organic photovoltaic cells, 3ème Rencontre Nationale des Jeunes Chercheurs en Sciences de l'Ingénieur (RNJC'2017), 29-30 Novembre 2017, FST-Fés

4. **Rahma El Mouhi**, Souad Elkhattabi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Étude théorique des systèmes dissymétriques D-π-A à base d'indole destinés aux cellules solaires organiques de type BHJ, Colloque International des Jeunes Chercheurs (CIJC2017), 18-19 Décembre 2017, Tétouan.

5. **Rahma El Mouhi**, Souad Elkhattabi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, Effect of acceptor strength on optical, electrochemical and photovoltaic properties of indole-based small molecule for bulk heterojunction organic solar cells, Jril2017 : Journée de Recherche Inter-Laboratoire, 22 Décembre 2017, ENSA-Fés.

6. **Rahma El Mouhi**, Souad Elkhattabi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Asmae Fitri, DFT and TD-DFT study of organic materials based on indoline for applications in Bulk Heterojunction organic solar cells (BHJ), 5ème Colloque International : Énergie & Ville du Futur, 25-26 Octobre, 2018, FSDM-Fès.

7. **Rahma El Mouhi**, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohamed Mcharfi, Theoretical investigation of new organic materials for applications in organic solar cells, 5th International Conference on Renewable Energies for Developing Countries (REDEC), 29 juin 2022, Marrakech.

Communications Affichées :

1. **Rahma El Mouhi**, Souad Elkhattabi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Etude théorique de nouveaux matériaux moléculaires π-conjugués pour la réalisation des cellules solaires organiques, Journée environnementale « Développement Durable, Energie renouvelable et Rôle de l'université », 14 Octobre 2016, FSDM-FES.

2. **Rahma El Mouhi**, Souad Elkhattabi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Etude DFT et TD-DFT de nouveaux matériaux à base de l'indole pour les cellules solaires organiques de type BHJ, International Conference on Theoretical Chemistry and Modeling, 15-17 Mars 2017, kénitra.

3. **Rahma El Mouhi**, Souad Elkhattabi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Hamidi, Mohammed Bouachrine, Theoretical study: new low band-gap conjugated organic materials based on indoline for photovoltaic applications, 9th Trans Mediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry (TRAMECH) à Fés, 22-25 Novembre 2017, Fés.

4. **Rahma El Mouhi**, Souad Elkhattabi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, DFT and TD-DFT study of organic materials based on thieno[2, 3-b] indole for applications in Bulk Heterojunction solar cells, Congrès International sur l'Energie et l'Environnement, 28-29 Mars 2018, EST Fès.

5. **Rahma El Mouhi**, Souad Elkhattabi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, DFT/TD-DFT characterization of conjugational electronic structures and spectral properties of materials based on indoline for organic photovoltaic and solar cell applications, 1ère Rencontre Scientifique des Jeunes Chercheurs en Énergies Renouvelables (RSJCER'18), 10 Octobre 2018, EST de Fès.

6. **Rahma El Mouhi**, Souad Elkhattabi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Structural study of different systems for organic solar cells in DSSC, International colloquium valorization of natural and synthetic biomolecules in novel drug-vector nanostructures, 15-16 Avril 2019, Fés.

7. **Rahma El Mouhi**, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Theoretical study of Isoindigo-Based photosensitizers for dye sensitized solar cells (DSSCs), Mediterraneam Meeting on Materials and their Applications (3MA-21), 28-29 Octobre 2021, FST-Fés.

Résumé

La recherche de nouveaux matériaux à base de molécules π-conjuguées est devenue l'un des sujets les plus intéressants dans les domaines de la chimie, la physique et les sciences des matériaux, d'une façon générale. En raison de leurs propriétés, ces composés comptent parmi les matériaux les plus prometteurs pour la technologie des dispositifs optoélectroniques, comme LEDS, transistors (FETS) et les cellules solaires.

Les cellules solaires organiques (BHJ) et sensibilisées par des colorants (DSSC) sont considérées aujourd'hui comme des technologies photovoltaïques économiquement viables. Cependant, les nombreuses études réalisées dans ce domaine, montrent que leur rendement de photo-conversion demeure faible. Ainsi, durant ces dernières années, l'amélioration de ce rendement a connu une intense activité de recherche. C'est dans ce cadre que s'inscrivent les travaux de la présente thèse. En effet, son objectif est de contribuer à l'amélioration des propriétés optoélectroniques des molécules π-conjugués, à base de Thiéno[2,3-b]indole, en vue de leurs applications comme des cellules solaires types BHJ et DSSC.

Dans ce travail, nous avons utilisé les méthodes DFT, TD-DFT et DFTB pour décrire les différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et photovoltaïques des séries de molécules π-conjuguées, de différentes structures.

Aussi, le modèle 3D-QSPR a été appliqué à une de ces séries, pour prédire les propriétés tridimensionnelles les plus importantes, ce qui nous a permis de concevoir théoriquement de nouvelles molécules à haute performance.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse montrent que les modifications que nous avons apportées à la molécule de référence au niveau du bridge et de l'accepteur ont amélioré les propriétés optoélectroniques, photovoltaïques et optiques.

Mots clés : Thiéno[2,3-b]indole; DFT; DFTB; 3D-QSPR; BHJ; DSSC; optoélectroniques.

Abstract

The search for new materials based on π-conjugated molecules has become one of the most interesting topics in the fields of chemistry, physics and materials science in general. Due to their properties, these compounds are among the most promising materials for optoelectronic device technology, such as LEDS, transistors (FETS) and solar cells.

Organic (BHJ) and dye-sensitized (DSSC) solar cells are considered economically viable photovoltaic technologies today. However, the numerous studies carried out in this field show that their photo-conversion efficiency remains low. Thus, in recent years, the improvement of this yield has experienced intense research activity. It is in this context that the work of this thesis falls. Indeed, its objective is to contribute to the improvement of the optoelectronic properties of π-conjugated molecules, based on Thieno[2,3-b]indole, with a view to their applications as BHJ and DSSC type solar cells.

In this work, we used DFT, TD-DFT and DFTB methods to describe the different structural, electronic, optical and photovoltaic properties of a series of π-conjugated molecules with different structures.

Also, the 3D-QSPR model was applied to one of these series, to predict the most important three-dimensional properties, which allowed us to theoretically design new high-performance molecules.

The results obtained in this thesis show that the modifications we made to the reference molecule at the level of the bridge and the acceptor improved the optoelectronic, photovoltaic and optical properties.

Key words: Thiéno[2,3-b]indole; DFT; DFTB; 3D-QSPR; BHJ; DSSC; optoelectronics.

Liste des Figures

Figure I-1 : Capacité photovoltaïque globale cumulée à l'horizon 2030…… 5
Figure I-2 : Carte d'irradiation solaire du Maroc …… 6
Figure I-3 : Une cellule photovoltaïque monocristalline et polycristallin……... 7
Figure 1-4 : Structure de la cellule photovoltaïque organique…… 9
Figure I-5 : A droite : représentation des niveaux d'énergie ITO (In_2O_3:Sn)/matériau organique/Al et à gauche : Schéma de la structure d'une cellule de type Schottky……... 9
Figure I-6 : Schéma de bande d'une jonction PN (à gauche) et structure d'un dispositif type à jonction PN……... 10
Figure I-7 : Structure d'une cellule hétérojonction (à gauche), représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à droite)…… 10
Figure I-8 : Les quatre étapes de la conversion photovoltaïque organique…….. 11
Figure I-9 : Schéma du principe de la photosynthèse……. 11
Figure I-10 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une cellule DSSC…… 12
Figure I-11 : (a) Structure normale des CSP (p-i-n) entrante. (b) Structure inversée des CSP (n-i-p) face à la lumière entrante. (c) Mécanisme de fonctionnement en configuration normale et (d) Mécanisme de fonctionnement en configuration inversée…… 14
Figure I-12 : Courbes densité de courant-tension (J/V) dans l'obscurité et sous illumination et caractéristiques principales des cellules solaires……... 15
Figure III-1 : Structures des composés conçus……..……..... 40
Figure III-2 : Structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G(d,p) des composés Pi-CN…….. 42
Figure III-3 : Diagramme énergétique des composés étudiés Pi-CN (i=1-8)……. 44
Figure III-4 : Répartition de la densité électronique sur HOMO et LUMO des composés étudiés…….. 46
Figure III-5 : Courbes de variation des paramètres chimiques des molécules étudiées, calculés au niveau B3LYP/6-31G (d,p) : (a) le potentiel chimique, (b) la dureté chimique, (c) l'électronégativité et (d) le moment dipolaire……... 47
Figure III-6 : Spectres d'absorption simulés dans le chloroforme pour tous les molécules étudiées obtenus par la méthode TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d, p)…….. 48
Figure III-7 : Efficacité théorique sous illumination pour les dispositifs à simple jonction basée sur des composés qui sont constitués d'un donneur avec une bande interdite et un niveau LUMO variable et d'un accepteur avec un niveau LUMO variable……... 51
Figure IV-1 : Structures moléculaires des séries de molécules avec divers groupes accepteurs…….. 55
Schéma IV-1 : Modèle de structure des cellules solaires organiques à hétérojonction BHJ…… 58
Figure IV-2 : Géométrie optimisée obtenue par B3LYP/6-31G(d,p) pour les composés étudiés…… 58
Figure IV-3 : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO des molécules étudiées et du PCBM au niveau B3LYP/6-31G(d,p)……... 59
Figure IV-4 : Graphiques de contour de HOMO et LUMO des composés étudiés dans leur état fondamental, tels que calculés au niveau B3LYP/6-31G (d,p)……... 60
Figure IV-5 : La différence de densité de charge calculée ($\Delta\rho$) et les cartes de différence de densité d'électrons (EDDM) entre l'état fondamental et les états excités S1 avec une valeur d'isosurface de 0,0004 u.a sont présentées à gauche……. 60
Figure IV-6 : Paramètres de transfert de charge calculés des composés étudiés……. 60
Figure IV-7 : Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et réactivité pour les composés BHJ…… 63
Figure IV-8 : Spectres d'absorption optique UV-visible simulés de tous les composés avec des données calculées par TD-DFT au niveau CAM-B3LYP/6–31G (d,p)…….. 67
Figure IV-9 : Efficacité d'une cellule solaire organique BHJi-PCBM par rapport à la bande interdite du donneur……. 68
Figure IV-10 : Alignement moléculaire des composés BHJ avec la molécule matrice BHJ-3…… 69
Figure IV-11: (A) Structure de la molécule modéle BHJ-R, (B) Noyaux communs utilisé dans l'alignement……... 69
Figure IV-12 : Valeurs de V_{oc} observées par rapport aux prévisions (A), graphique résiduel (B) basé sur le modèle CoMFA……. 71

Figure IV-13 : Les valeurs de V_{oc} observées par rapport aux prévisions (A), tracé résiduel (B) basé sur le modèle CoMSIA…….. 72
Figure IV-14 : (A) Cartes de contour stériques de CoMFA, (B) Cartes de contour électrostatiques de CoMFA……. 73
Figure IV-15 : (A) Champs stériques, (B) Champs électrostatiques, (C) Champs hydrophobes, (D) Champs donneurs de liaison (E) et contours magenta de CoMSIA……... 74
Figure IV-16 : Propriétés structurales de la molécule BHJ-3 adaptées pour la modification et la conception d'autres molécules……. 76
Figure V-1 : Structures géométriques des composés étudiés…….. 85
Figure V-2 : Géométries optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d,p) pour tous les colorants……. 86
Figure V-3 : Les niveaux énergétiques (eV) des orbitales HOMO et LUMO des colorants étudiés calculés au niveau DFT et DFTB…….. 88
Figure V-4 : Répartition de la densité électronique sur l'HOMO et la LUMO des composés étudiés…….. 89
Figure V-5 : HOMO, LUMO et densité d'états (DOS) de tous les colorants……. 91
Figure V-6 : Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et la réactivité calculée pour tous les colorants…….. 92
Figure V-7 : Tracés des orbitales moléculaires frontières, cartes de différence de densité de charge (Δρ), entre l'état fondamental et le premier état excité avec une isodensité de 0,005 au et des centroïdes de charges pour tous les colorants et le paramètres de transfert de charge (q_{CT} en |e-| et D_{CT} en Å) calculés au niveau B3LYP/6-31G(d,p) dans le chloroforme……. 93
Figure V-8 : Spectres d'absorption simulés des composés étudiés dans le chloroforme ($CHCl_3$) calculés au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p)……... 98
Schéma V-1 : Modes de liaison possibles pour les groupes d'ancrage sur la surface de TiO_2 (unité carboxylate dans ce cas)…….. 99
Figure V-9: Géométries optimisées à l'état fondamental de colorants $(TiO_2)_8$ obtenues à l'aide de $DMol^3$… 99
Figure V-10 : Orbitales moléculaires frontières simulées de complexes dyes@$(TiO_2)_8$ obtenues à l'aide de $DMol^3$……. 101
Figure V-11 : Spectres d'absorption des colorants libres et des complexes colorant@$(TiO_2)_8$……..... 102

Liste des Tableaux

Tableau III-1: Paramètres structuraux, les angles dièdres Φ_i (◦) (i=1,2) et les distances d_i (Å) (i=1,2) des composés étudiés…… 43

Tableau III-2 : Les valeurs des énergies E_{HOMO}, E_{LUMO}, Egap, dureté chimique (η), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ) et moment dipolaire (ρ) des composés étudiés calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p)…….. 44

Tableau III-3 : Les états verticaux singuliers, le caractère de transition et la force d'oscillation des bandes d'absorption dans la région UV-visible pour tous les composés calculés par TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d, p)…….... 49

Tableau III-4 : Paramètres photovoltaïques des différents composés étudiés……..... 50

Tableau VI-1 : Optimisation des longueurs de liaison (Å) sélectionnées et des angles de liaison (°) des molécules étudiées obtenus au niveau B3LYP/6-31G(d,p)…… 58

Tableau IV-2 : Les valeurs E_{HOMO}, E_{LUMO} et E_{gap} calculées en (eV) de tous les composés BHJ-R et BHJ-i (i=1-7) en utilisant la méthode B3LYP/6–31G(d,p)…… 59

Tableau IV-3 : Analyse NBO de toutes les molécules étudiés à l'aide de la méthode B3LYP/6–31G(d.p)……. 63

Tableau IV-4 : Valeurs énergétiques en (eV) de HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}), dureté chimique (η), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ) et moment dipolaire (ρ) en (Debye) des molécules étudiées et PCBM obtenus au niveau B3LYP/6-31G(d,p)…… 65

Tableau IV-5 : Données d'absorption pour les composés étudiés dans le solvant chloroforme ($CHCl_3$) calculées par TD-DFT au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p)……. 65

Tableau IV-6 : Valeurs d'énergie en (eV) de LUMO (E_{LUMO}) et HOMO (E_{HOMO}) et la tension en circuit ouvert V_{oc} des composés étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-31G(d,p)…… 68

Tableau IV-7 : Paramètres statistiques des modèles CoMFA et CoMSIA obtenus par l'analyse PLS……. 71

Tableau IV-8 : Les valeurs observées, prédites et résiduelles obtenues par les modèles CoMFA et CoMSIA……. 71

Tableau IV-9 : Les valeurs de Q^2 et R^2 et cR^2p après les tests de randomisation Y…….. 72

Tableau IV-10 : Structures des molécules nouvellement conçues et leur V_{oc} en eV prédit (pred) par les modèles CoMFA et CoMSIA…….. 76

Tableau IV-11 : Cartes de contour des champs descripteurs moléculaires S, E, H, A des structures moléculaires BHJ proposées……... 78

Tableau V-1 : Angle dièdre sélectionné Φ (◦) et distances d (Å) des composés étudiés calculés au niveau B3LYP/6-31G(d,p)……... 87

Tableau V-2 : Comparaison des valeurs d'énergie (eV) de l'HOMO , la LUMO et de l'écart énergétique (E_g) pour les molécules étudiées calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d, p), DFTB avec mio-1-1 jeu de paramètres Slater-Koster et les valeurs expérimentales…… 88

Tableau V-3 : L'analyse NBO (charge atomique) de tous les composés (en u.a) calculée au niveau DFT/B3LYP/6–31G (d,p)…… 90

Tableau V-4 : Valeurs d'énergie (en eV) de la LUMO (E_{LUMO}), de l'HOMO (E_{HOMO}) et de la tension en circuit ouvert V_{oc} (en eV) des composés étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-31G (d,p)……. 94

Tableau V-5 : Valeurs des paramètres photovoltaïques des colorants étudiés calculés au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d, p)…… 95

Tableau V-6 : Valeurs de l'énergie de réorganisation totale (λt_{otal}), l'énergie de réorganisation de l'électron (λ_e) et du trou (λ_h), le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA)……. 97

Tableau V-7 : Données d'absorption pour les composés étudiés dans le solvant chloroforme ($CHCl_3$) calculées par TD-DFT au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p)……... 98

Tableau V-8 : Longueurs de liaison sélectionnées (Å) des systèmes colorant/TiO_2…… 99

Tableau V-9 : Energies de transition électronique (eV), forces d'oscillateur (*f*) et longueurs d'onde maximales d'absorption (nm) des composés adsorbés dans le chloroforme…….. 102

Introduction Générale

Introduction générale

Pour subvenir aux besoins énergétiques mondiaux et en tenant compte de l'augmentation croissante de la population mondiale et l'explosion du développement industriel des pays développés, il est nécessaire de diversifier les ressources d'énergie et de se tourner vers les énergies renouvelables. Actuellement, la production de l'énergie est essentiellement basée sur des ressources non renouvelables tels que le gaz naturel, le pétrole et le charbon. Une fois ces ressources épuisées, l'homme sera condamné à trouver d'autres alternatives pour produire cette énergie. Ensuite, les ressources non renouvelables ont des effets nuisibles sur notre environnement et notre planète : pollutions radioactives, réchauffement climatique, émanations de CO_2, catastrophes nucléaires.

On distingue actuellement plusieurs types de sources d'énergies renouvelables tels que l'énergie géothermique, l'énergie hydroélectrique, l'énergie de la biomasse, l'énergie éolienne et l'énergie photovoltaïque. Ces sources d'énergies proviennent directement ou indirectement du Soleil. Elles sont donc disponibles tant que celui-ci brillera. Les études indiquent également que l'utilisation de seulement 0,1 % d'énergie solaire incidente sur la surface de la terre est suffisante pour satisfaire la demande actuelle de l'énergie dans le monde entier. Le dispositif qui se base sur cette technologie de production de puissance se nomme cellule photovoltaïque ou pile solaire.

Dans ce sens, les cellules photovoltaïques ont un rendement électrique qui avoisine les 20%. Et ce en considérant que l'incidence de la lumière solaire est totalement convertie en électricité.

Dans le but d'améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques, nous allons mener des études théoriques afin de concevez de nouveaux composés à base de thieno[2,3-b] indole, et ce dans le cadre des méthodes quantiques de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps DFT (Density Functional Theory) et dépendante du temps TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) pour évaluer la possibilité de leur utilisation comme matériaux actifs donneurs dans les cellules photovoltaïques organiques de type BHJ (Bulk Heterojunction) et les cellules photovoltaïques hybrides de type DSSC (Dye Sensitized Solar Cells).

Dans le premier chapitre de ce travail nous présenterons des généralités sur les cellules photovoltaïques ainsi que leurs principes de fonctionnement. Les différents types des cellules photovoltaïques organiques, ainsi que les paramètres photovoltaïques nécessaires pour évaluer la performance de telles cellules seront également présentés

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des différentes méthodes de la chimie quantique, en particulier, les formalismes de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT), la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT), et aussi la fonctionnelle de la densité des liaisons fortes (DFTB) employées dans ce travail.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude théorique, par le biais des modèles quantiques DFT/B3LYP/6-31G (d,p) et TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p), de huit composés à base du thiéno[2,3-b]indole de structure D-π-D (Pi-CN, i=1-8), utilisés comme des additifs dans les cellules de type BHJ, dans le but de déterminer leurs propriétés structurales et optiques.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de huit molécules BHJ-i (R, i=1-7) à base de thiéno[2,3-b] indole par le biais des modèles DFT/B3LYP/6-31G (d, p) et TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d, p) destinés pour des applications dans les cellules organiques de type (BHJ). Par ailleurs, nous avons utilisé le modèle 3D-QSPR pour prédire les propriétés tridimensionnelles les plus importantes des molécules étudiées, ce qui nous permettra de concevoir de nouvelles molécules et d'optimiser leurs propriétés pour une tension en circuit ouvert Voc à haute performance.

Le cinquième chapitre présente les effets de l'architecture des molécules étudiées sur les propriétés géométriques, électroniques et optiques, afin d'établir la relation entre la structure chimique et les performances du dispositif photovoltaïque. Enfin des effets de l'interaction de ces colorants organiques étudiés avec la surface de l'oxyde de titane (TiO_2) seront également discutés.

Chapitre I :

Généralités sur les cellules photovoltaïques

I. Introduction

L'énergie photovoltaïque est une énergie électrique renouvelable produite à partir de la transformation d'une partie du rayonnement solaire par les cellules photovoltaïques. Les cellules photovoltaïques sont fabriquées avec des matériaux semi-conducteurs produits à partir d'une matière première très pure (comme le silicium, Si amorphe, Organique …). Ces matériaux émettent des électrons lorsqu'ils sont soumis à l'action de la lumière. Ceux-ci sont éjectés du matériau et ils circulent dans un circuit fermé, produisant ainsi de l'électricité.

L'objectif de ce chapitre est de présenter une étude bibliographique sur l'historique de l'effet photovoltaïque ainsi que les avantages et les inconvénients de l'énergie solaire et également de décrire le développement de cette énergie dans le monde. Ensuite, nous présenterons les différents types de cellules photovoltaïques. Enfin, nous exposons brièvement, les paramètres de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

II. Généralités sur le photovoltaïque

II.1. Définition et historique de l'énergie photovoltaïque

Le mot « photovoltaïque » (PV) est composé de deux mots ; « photo » qui veut dire lumière et « voltaïque » qui veut dire électricité. Donc l'énergie solaire photovoltaïque est obtenue en convertissant une partie de l'énergie du rayonnement solaire en électricité. La principale source lumineuse inépuisable étant le soleil. L'utilisation de cette énergie remonte à l'Antiquité. Les Grecs allumaient en effet la flamme olympique grâce à un système de miroirs et les rayons du soleil. En 1839, le français Alexandre Edmond Becquerel découvre l'effet photo- électrique. il présente devant l'Académie des Sciences l'effet photoélectrique expérimenté avec des électrodes de platine et de cuivre plongées dans une solution électrolytique acide [1]. En 1913 le premier brevet pour une cellule solaire, déposé par William Coblentz, ne pourra pas fonctionner. En 1916, Robert Millikan sera le premier à produire de l'électricité avec une cellule solaire, mais pendant les quarante années suivantes, personne ne fera beaucoup de progrès en énergie solaire car les cellules photovoltaïques ont un trop mauvais rendement pour transformer la lumière du soleil en énergie. Mais en 1954, trois chercheurs américains (Chapin, Pearson et Prince) mettent au point une cellule photovoltaïque à haut rendement (9 %) et les laboratoires Bell construisent le premier panneau solaire, qui était cependant trop coûteux pour être produit en série [2].

II.2. Avantages et inconvénients du photovoltaïque

L'énergie photovoltaïque présente des avantages énormes tels que :

- Energies propre renouvelable et inépuisable,
- Ne dégage pas de gaz à effet de serre,
- Le montage des installations photovoltaïques est simple.

Malgré ces avantages intéressants, il y a aussi des inconvénients tels que :

- Investissement de départ très coûteux,
- Le niveau de production d'électricité n'est pas stable,
- Le stockage est difficile.

II.3. Développement du photovoltaïque dans le monde

Pour réduire la place des énergies non renouvelables (pétrole, charbon, gaz) qui sont plus polluantes et limitées, les énergies renouvelables doivent être de plus en plus présentent dans notre vie quotidienne, notamment dans le chauffage et nos modes de transport. La part des énergies renouvelables est encore très faible. En 2020, le solaire a permis de produire un peu plus de 3% de l'électricité mondiale. Le solaire photovoltaïque est l'énergie qui se développe le plus vite dans le monde. Le parc photovoltaïque mondial a connu une augmentation remarquable de 30 % par an depuis 1998 [3]. En 2015, l'industrie photovoltaïque mondiale a croît de 50 GW (40 GW en 2014) de puissance PV installées, atteignant 229 GW de capacité cumulée, soit plus de 100 fois la capacité en 2000 (Figure I-1). En 2021, la puissance photovoltaïque dans le monde a augmenté de près de 15% par rapport à les années précédentes, passant de 709,5 GW à 843,1 GW [4].

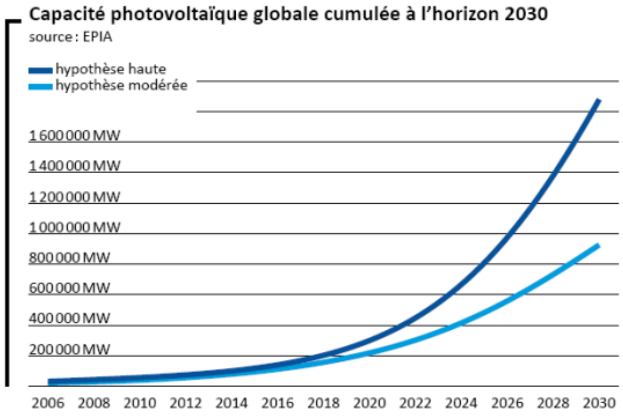


Figure I-1 : Capacité photovoltaïque globale cumulée à l'horizon 2030 [3].

II.4. Développement du photovoltaïque au Maroc

Avec 3 000 heures d'ensoleillement par an et une irradiation moyenne de plus de 5 KWh/m², le Maroc dispose d'un potentiel solaire considérable. Le Maroc aussi s'engage avec une grande

volonté sur la voie des énergies renouvelables afin d'apporter des solutions sérieuses et durables aux défis environnementaux et aux problématiques de préservation des ressources énergétiques d'origine fossile. Le pays entend exploiter massivement cette énergie propre et inépuisable dans les dix prochaines années. L'objectif affiché du Royaume est Attendu porter la part des renouvelables à 52 % du mix électrique et vise une capacité installée de 2500 MWc de solaire résidentiel en 2030.

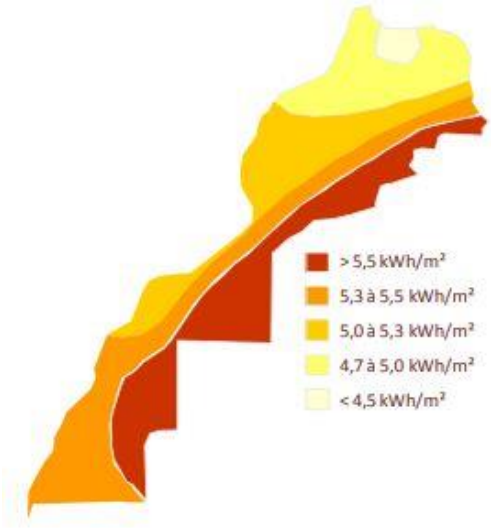


Figure I-2 : Carte d'irradiation solaire du Maroc [5].

III. Les différents types des cellules solaires photovoltaïques

III.1. Les cellules photovoltaïques inorganiques

III.1.1. Les cellules cristallines

Les cellules cristallines ne comprennent qu'une seule jonction p-n. La technique de fabrication de ces cellules, basée sur la production de "wafers" à partir d'un silicium très pur, reste très énergivore et coûteuse. On distingue deux types de cellules cristallines :

a. <u>Les cellules à base du silicium monocristallin :</u>

Cette technologie développée dans les années soixante couvre à l'heure actuelle, environ 60% de panneaux solaires commercialisés. Possédant un rendement de conversion avoisinant les 25% [6], les cellules monocristallines fabriquées industriellement sont les cellules ayant actuellement le rendement le plus élevé. Elles présentent un aspect parfaitement homogène de couleur gris sombre.

Le processus de fabrication consiste à fondre du Si à une température de 1500°c en ajoutant des dopants comme le gallium ou le bore pour obtenir des semi-conducteurs de type p et n respectivement. Le refroidissement suivant cette étape se fait très lentement afin d'obtenir un

monocristal de pureté maximale. Ces étapes peuvent être répétées plusieurs fois. Cette méthode de fabrication requiert des températures extrêmement élevées, plus de temps, et par conséquent, des coûts de production excessivement chers. Il en va de même pour le recyclage de ces panneaux qui nécessite de refondre le Si (Figure I-3).

b. Les cellules à base du silicium polycristallines

Le silicium polycristallin est produit par le refroidissement du silicium en fusion et effectué dans des creusets parallélépipédiques à fond plat. Par cette technique, des cristaux orientés de manière irrégulière se forment [7]. Cela donne l'aspect caractéristique de ces cellules bleutées présentant des motifs générés par les cristaux. La technologie silicium polycristallin est la plus présente sur le marché du photovoltaïque car elle allie à la fois des rendements de conversion élevés avec un coût de production faible par rapport à la filière silicium monocristallin (Figure I-3). En revanche sa fabrication est beaucoup plus simple.

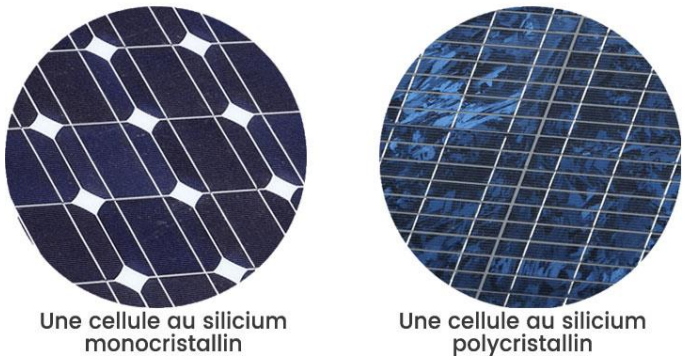


Figure I-3 : Une cellule photovoltaïque monocristalline et polycristallin.

c. Les cellules à base du silicium amorphe

Les cellules au silicium amorphe ont un faible rendement mais réagissent très bien même lors d'un faible ensoleillement comme l'intérieur d'une maison. Ces cellules sont apparues en 1976 [8]. Elles forment les premières cellules de la deuxième génération avec une épaisseur de 1 μm. Comme le silicium n'est pas cristallisé, les atomes à l'intérieur sont désordonnés et peuvent donc absorber plus de lumière.

III.1.2. Les cellules à base de CIS ou CIGS

Les cellules à base de type CIS (cuivre, indium, sélénium) ou CIGS (cuivre, indium, gallium et sélénium) représentent une nouvelle génération de cellules solaires sous forme de films minces [9]. Ce type de cellules présente un faible coût de fabrication. De plus, leur efficacité

de conversion énergétique est la plus élevée à ce jour pour des cellules photovoltaïques en couche mince [10,11].

III.1.3. Les cellules à base de tellurure de cadmium CdTe

L'avantage de cellules **CdTe** réside dans la forte absorption du tellure de cadmium, cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 17%. Ces cellules sont également basées sur la formation de jonction p-n mais par la mise en contact de deux matériaux différents, on parle alors d'hétérojonction. La couche n est un semi-conducteur de grande bande interdite, qui laisse passer la lumière. Les photons sont ensuite absorbés dans la couche de CdTe de type p, appelée absorbeur.

Les cellules PV inorganique est une technologie mature industriellement, fiable une fois installée et la longévité des installations est de plusieurs dizaines d'années. De plus, elle démontre les meilleurs rendements de conversion. Cependant, elles présentent l'inconvénient du coût élevé. Une rupture technologique dans le domaine de la fabrication des cellules PV serait un levier important pour réduire le coût de l'énergie photovoltaïque.

III.2. Les cellules photovoltaïques organiques

Une cellule photovoltaïque organique est constituée généralement d'une couche photosensible organique (composée du semi-conducteur organique), prise en sandwich entre deux électrodes, dont l'une d'elle doit être transparente afin de permettre le passage des photons dans la couche active. Ces dernières dépendent essentiellement de la composition de la couche active. La composition et la structure de la couche active seront détaillées dans les parties suivants (Figure I-4) [12].

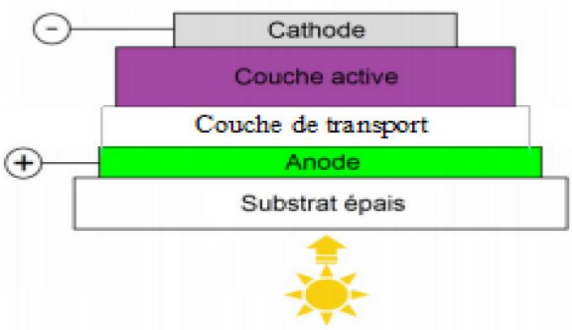


Figure 1-4 : Structure de la cellule photovoltaïque organique.

En fonction de l'architecture et la couche active, les cellules photovoltaïques organiques peuvent être classées comme suit :

III.2.1. Les cellules Schottky (Structure monocouche)

Ce type de cellule utilise un semi-conducteur de type p (ou n) pris en sandwich entre deux électrodes de métal. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe à l'interface entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur (Figure I-5). Les faibles performances obtenues avec la structure Schottky sont principalement dues à la faible mobilité des porteurs de charge ainsi qui à la forte interaction électron-trou des matériaux organiques qui limite la séparation des charges [13].

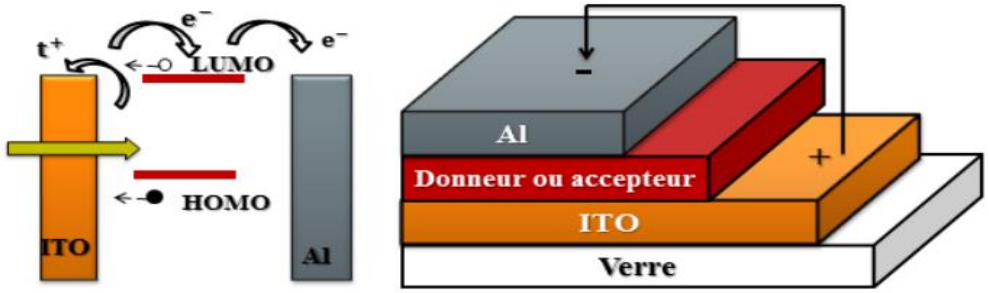


Figure I-5 : A droite : représentation des niveaux d'énergie ITO (In_2O_3:Sn)/matériau organique/Al et à gauche : Schéma de la structure d'une cellule de type Schottky.

III.2.2. Les cellules solaires organiques bicouches

La structure de cellules solaires organiques bicouches utilise deux matériaux semi-conducteurs organiques. L'un d'entre eux est un accepteur d'électrons tandis que l'autre est un donneur d'électrons avec des niveaux HOMO et LUMO adaptés au transport et au transfert de charges. En effet, ces deux couches organiques sont mises en contact entre deux électrodes présentant des contacts ohmiques à l'interface avec les matériaux organiques. La cathode est en contact avec l'accepteur d'électrons et l'anode avec le donneur d'électrons (Figure I-6). L'exciton sera dissocié par le champ électrique présent à l'interface entre les deux semi-conducteurs. On peut donc espérer doubler l'épaisseur de la couche active par rapport à une jonction Schottky, améliorant ainsi l'absorption des photons [14].

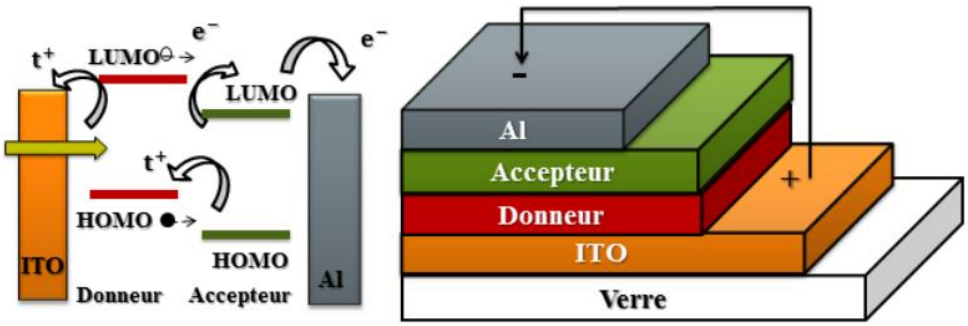


Figure I-6 : Schéma de bande d'une jonction PN (à gauche) et structure d'un dispositif type à jonction PN.

III.2.3. Les cellules solaires organiques hétérojonctions volumiques BHJ

La structure hétérojonction en volume consiste en une couche composite de donneur (D) et d'accepteur (A) déposée entre deux électrodes (Figure I-7). Le principal avantage de cette structure est que le mélange des deux matériaux (D et A) permet de multiplier les zones interfaciales entre eux et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons photogénérés loin de l'interface [15]. Pour la réalisation de nos travaux, c'est à cette structure que nous nous sommes particulièrement intéressés. Les chapitres III et IV suivants ont consacré à l'étude détaillée de ces cellules [16].

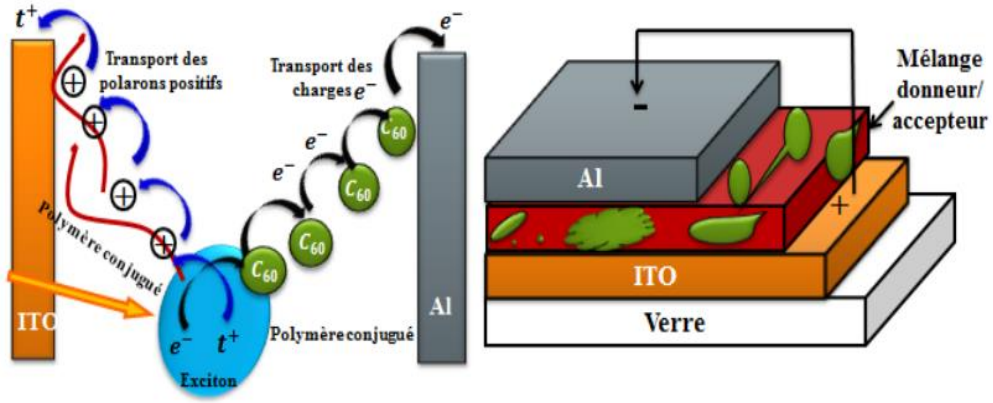


Figure I-7 : Structure d'une cellule hétérojonction (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à droite).

Le principe général de toutes les cellules photovoltaïques repose sur la conversion des photons en courant électrique. Pour les cellules solaires photovoltaïques organiques, la première étape est l'absorption des photons qui mène à la création des excitons. Il s'en suit une diffusion de ces derniers jusqu'à l'interface où a lieu leur dissociation en électrons et trous. Le transport de ces charges vers les électrodes est la dernière étape. La Figure I-8 présente les 4 étapes de la conversion photovoltaïque dans les matériaux organiques.

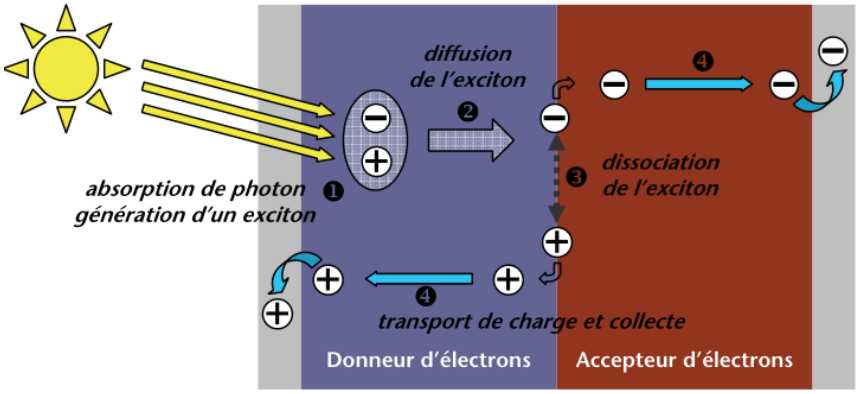


Figure I-8 : Les quatre étapes de la conversion photovoltaïque organique.

1- Absorption des photons - génération des excitons (exciton : une paire liée électron-trou)

2- Diffusion des excitons vers l'interface D/A

3- Dissociation des excitons à l'interface D/A

4- Transport et collecte des charges vers les électrodes

III.3. Les cellules photovoltaïques hybrides

III.3.1. Les cellules solaires sensibilisées par un colorant (*DSSC*)

Les cellules sensibilisées à colorant, également nommées DSSC (Dye Sensitized Solar Cell), fonctionnent selon le même principe que la photosynthèse. Dans la nature la chlorophylle des plantes qui est assimilée à un colorant capte les photons incidents du soleil et les transforment en énergie chimique. La Figure I-9 illustre le principe de fonctionnement de la photosynthèse.

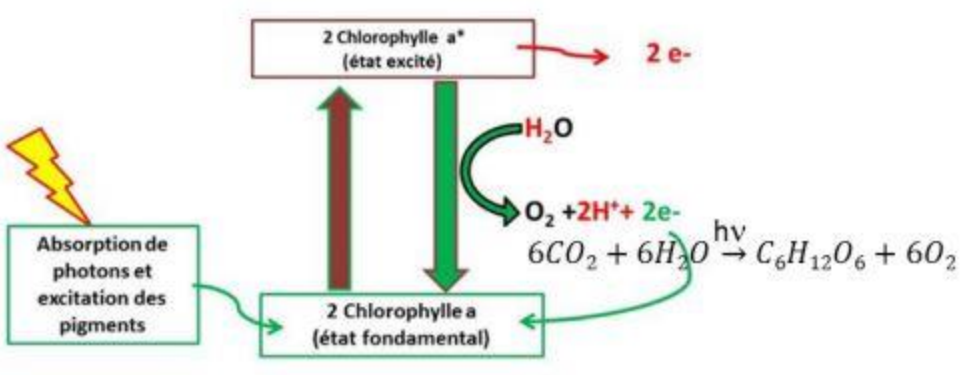


Figure I-9 : Schéma du principe de la photosynthèse

Par analogie dans les cellules DSSC, la conversion photovoltaïque a lieu par l'absorption de photons de la lumière du soleil par un colorant qui passe d'un état énergétique fondamental à

un état électroniquement excité, ce qui permet l'injection d'un électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane (TiO_2) [22].

Le principe et les différentes étapes de fonctionnement d'une cellule DSSC sont décrites sur la Figure I-10 ci-dessous :

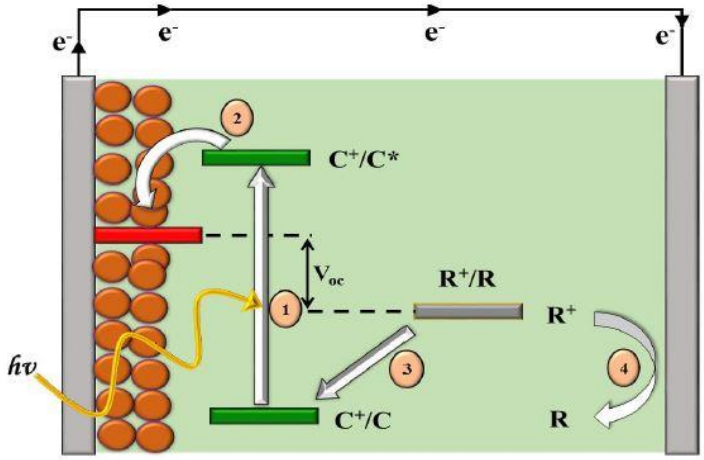


Figure I-10 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une cellule DSSC.

La conversion photovoltaïque débute par la photo-excitation du colorant suite à l'absorption de photons (hν), un électron passant de l'HOMO à la LUMO du colorant (processus 1 de la Figure I-10). Le colorant peut ensuite injecter des électrons depuis sa LUMO vers la bande de conduction du semi-conducteur, qui dans le cas présent est le TiO_2 (étape 2 sur la Figure I-9). Les électrons diffusent du TiO_2 vers l'anode qui est un verre conducteur transparent, tel l'oxyde d'étain dopé au fluor, FTO (étape 3). Parallèlement, le colorant qui a cédé un électron, se trouve dans un état photo-oxydé. Il peut être régénéré en transférant depuis son HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), un trou à l'HOMO du HTM (Hole-transport materials) (étape 4). Enfin, le HTM transporte les trous à l'électrode métallique, qui est un métal de niveau de Fermi adapté pour un transfert efficace (ici l'or). Comme pour les DSSC liquides, au cours de ces différents transferts de charges (électrons/trous), des phénomènes de recombinaisons peuvent avoir lieu, au sein de la cellule photovoltaïque. Cela correspond au passage d'électron depuis la bande de conduction du semi-conducteur à l'HOMO du colorant ou du HTM [23]. Ces phénomènes parasites sont responsables de la diminution des performances de la cellule et peuvent également être limités par le dépôt d'une couche dense sur le semi-conducteur.

Le principe de fonctionnement d'une cellule DSSC solide peut être résumé comme suit [24] :

- $S + h\nu \rightarrow S^*$: excitation du colorant,
- $S^* \rightarrow S^+ + e^-$: injection de l'électron dans le TiO_2 à l'anode,
- $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$: transport de l'électron par réduction du triodure à la cathode
- $2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$: régénération du colorant à l'anode.

III.3.2. Les cellules solaires à pérovskite CSP

Récemment, les cellules solaires hybrides organiques-inorganiques à pérovskite (CSP) ont révolutionné le domaine des technologies photovoltaïques. Les rendements de conversion de puissance (PCE) des CSP sont passés de 3 % à plus de 25 % en quelques années seulement, offrant de futurs dispositifs solaires commerciaux prometteurs à faible coût. Leurs excellentes propriétés incluent une bande interdite directe, un fort coefficient d'absorption, une longue durée de vie des porteurs et une mobilité élevée [25].

La formule générale admise d'une pérovskite est ABX_3 où A est un cation organique comme le méthylamonium ($CH_3NH_3^+$= MA), ou formamidinium) ($NH=CHNH_3^+$=FA), B est un cation divalent (Pb_2^+ ou Sn_2^+) et X un anion halogénure (I^-, Br^- ou Cl^-). En modifiant chacun des composants de la pérovskite, leur absorption, leurs propriétés optiques et électriques seraient ajustées. Les cellules solaires à pérovskites sont représentées par deux configurations : la configuration normale (structure p-i-n) et la configuration inversée (structure n-i-p) (Figure I-11). Le mécanisme de transport des porteurs de charge dans chaque structure est illustré sur la Figure I-11. Par exemple, les cellules solaires à pérovskites (CSP) en configuration normale se composent de FTO/compact-TiO_2/mésoporeux-TiO_2/pérovskite/HTM/Au tandis que la structure inversée des CSP contient ITO/PEDOT:PSS/HTM/pérovskite/PCBM/Al. Lorsque la lumière du soleil illumine la couche absorbante de la pérovskite, elle génère à la fois des électrons et des trous, simultanément. Les électrons seront injectés dans l'ETM (Electron-transport materials) et le trou sera transporté par l'HTM (Hole-transport materials), puis ils seront collectés par des électrodes de travail et des contre-électrodes, respectivement. Ces espèces porteuses de charges seront transportées vers un circuit externe et produiront un photocourant. Les nouveaux ETM et HTM sont étudiés pour améliorer les performances des dispositifs photovoltaïques [26].

D'autre part, l'ETM pourrait être remplacé par différents oxydes métalliques tels que ZnO, SnO_2, SiO_2, ZrO_2 ou des matières organiques telles que le [6,6]-phényl-C61-butanoate de

méthyle (PC61BM) et l'indène-C60-bisadduct (ICBA). À ce jour, l'ETM le plus couramment utilisé dans les CSP est le TiO_2 mésoporeux. Les performances des CSP pourraient être déterminées en fonction de nombreux facteurs tels que le rendement de conversion de puissance (PCE), la reproductibilité des dispositifs, le fonctionnement à long terme et la stabilité environnementale. La pérovskite $CH_3NH_3PbI_3$ possède des propriétés optiques et électriques intéressantes pour le photovoltaïque et qui ont activement été étudiées durant les vingt dernières années pour d'autres applications [27]. Les propriétés optoélectroniques font de ce matériau un excellent absorbeur. D'un autre côté, l'inconvénient majeur de ces cellules est leur manque de stabilité dans le temps ainsi que leur très grande sensibilité à l'eau et au dioxygène. Il est aussi important de noter que les matériaux pérovskites les plus en vogues pour le photovoltaïque contiennent des substances nocives pour l'environnement comme le plomb.

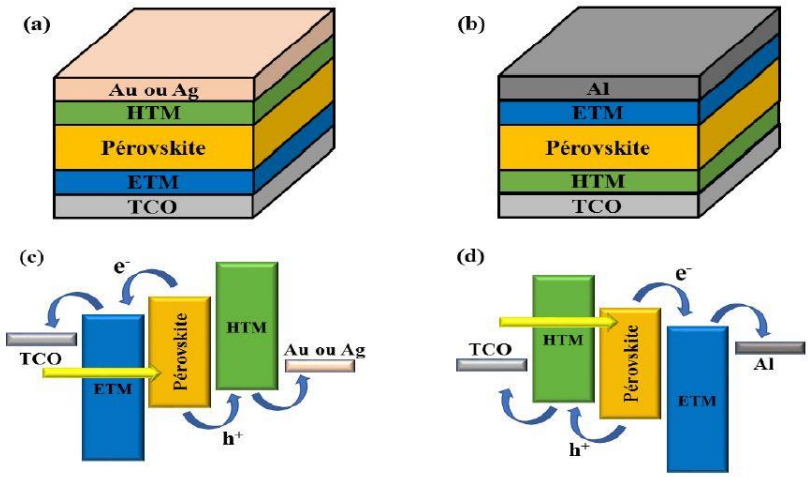


Figure I-11 : (a) Structure normale des CSP (p-i-n) entrante. (b) Structure inversée des CSP (n-i-p) face à la lumière entrante. (c) Mécanisme de fonctionnement en configuration normale et (d) Mécanisme de fonctionnement en configuration inversée.

IV. Paramètres des cellules photovoltaïques

Les cellules solaires sont caractérisées en représentant la courbe de la densité de courant en fonction de la tension appliquée sous illumination et dans l'obscurité (Figure I-12). Les performances d'une cellule solaire sont évaluées en mesurant quatre caractéristiques principales : la tension de circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (Jsc), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion (η) [28].

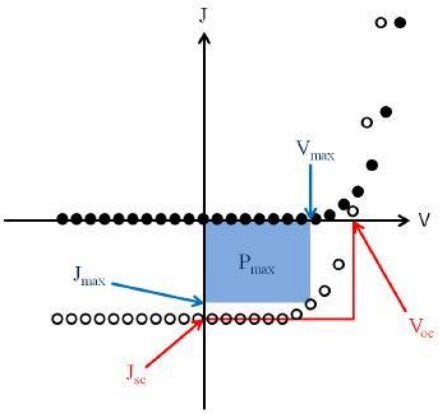


Figure I-12 : Courbes densité de courant-tension (J/V) dans l'obscurité et sous illumination et caractéristiques principales des cellules solaires.

IV.1. Tension en circuit ouvert V_{oc}

La tension de circuit ouvert V_{oc} correspond à la tension mesurée lorsque le courant généré par le dispositif est nul. Cette tension est proportionnelle à l'écart entre l'HOMO du composé donneur et la LUMO du composé accepteur. Elle est cependant influencée par la recombinaison des charges qui ne peut être totalement évitée et qui va donc provoquer une diminution de V_{oc} [30].

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

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.

IV.2. Densité de courant de court-circuit (J_{sc})

Le paramètre J_{sc} correspond à la densité de courant maximale générée par le dispositif sous illumination. Il est mesuré lorsque la tension appliquée aux bornes du dispositif est nulle. Sa valeur dépend du nombre de photons absorbés par le matériau et donc de l'épaisseur de la couche active ainsi que de son spectre d'absorption. La mobilité des porteurs de charge et l'efficacité de la séparation des charges à l'interface donneur/accepteur jouent aussi un rôle important sur la valeur du J_{sc}.

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

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.

IV.3. Facteur de forme (FF)

Le facteur de forme (FF) qui est le rapport entre la puissance électrique maximale fournie ($P_{max\ fourni}$) sur la puissance maximale théorique ($P_{max\ théorique}$). La puissance maximale théorique correspond au produit de la tension en circuit ouvert par le courant de court-circuit. La puissance électrique maximale délivrée par la cellule correspond à l'aire sous la courbe (Figure I-14). A cette puissance maximale est attribué un point la courbe de puissance maximum (P_{max}) auquel on associe les coordonnées J_{max} et V_{max} [29] :

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{SC}V_{OC}} = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{SC}V_{CO}} \quad \text{(I-3)}$$

Le FF dépend de la mobilité des porteurs et de la qualité des interfaces D-A et du matériau/électrode.

IV.4. Rendement photovoltaïque (η)

Le rendement de conversion est déterminé par le rapport de la puissance maximale délivrée par le dispositif sur la puissance lumineuse incidente P_{in} :

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

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert [31].

V. Conclusion

Le but de ce chapitre était de décrire, en partant du contexte scientifique, le principe de fonctionnement ainsi que les différents types de structures d'une cellule photovoltaïque organique. Dans la suite de ce travail, nous nous sommes intéressés à la conception de nouveaux matériaux susceptibles d'améliorer les caractéristiques des cellules solaires hybrides à colorant DSSC et des cellules à hétérojonction volumique BHJ.

Références

[1] A.E. Becquerel, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences 9, 561-567, (1839).
[2] W. Smith, J. Soc. Telegraph Eng. 2, 31- 33, (1873).
[3] EPIA, http://www.photovoltaique.info/IMG/pdf/2010155958_spv01develop pementmondejuin2012.pdf.
[4] Solar Power Europe, http://www.fipowerweb. com/Renewable-Energy.html.
[5] Fellah-trade, https://www.fellah-trade.com.
[6] Panasonic, http://News.panasonic.com. April 10, (2014).
[7] Trina Solar, http://ir.trinasolar.com/phoenix.zhtml?c=206405&p=irol NewsArticles&id=2002414, (2014).
[8] H. Sai, T. Matsui, T. Koida, K. Matsubara, M. Kondo, S. Sugiyama, H. Katayama, Y. Takeuchi, I. Yoshida, Applied Physics Letters 106, 213902, (2015).
[9] Z. El Jouad, PhD Thesis, Université d'Angers, (2016).
[10] A. Bouraiou, (2009).
[11] H. Ullah, B. Marí, and H. N. Cui, Appl. Mech. Mater. 448, 1497, (2014).
[12] H. Shirakawa, E. J.Louis, A. G. Mac Diarmid, C. K.Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 16, 578, (1977).
[13] P. Peumans, S. R. Forrest, Appl Phys Lett. 79, 126, (2001).
[14] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett, 48, 183, (1986).
[15] Y. Y. Liang, Y.Wu, D. Q.Feng, S.T.Tsai, H. J.Son, G. Li, L. P. Yu, J. Am. Chem. Soc. 131, 56, (2009).
[16] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horizchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, Adv. Mater. 17, 813, (2005).
[17] C. Kittel, Dunod Université, 335, (1994).
[18] C. Chin, C. Im, G. J. Chem. Phys., 124, 024907, (2006).
[19] M. McGehee, S. Scully, M. Summers, The American Institute of Chemical Engeneers, 12-17 (2006).
[20] J.J. Halls, J. Cornil, D.A. dos Santos, R. Sibey, D.H. Hwang, A.B. Holmes, J.L. Brèdas, R.H. Friend, Phys. Rev. B, 60, 5721, (1999).
[21] M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, L. Hirsch, P. Tardy, L. Vignau, H. Cramail et J.P. Parneix, Organic Electronics 8, 727, (2007).
[22] B.O'Regan, M. Grätzel, Nature 353, 737, (1991).
[23] Y-S.Yen, H-H.Chou,Y.-C.Chen, C.-Y.Hsu, J. T. Lin, J. Mater. Chem. 22, 8734, (2012).
[24] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, F. E. CurchodBasile, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U.Rothlisberger, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Nat Chem, 6, 242, (2014).
[25] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc., 131(2009) 6050
[26] E. Deleporte, J. Even, C. Katan, F. Odobel, Actualité Chimique, 397, 56, (2015).
[27] L. Etgar, MRS Bulletin, 40, 674, (2015).
[28] D. Gupta, S. Mukhopadhyay and K. S. Narayan, Solar Energy Materials & Solar Cells, 94, 1309 (2010).
[29] M.-S. Kim, B.-G. Kim and J. Kim, Applied Materials & Interfaces, 1, 1264 (2009).
[30] R. EL Mouhi, A. Slimi, A. Fitri, A.T. Benjelloun,S. El Khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Kurban, Physica B 636, 413850 (2022).
[31] A. Slimi, M. Hachi A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. Elkhattabi M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch, I. Zorkani, M. BouachrineA: Chemistry 398, 112572 (2020).

Chapitre II :

Méthodes de chimie quantique

I. Introduction :

Les méthodes de modélisation en chimie quantique sont devenues actuellement assez efficaces dans la résolution de divers problèmes en chimie. Parmi les avantages qu'elles présentent est l'étude préparatoire, moins couteuse, et dont le but est d'éviter le gaspillage ou l'utilisation d'une mauvaise direction, ce qui permet de planifier au mieux une étude expérimentale.

Etant une branche de la chimie théorique, la chimie quantique étudie les propriétés de systèmes moléculaires par l'application de la mécanique quantique sur ces derniers. Grâce à l'implémentation des méthodes quantiques dans des logiciels informatiques, on peut obtenir des résultats de calculs en un temps raisonnable.

L'objectif de ce chapitre est de présenter de façon succincte les différentes méthodes que nous avons utilisées ou que nous avons été amenés à adapter à nos besoins.

II. Equation de Schrödinger électronique et approximation de Born-Oppenheimer

II.1. Equation de Schrödinger

D'après le premier postulat de la mécanique quantique, un système physique est complètement défini à tout instant t par sa fonction d'onde Ψ (aussi appelée vecteur d'état), solution de l'équation de Schrödinger [1][2] :

$$\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi \qquad \text{(II-1)}$$

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.

On considère un système moléculaire à N noyaux et n électrons, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

$$H = \hat{T}_e + \hat{T}_N + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \qquad \text{(II-2)}$$

Avec :

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

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

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

$V_{eN} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{N}\frac{-Z_A \cdot e^2}{r_{iA}}$ Potentiel de répulsion entre électron - noyau

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

i est l'indice des électrons et A celui des noyaux. La condition i<j (ou A<B) est nécessaire pour ne pas compter deux fois les termes d'interaction en $1/r_{ij}$(ou en $1/R_{AB}$).

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 poly électroniques, d'où la nécessité de faire appel à l'approximation de base, dite approximation de Born-Oppenheimer.

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est apparue en 1927, avec les deux physiciens Born et Oppenheimer. En effet proposé un modèle pour résoudre l'équation (II-1), qui repose sur la séparation de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . La masse d'un électron étant près de deux mille fois moins importante que celle du proton, leurs mouvements relatifs peuvent être découplés. On se ramène ainsi à l'étude du comportement électronique dans le champ créé par des noyaux fixes. Ce découplage, appelé approximation de Born-Oppenheimer [3], consiste à négliger le terme d'énergie cinétique des noyaux et à considérer que le terme d'interaction noyau-noyau est constant :

$M_A \gg me$ $\qquad\qquad$ $\hat{T}_N \ll \hat{T}_e$

$$\sum_{A<B}^{N}\sum_{B}^{N}\frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} = Cte \qquad \text{(II-3)}$$

En négligeant le terme cinétique des noyaux devant celui des électrons, on obtient l'équation de Schrödinger électronique qui gère le seul mouvement des électrons :

$$(\hat{T}_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN})\psi = E\psi \tag{II-4}$$

Selon l'équation (II-3) : $V_{NN} = cte$

Donc :

$$(\hat{T}_e + V_{Ne} + V_{ee})\psi = (E - V_{NN})\psi \tag{II-5}$$

Ou encore

$$(\hat{T}_e + V_{Ne} + V_{ee})\psi = E_e\psi \tag{II-6}$$

E_e Désigne l'énergie électronique du système reliée à l'énergie totale E par :

$$E = E_e + \sum_{A}^{N} \sum_{<B}^{N} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \tag{II-7}$$

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

$$\widehat{H_e} = \sum_{i}^{n} -\frac{\hbar^2}{2m_e} + \sum_{i}^{n}\sum_{A}^{N} -\frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i}^{n} \sum_{<j}^{n} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{II-8}$$

Qui s'écrit encore :

$$\widehat{H_e} = \sum_{i}^{n} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i - \sum_{A}^{N} \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \right) + \sum_{i}^{n} \sum_{<j}^{n} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{II-9}$$

On peut utiliser le système des unités atomique ($m_e = 1, e = 1, \hbar = 1, a_0 = 1$) à des fins de simplifications :

$$\widehat{H_e} = \sum_{i}^{n} \left(-\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A}^{N} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) + \sum_{i}^{n} \sum_{<j}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \tag{II-10}$$

Alors l'hamiltonien électronique s'exprime en trois termes : l'énergie cinétique des électrons, l'attraction électrostatique des électrons par le champ des noyaux et dernièrement la répulsion électrostatique entre électrons.

L'hamiltonien $\widehat{H_e}$ 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 :

$$\hat{h}^c(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \qquad \text{(II-11)}$$

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

$$\left(\sum_i^n \hat{h}^c(i) + \frac{1}{2}\sum_i^n \sum_{\neq}^n \sum_j^n \frac{1}{r_{ij}}\right)\Psi = E_e\Psi \qquad \text{(II-12)}$$

II.3. Approximation monoélectronique

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

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

$$V_i^{\text{eff}} = \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}^n \frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{(II-13)}$$

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

$$\sum_i^n \left[\hat{h}^c(i) + V_i^{\text{eff}}\right]\Psi = E_e\Psi \qquad \text{(II-14)}$$

La résolution de l'équation monoélectronique peut se faire à condition que le potentiel effectif V_i^{eff} soit connu.

II.4. Approximation orbitalaire et déterminant de Slater

L'approximation orbitalaire consiste à représenter la fonction d'onde multiélectronique Ψ_{elec} du système comme le produit de fonctions d'onde monoélectroniques ϕ :

$$\Psi_{elec}(r_1, r_2, \ldots r_n) = \Psi_{elec}(1,2,\ldots,n) = \phi_1(1)\phi_2(2)\ldots\phi_n(n) \qquad \text{(II-15)}$$

Sachant que chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction de position de l'électron $\varphi_i$et d'une fonction de spin $\chi_i(\sigma_i)$:

$$\phi_i(i) = \varphi_i(r_i)\chi_i(\sigma_i) \qquad \text{(II-16)}$$

Etant des fermions (particules de spin demi-entier), les électrons sont régis par le principe d'exclusion de Pauli [4] stipulant que l'échange de deux particules fermioniques change le signe de la fonction d'onde du système. En combinant l'approximation orbitalaire et le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde ψ_{elec} est exprimée sous la forme d'un déterminant de Slater [5], antisymétrique par nature :

$$\psi_{elec} = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \qquad \text{(II-17)}$$

Où le facteur $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ permet de normer le déterminant Ψ_{elec}.

III. Méthodes de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock [6] est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à N fermions utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde est approchée.

La méthode Hartree-fock [7] basée sur la fonction d'onde ψ_{elec} sous forme d'un déterminat de Slater :

$$\psi_{elec} = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \qquad \text{(II-18)}$$

Dans la méthode Hartree-Fock, l'opérateur de Fock est un hamiltonien monoélectronique de type effectif :

$$\hat{F} = \hbar^c + \sum_j^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \qquad \text{(II-19)}$$

La répulsion d'un électron avec les n-1 autres électrons est modélisée par un potentiel effectif de la forme :

$$V^{eff} = \sum_j^n (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \qquad \text{(II-20)}$$

Comme une spinorbitale ϕ_i est un produit simple d'une fonction d'espace $\varphi_i$et d'une fonction de spin χ_i, on en déduit également une équation Hartree-Fock relative aux orbitales d'espace :

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \qquad \text{(II-21)}$$

L'énergie E_{HF} est toujours une valeur approchée de l'énergie exacte. La différence entre l'énergie exacte et l'énergie H-F est l'énergie de corrélation :

$$\mathrm{E_{corr}} = \mathrm{E_{exact}} - \mathrm{E_{HF}} \qquad \text{(II-22)}$$

Ces interactions électroniques, qui ne sont pas négligeables, ont été prises en compte pour améliorer les résultats et ont donné naissance aux méthodes dites post-Hartree-fock (post H-F).

IV. La méthode post H-F

Pour le traitement de la corrélation électronique, on dispose de méthodes de chimie quantique post Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les méthode Post-Hartree-Fock corrigent l'absence partielle de corrélation dans la fonction d'onde comme la méthode d'interaction de configuration (CI) [8,9], de perturbation Moller-Plesset (MP) [10] et de Coupled-Cluster (CC) [11]. 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 .

V. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas, Fermi (1927) et Dirac (1928) selon modèle d'un gaz uniforme d'électrons non interagissant.

La densité électronique notée ρ, est une fonction positive qui dépend de trois variables seulement, les coordonnées d'espace. Cette quantité, intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini.

$$\int \rho(\mathrm{r})\mathrm{dr} = \mathrm{n_e} \qquad \text{(II-23)}$$

$\rho(\mathrm{r})\mathrm{dr}$ Représente, par définition, la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume défini par r. Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ces propriétés contrairement à la fonction d'onde.

V.1. Fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [12]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [13], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie E[$\rho(r)$] associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [14] qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

La DFT repose sur l'utilisation de la densité électronique ρ dans l'hmiltonien au lieu de la fonction d'onde.

L'énergie totale d'un système physique se compose des termes suivants :

$$E_T(\rho) = T(\rho) + E_{Ne}(\rho) + J(\rho) + E_X(\rho) \qquad \text{(II-24)}$$

T(ρ) : Fonctionnelle d'énergie cinétique.

$E_{Ne}(\rho)$: Fonctionnelle d'attraction électron-noyau.

J(ρ) : Fonctionnelle de coulomb.

E_X (ρ) : Fonctionnelle d'échange.

V.2. Théorème de Hohenberg et Kohn

Dans un système électronique, le nombre d'électrons par unité de volume, dans un état donné, est appelé la densité électronique pour cet état. Cette quantité est désignée par ρ(r) et sa formule, en termes de ψ , pour l'électron 1, est :

$$\rho(r_1) = \int \dots \int |\psi(r_1, r_2 \dots r_n|^2 \, dr_2 dr_3 \dots dr_N \qquad \text{(II-25)}$$

La densité électronique possède la propriété suivante :

$$\int \rho(r_1)dr_1 = N \tag{II-26}$$

- ***Théorème 1 :***

Hohenberg et Kohn [17] ont prouvé que l'énergie électronique de l'état fondamental E_0, et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont uniquement déterminées par la connaissance de la densité électronique ρ (r) en chaque point r du volume moléculaire.

En pratique, on utilise la fonctionnelle $E(\rho)$ écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction entre eux et la contribution Coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + \int \rho(r)v(r)dr + E_{XC}[\rho] \tag{II-27}$$

Où v(r) est le potentiel externe contenant les interactions avec les noyaux. La quantité $E_{XC}[\rho]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation » et elle contient les effets d'échange et de corrélation, mais aussi les contributions cinétiques et Coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] - T_0 - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' \tag{II-28}$$

- ***Théorème 2 :***

La fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ est minimale pour la densité électronique. Donc on peut appliquer le principe variationnel.

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = 0 \text{ avec } \int \rho d^3r = N \tag{II-29}$$

L'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de la fonctionnelle de la densité.

$$E_0 = \min \; E[\rho(r)] \tag{II-30}$$

Trouver $\rho(r)$de façon à ce que E soit minimale revient à un problème d'optimisation avec contrainte.

Le calcul de la dérivée, de la fonctionnelle $E\ [\rho]$, donne l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + V(r) + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} = \mu \tag{II-31}$$

V.3. Méthodologie de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont élaboré une méthode qui consiste à mettre en parallèle l'équation (II-31) avec l'équation régissant un système d'électrons sans interaction dans un potentiel externe $V_{eff}(r)$:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta \rho} + V_{eff}(r) = \mu \qquad \text{(II-32)}$$

Avec le potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{xc}(r) \qquad \text{(II-33)}$$

Où V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$ par rapport à $\rho(r)$.

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations de type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)]\psi_i = \varepsilon_i \psi_i \qquad \text{(II-34)}$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_S |\psi_i(r, s)|^2 \qquad \text{(II-35)}$$

En pratique, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $V_{eff}(r)$. En injectant $V_{eff}(r)$ dans l'expression (II-34) on obtient une nouvelle densité électronique (II-35). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général $V_{eff}(r)$. Les théories quantiques Hartree-Fock et Kohn-Sham conduisent toutes les deux à un système d'équations mono-électroniques à résoudre, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, d'une partie de la corrélation électronique (contrairement à la méthode Hartree-Fock).

V.4. Différents types de fonctionnelles d'échange corrélation

V.4.1. Approximation de la densité locale LDA

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante : (II-36)

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(\rho)dr$$

ε_{xc} : étant l'énergie d'échange-corrélation par électron. Cette quantité est exprimée comme la somme des deux contributions.

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{(II-37)}$$

Avec :

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \left(\rho(r)\right)^{1/3} \quad \text{(II-38)}$$

$$E_X^{LDA} = \int \rho\varepsilon_X dr = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad \text{(II-39)}$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger, de J. P. Perdew et Y. Wang [18] et de S. H. Vosko et collaborateurs. Dans cette dernière, la paramétrisation qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, de l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons [19] issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [20]. Dans la pratique, l'approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et aussi, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5%). Depuis 1985, d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient.

V.4.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Dans cette génération de fonctionnelles, il n'est plus question de tenir compte seulement de la densité électronique $\rho(r)$ en un point particulier de l'espace mais également de son gradient $\nabla\rho(r)$.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int [\rho_\alpha, \rho_\beta] \varepsilon_{XC}[(\rho_\alpha, \nabla\rho_\alpha), (\rho_\beta, \nabla\rho_\beta)]dr \qquad \text{(II-40)}$$

L'approximation du gradient généralisé (GGA) inclut les fonctionnelles d'échange GGA et les fonctionnelles de corrélation GGA.

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \qquad \text{(II-41)}$$

Diverses fonctionnelles d'échange $E_X(\rho)$ et de corrélation $E_C(\rho)$ ont été proposées dans la littérature en satisfaisant le maximum de critères de « bonnes fonctionnelles » [21]. Parmi les plus populaires, on cite :

Les fonctionnelles d'échange :

- De Perdew et Wang, proposée en 1986 et notée PW86 [18],
- De Perdew et Wang, proposée en 1991 et notée PW91 [22],
- De Becke, proposée en 1988 et notée B [23].

Les fonctionnelles de corrélation :

- De Perdew, proposée en 1986 et notée P86 [24],
- De Lee-Yang-Parr, proposée en 1988 et notée LYP [25],
- De Perdew et Wang, proposé en 1991 et notée PW91 [26].

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

Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de développer des nouveaux fonctionnels abinitio sans paramètres, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [27], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) est une méthode basée sur la densité pour calculer les états excités. Bien que la TD-DFT soit une théorie exacte introduite par Runge et Gross [28] en 1984. Selon leurs théorèmes, lorsqu'un système multiélectronique est soumis à un potentiel dépendant du temps, toutes les observables sont déterminées à partir de la seule densité électronique dépendante du temps et de sa valeur à un instant.

En particulier, lorsqu'un système est dans son état fondamental, caractérisé par sa fonction d'onde Ψ_0, avant un instant t_0 et qu'à partir de ce moment, le potentiel dépendant du temps est appliqué, alors toutes les observables sont des fonctionnelles de la densité seule à t_0.

La TD-DFT est une théorie appliquée en physique et chimie pour étudier les propriétés et la dynamique des systèmes à plusieurs corps dans la présence des potentiels dépendant du temps, tels que les champs électriques ou magnétiques. Les calculs basés sur la méthode TD-DFT permettent d'avoir accès aux spectres UV-Visibles et à différents paramètres optiques (la longueur d'onde maximale λ_{max}, une valeur approximation du gap entre les orbitales HOMO et LUMO (Egap)).

VII. La fonctionnelle de la densité de liaison forte DFTB

Dans les parties précédentes, nous avons présenté brièvement les bases formelles de la DFT et de la TD-DFT pour traiter le problème à N électrons en interaction. Ces méthodes, nous l'avons vu, simplifient considérablement la complexité posée par la résolution de l'équation de Schrödinger en adoptant la densité électronique ρ comme variable de base. Néanmoins, la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham, nécessaire à l'obtention de cette densité requiert d'importantes ressources numériques.

La méthode de DFTB permet un gain considérable en temps de calcul par la simplicité de son formalisme et des paramètres utilisés. Elle est adaptée pour la description de grands systèmes d'atomes auquel la DFT est limitée [28-33]. Elle permet d'avoir accès à des échelles de temps plus longues. Les systèmes qui sont limités pour l'optimisation de DFT peuvent être utilisés pour des études approfondies sur les propriétés dynamiques avec la DFTB [34]. Elle permet d'éclaircir aisément les tendances de déformations structurales [35]. Elle peut également être utilisée pour la présélection de systèmes de calculs ultérieurs de DFT. Parce

que son formalisme est semblable à celle de la DFT, les tests simples et rapides en DFTB peuvent être facilement exportés et prolongés dans la DFT. Avec des paramètres correctement mis en place, les efforts de calcul peuvent être réduits considérablement tout en conservant une précision raisonnable. Dans notre cas, les structures publiées montrent que les résultats obtenus par la DFTB sont déjà qualitativement en accorde avec les résultats de la DFT [36,37].

VII.1. Fonctionelle de Harris - Principe de stationnarité de la DFTB

En DFTB, l'énergie totale d'un système atomique correspond à l'énergie de la distribution électronique et un terme de répulsion entre ions.

$$E_{tot} = E_{KS}[\rho(r)] + E_N(\{R_a\}) \tag{II-42}$$

Avec

$$E_N(\{R_\alpha\}) = \frac{1}{2}\sum_{a,b\neq a}^{M} \frac{Z_a Z_b}{|R_a - R_b|} \tag{II-43}$$

Le terme E_{KS} renvoie à la fonctionnelle d'énergie du système Kohn-Sham associé au système. Elle est évaluée pour une densité ρ auto-cohérente. Cette dernière s'obtient par résolution itérative des équations (II-34). Durant le processus, à l'itération i, le potentiel V_{eff} (r) se calcule à l'aide de la densité obtenue à l'étape précédente ρ_{i-1}. Pour s'en convaincre, on rappelle que la fonctionnelle d'énergie E_{KS} s'écrit :

$$E_{KS} = T_0[\rho(r)] + \int \upsilon_{ext}(r)d^3(r) + \frac{1}{2}\int \upsilon_H[\rho](r)\rho(r)d^3r + E_{xc}[\rho]$$
$$E_{KS} = T_0[\rho(r)] + \nu[\rho(r)] \tag{II-44}$$

Où l'on a introduit la fonctionnelle des potentiels ν. L'expression du potentiel effectif du système Kohn-Sham s'obtient, nous l'avons vu, par dérivation fonctionnelle des termes de potentiel de E_{KS}. On obtient :

$$\upsilon_{eff}[\rho](r) = \upsilon_{ext} + \upsilon_H[\rho] + \upsilon_{xc}[\rho] \tag{II-45}$$

Nous pouvons exprimer la fonctionnelle E_{KS} à l'aide des énergies des orbitales ε_i. Pour ce faire, prenons comme point de départ les équations de Kohn-Sham stationnaires :

$$\left[-\frac{\Delta}{2} + \upsilon_{eff}[\rho](r)\right]\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i \tag{II-46}$$

En multipliant à gauche par $\phi_i^*(r)$ puis en intégrant on a :

$$\sum_{i=1}^{\infty} \phi_i^*(r) \left[-\frac{\Delta}{2} + \upsilon_{ext}(r) + \upsilon_H[\rho](r) + \upsilon_{xc}[\rho](r) \right] \phi_i(r) d^3r = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \varepsilon_i \qquad \text{(II-47)}$$

En appliquant la définition II-35, on constate que le terme de gauche est une fonctionnelle de la densité très semblable à $E_{KS}[\rho]$. En comparant leurs expressions respectives on obtient que :

$$E_{KS}[\rho] = \sum_{i=1}^{n} n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \upsilon_H(r)\rho(r) + E_{xc}[\rho] + E_{xc}[\rho] - \int \upsilon_{xc}(r)\rho(r) d^3r \qquad \text{(II-48)}$$

Termes de double comptage

Supposons maintenant que nous évaluions le potentiel effectif $\upsilon_{\text{eff}}[\rho]$ pour une densité d'entrée ρ_{in}. La résolution des équations de Kohn-Sham stationnaires permet d'obtenir les orbitales ϕ_i^{out} ainsi que leurs valeurs propres ε_i à partir desquelles on peut construire la densité de sortie ρ_{out} par l'équation :

$$\rho_{out}(r) = \sum_i^{\infty} n_i |\phi_i^{out}(r)|^2 \qquad \text{(II-49)}$$

Pour évaluer la fonctionnelle d'énergie (II-48) pour la densité ρ_{out}, il faut utiliser le potentiel construit à l'aide de la densité ρ_{in}. Ainsi $E_{KS}[\rho_{out}]$ s'écrit :

$$E_{KS}[\rho_{out}] = \sum_{i=1}^{n} n_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \upsilon_H[\rho_{in}](r)\rho_{out}(r) + E_{xc}[\rho_{out}] - \int \upsilon_{xc}[\rho_{in}](r)\rho_{out}(r) d^3r \qquad \text{(II-50)}$$

Cette propriété traduit le fait que E_{KS} est une fonctionnelle d'énergie auto-cohérente. Il est possible de reformuler le problème Kohn-Sham à l'aide d'une fonctionnelle d'énergie « non-auto-cohérente » qui s'évalue à l'aide de la densité d'entrée seule. Un article de Harris [38] présente une fonctionnelle $\mathcal{E}[\rho_{in}]$ qui satisfait cette propriété. La fonctionnelle de Harris s'écrit à l'aide des valeurs propres ε_i de l'équation de Kohn-Sham. Elle ne dépend que de la densité ρ_{in}. Elle est définie par :

$$\varepsilon[\rho_{in}] = \sum_{i=1}^{n} n_i \varepsilon_i - \int \upsilon_H[\rho_{in}]\rho_{in} d^3r + E_{xc}[\rho_{in}] - \int \upsilon_{xc}[\rho_{in}](r)\rho_{in} d^3r \qquad \text{(II-51)}$$

Il est important de noter que cette fonctionnelle n'est pas variationnelle au sens premier du terme, c'est à dire que $\mathcal{E}[\rho]$ n'est pas extrémale à la densité dans l'état fondamental $\rho_0(r)$ du système. Elle est plutôt stationnaire. Lorsque $\mathcal{E}$ est évaluée en ρ_0 on a :

$$\left.\frac{\delta \mathcal{E}}{\partial \rho(r)}\right|_{\rho = \rho_0(r)} = 0 \qquad \text{(II-52)}$$

Mais au voisinage de ρ_0, le signe des variations de $\mathcal{E}$ au second ordre n'est pas connu à priori (contrairement au cas de la fonctionnelle d'énergie Kohn-Sham où il est positif). Foulkes and Haydock [39] ont par la suite étudié ces variations plus en détail. Ils parvinrent à exprimer $E_{KS}[\rho_{out}]$ à l'aide d'un développement de Taylor de $\mathcal{E}$ autour de ρ_{in} à l'ordre 2 en $\Delta\rho \equiv \rho_{in} - \rho_{out}$:

$$E_{KS}[\rho_{out}] = \mathcal{E}[\rho_{in}] + \mathcal{E}^{(2)}[\rho_{in}, \Delta\rho] \qquad \text{(II-53)}$$

$$E_{KS}[\rho_{out}] = \mathcal{E}[\rho_{in}] + \frac{1}{2}\iint \left.\frac{\delta^2 \mathcal{E}}{\delta\rho(r)^2}\right|_{\rho(r) = \rho_{in}} \Delta\rho(r)\Delta\rho(r')d^3r d^3r'$$

L'expression de l'intégrande du terme d'ordre deux se déduit de la définition de ν, en effet :

$$\frac{\delta^2 \mathcal{E}[\rho]}{\delta\rho^2(r)} = \frac{\delta^2 \nu[\rho]}{\delta\rho^2(r)} = \frac{1}{|r - r'|} + \frac{\delta \upsilon_{xc}[\rho](r)}{\delta\rho(r)} \qquad \text{(II-54)}$$

L'évaluation de la fonctionnelle de Harris est à la base de la méthode DFTB. Dans sa version non-auto-cohérente (non-self-consistent DFTB ou DFTB), on commence par faire un choix éclairé de la densité d'entrée qui permet d'obtenir une expression approchée de l'énergie électronique, ainsi que l'énergie totale. La résolution des équations Kohn-Sham permet d'obtenir une densité de sortie améliorant un peu sa précision.

Dans sa version auto-cohérente (en fait : auto-cohérente en charge - en anglais self-consistent-charge ou SCC), on tient compte de la correction au second ordre $\mathcal{E}^2[\rho_{in}, \Delta\rho]$ en améliorant itérativement les déviations de charge $\Delta\rho$.

Réecrire le problème Kohn-Sham de manière non-auto-cohérente constitue déjà un gain d'efficacité pour la méthode. Cela permet, nous l'avons vu, de s'épargner de potentiellement nombreuses itérations pour résoudre les équations (2.3). Cependant, la méthode ne sera précise que si la qualité de la densité d'entrée est suffisante. Il est donc nécessaire d'avoir de bons a priori sur le système à l'étude.

VIII. Les Bases d'orbitales atomiques

Dans la méthode Hartree-Fock-Roothaan, les orbitales atomiques d'un atome sont représentées par des fonctions analytiques, appelées fonctions atomiques.

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

$$\varphi = \sum_{p} C_p \chi_p \qquad \text{II-55}$$

Deux types de fonctions atomiques sont couramment utilisés :

- Fonction de types Slater (STO) :

$$\chi_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) = N r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{\ell m}(\theta,\varphi) \qquad \text{II-56}$$

- Fonction de type gaussien (GTO) :

$$g_{n,\ell,m}(r,\theta,\varphi) = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} Y_{\ell m}(\theta,\varphi) \qquad \text{II-57}$$

(n,ℓ,m) :nombres quantiques de l'OA ;

(r,θ, φ) :coordonnées sphériques ;

(x,y,z) :coordonnées cartésiennes ;

Leur dépendance en r^2 les orbitales de type gaussienne représentent moins bien (par rapport au STO) le comportement des électrons lorsqu'ils sont très proches du noyau ainsi que lorsqu'ils en sont très éloignés. Ainsi, pour obtenir une qualité équivalente à une STO, il est nécessaire de combiner plusieurs GTO.

Les orbitales de type GTO sont employées de manière préférentielle par rapport aux orbitales de type Slater car elles facilitent grandement le calcul des intégrales électroniques dans les méthodes ab initio.

On distingue deux types de bases, base minimale (dite simple-zêta) et bases étendues (dites double-zêta, triple-zêta, …).

VIII.1. Base minimale ou simple-zêta

STO-nG : Chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction contractée, c'est-à-dire un seul groupe de gaussiennes par orbitale atomique.

Cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r\to\infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r\to0$), 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.

VIII.2. Base double-zêta

Chaque orbitale atomique de valence est décrite par deux groupes de fonctions gaussiennes, tandis que les orbitales de cœur sont représentées par un seul groupe.

- **n-ijG** pour les bases DZ (pour la valence).

VIII.3. Base triple-zêta

Chaque orbitale atomique de valence est décrite par trois groupes de fonctions gaussiennes et celle du cœur par un seul groupe.

- **n-ijkG** pour les bases TZ (pour la valence).

Où n est le nombre de primitives pour les orbitales internes et i, j, k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence

Les bases dans lesquelles les orbitales de cœur sont type minimal et les orbitales de valence sont dédoublées ou triplées sont communément appelées Bases « split-valence ».

Généralement, les primitives à petits exposants dans la région de valence (diffuses) sont laissées libres, c'est-à-dire non contractées.

VIII.4. Fonctions de polarisation

Afin de bien décrire les structures géométriques des molécules, les fonctions de polarisation ont comme but de corriger les erreurs se trouvant dans les propriétés s'y attachant (moment dipolaire, spectre de vibration, angle de valence, …) en procédant par diriger les orbitales des atomes dans des bonnes directions de liaison en ajoutant un nombre quantique orbital (l+1) plus élevé que celui de l'orbitale de valence le plus externe.

Deux types de polarisation sont possibles :

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

- **6-31G**** : Base 6-31G augmentée de deux fonctions de polarisations : l'une de type d (ou f) sur les atomes lourds (premier *) et l'autre de type p sur les atomes H ou He (second*).

VIII.5. Fonctions diffuses

Ayant pour but de mieux décrire les parties d'espace permettant d'étudier les liaisons faibles, hydrogènes et van der Waals (interaction à longue portée) ; les espèces anioniques et les états excités (densité de charge étendue) ; et les propriétés liées aux charges (comme le moment dipolaire et la polarisabilité) ; les fonctions diffuses sont des fonctions avec un nombre quantique principal (n+1) plus élevé que celui de la couche de valence (n).

On peut trouver deux types de base diffuses :

- **6-31+G*** : Base 6-31G* augmentée des fonctions diffuses de type s et p sur les atomes lourds (Z>2) ;

- **6-31++G**** : Base 6-31G** augmentée des fonctions diffuses de type s et p sur les atomes lourds (premier +) et sur les H (second +).

IX. Conclusion

Sur ce chapitre nous avons présenté des méthodologies quantiques utilisées dans ce travail. La première partie nous avons présenté les équations utilisées et les différentes approximations pour leur résolution. Parmi ces méthodes, nous avons insisté sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec une attention particulière sur l'interprétation de ses fondements. Nous avons montré que la difficulté essentielle provient de la formulation de la fonctionnelle d'échange corrélation qui a engendré plusieurs types d'approximations dont l'évolution a été jugé utile d'être présentée ici. Ceci est l'objet des prochains chapitres, reportant l'étude des propriétés électroniques et optiques de plusieurs séries de molécules par le biais des méthodes DFT et TD-DFT à l'aide du logiciel Gaussian 09 [40], afin de déterminer les meilleurs matériaux candidats pour l'utilisation en photovoltaïque.

Références

[1] E. Schrödinger, Ann. d. Physik, 79, 361 (1925).
[2] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
[3] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Physik. 84, 457 (1927).
[4] W. Pauli, Zeitschrift für Physik 31, 765-783 (1925).
[5] J. C. Slater, Phys. Rev. 29, 1293 (1929).
[6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 34, 89 (1928).
[7] V. Fock, Z. Physik 61, 126 (1930).
[8] W. Kutzelnigg, J. Mol. Struct. 181, 33 (1988).
[9] A. D. Mc Lean and G. S. Chandler, J. Chem. Phys. 72, 5639 (1980).
[10] C. Møller and M. S. Plesset, Phys. Rev. 46, 618 (1934).
[11] E. Fermi, Zeitschrift für Physik 48, 73-79 (1928).
[12] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 452 (1927).
[13] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. A, 136, 864 (1964).
[14] W. Kohn, Sham, L. Phys. Rev. A, 140,11333 (1965).
[15] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927).
[16] E. Fermi, Rend. Accad. Lince 6, 602 (1927).
[17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
[18] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
[19] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376 (1930).
[20] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
[21] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 38, 7406 (1986).
[22] P. Ziesche and H. Eschrig, Academic Veralg, Berlin (1991).
[23] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
[24] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822.
[25] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
[26] A.D. Becke, J.Chem. Phys. 98, 1372(1993).
[27] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
[28] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52, 997 (1984).
[29] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert. Physical Review B 58, 7260 (1998).
[30] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S. Suhai, and R. Scholz. chemistry and biology, Physica Status Solidi (b) 217, 41 (2000).
[31] M. Elstner, T. Frauenheim, E. Kaxiras, G. Seifert, and S. Suhai, Physica Status Solidi (b) 217, 357 (2000).
[32] C. Koehler, G. Seifert, U. Gerstmann, M. Elstner, H. Overhof, and T. Frauenheim, Physical Chemistry Chemical Physics 3, 5109 (2001).
[33] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Kohler, M. Armkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. di Carlo, and S. Suhai, Journal of Physics: Condensed Matter 14, 3015 (2002).
[34] M. Gaus, Q. Cui, and M. Elstner, Journal of Chemical Theory and Computation 7, 931 (2011).
[35] P. Koskinen, H. Häkkinen, B. Huber, B. von Issendorff, M. Moseler, Phys. Rev. Lett. 98, 015701 (2007).
[36] K.A. Jackson, M. Horoi, I. Chaudhuri, T. Frauenheim, A.A. Shvartsburg, Phys. Rev. Lett. 93, 013401 (2004).
[37] R. EL Mouhi, A. Slimi, A. Fitri, A.T. Benjelloun,S. El Khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Kurban, Physica B 636, 413850 (2022).
[38] J. Harris, Phys. Rev. B, 31, 1770–1779 (1985).
[39] W. M. C. Foulkes, R. Haydock, Phys. Rev. B, 39, 12520–12536 (1989).
[40] M.J.Frisch et al. Gaussian 09, Revision A02, Gaussian Inc, Wallingford CT, (2009).

Chapitre III :

Etude DFT et TD-DFT de nouvelles molécules organiques à base de thiéno[2,3-b] indole pour application aux cellules solaires organique à hétérojonction en volume (BHJ)

I. Introduction

Les cellules solaires sont désormais considérées comme la meilleure source d'énergie renouvelable avec un rendement énergétique élevé et un comportement respectueux de l'environnement [1,2]. Une efficacité de conversion de puissance élevée (PCE) et divers avantages par rapport aux cellules solaires conventionnelles ont stimulé l'intérêt de la recherche pour les cellules solaires organiques à hétérojonction (BHJ) [3]. Récemment, de petites molécules avec différentes parties telles que des groupements donneuses et accepteuses ont été utilisées efficacement dans les BHJ. Ces petites molécules ont considérablement amélioré les performances et les capacités de collecte de lumière avec une faible perte de tension des cellules solaires organiques modernes [4,5].

Généralement, les cellules solaires BHJ organiques sont constituées d'un mélange du matériau accepteur d'électrons tel que l'ester méthylique d'acide (6,6)-phényl-C61-butyrique (PCBM) ou ses dérivés [7-10] et un donneur d'électrons (matériau organique) dans le but de collecter la lumière du soleil. Le choix du donneur d'électrons est l'un des principaux facteurs influençant les performances photovoltaïques. En principe, les stratégies qui peuvent être utilisées pour améliorer l'efficacité des cellules solaires BHJ comprennent l'abaissement de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) du matériau organique et la réduction de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO), ce qui augmente la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et l'efficacité de conversion de puissance (ECP) [11]. Pour faciliter le transfert de charge intramoléculaire (ICT) lors de l'excitation, les donneurs d'électrons de structure D–π–A sont les plus largement utilisés, où D et A sont le donneur et l'accepteur, et π-espaceur est un système conjugué entre D et A. Des recherches approfondies ont été réalisées pour concevoir et synthétiser des systèmes D–π–A plus efficaces. Comparer à des donneurs largement utilisés tels que le thiéno[3,2-b][1]benzothiophène [12], le carbazole [13], la triphénylamine [14–19] et l'indoline [20–26], le thiéno[2,3-b]indole est rarement adopté comme donneur. Récemment, Irgashev et al. [27,28] ont synthétisé six nouveaux colorants organiques (IK1–IK6) à base d'indole utilisés dans les cellules solaires à colorant (DSSC) avec différents espaceurs π et groupes N-alkyle. Le rendement de conversion de puissance (PCE) des composés synthétisés a atteint 6,3%. Motivés par ces valeurs, nous avons étudié dans ce travail les performances de huit nouveaux composés à base d'indole conçus pour être utilisés comme fragments donneurs pour les systèmes BHJ. Les molécules conçues ont le thiéno[2,3-b]indole comme donneur et le malononitrile (MMN) comme accepteur, tandis que l'espaceur π est composé de thiophène et de phényle ou de leurs dérivés.

Dans ce travail, une analyse théorique de la géométrie et des propriétés électroniques des composés conçus à base de l'indole 3-(5-(8-ethyl-8H-thieno[2,3-b]indole- 2-yl)thiophen-2-l'acide yl)-2-cyanoacrylique synthétisé par Irgashev et al. [28,29] a été réalisé. Le but de ce travail est d'évaluer si ces molécules pourraient être utilisées comme donneurs dans les cellules BHJ avec un accepteur de méthylène malononitrile (MMN) à la place de l'acide cyanoacrylique (AC). Dans cette étude, nous avons utilisé la théorie fonctionnelle de la densité au niveau B3LYP/6-31G(d,p) pour déterminer les géométries optimisées, les propriétés électroniques, les propriétés photovoltaïques et les paramètres chimiques quantiques, et le TD-DFT pour déterminer les propriétés optiques. Les composés nouvellement conçus (P1-CN, P2-CN, P3-CN, P4-CN, P5-CN, P6-CN, P7-CN et P8-CN) sont illustrés à la Figure III-1.

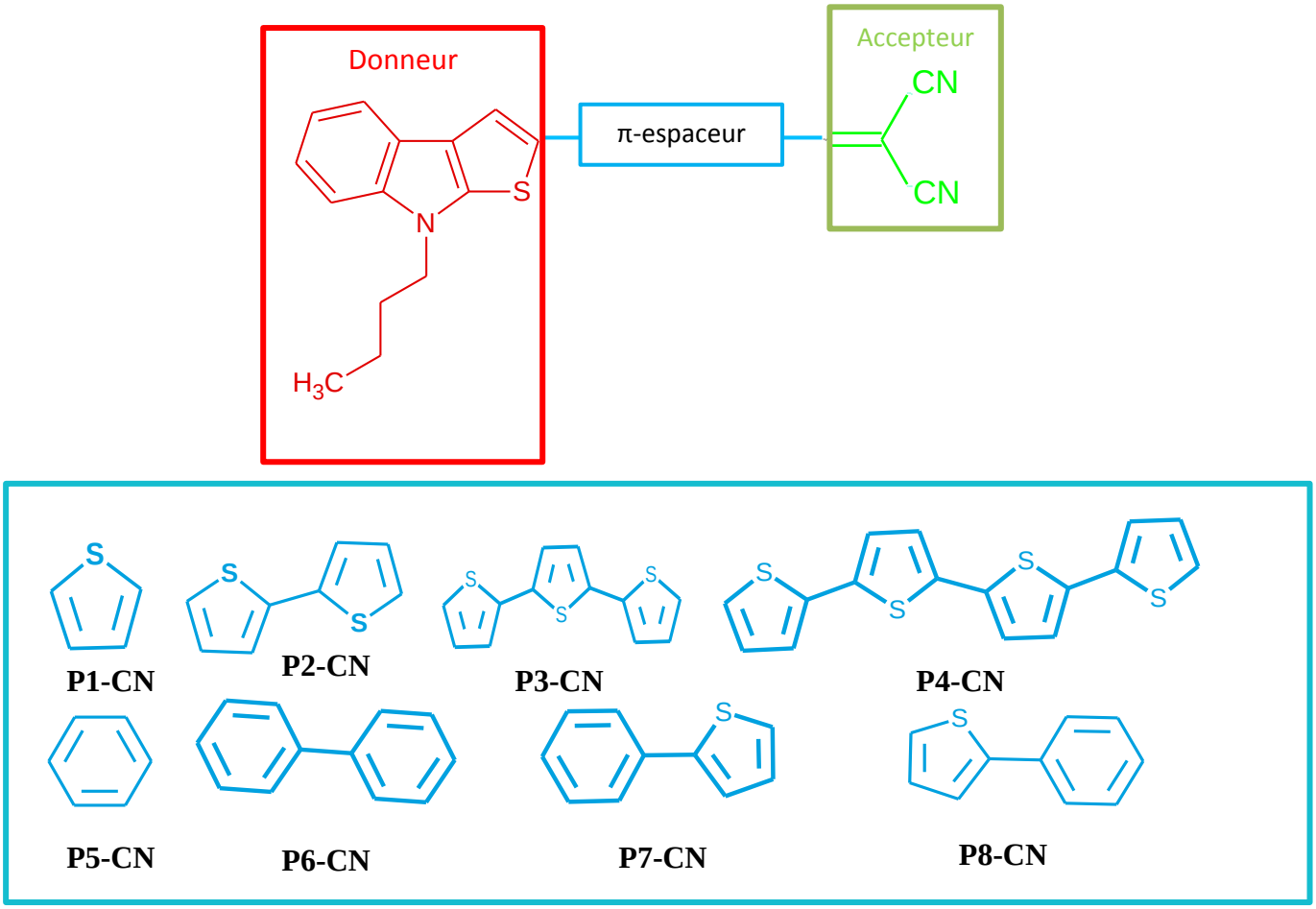


Figure III-1 : Structures des composés conçus.

II. Méthode de calcul

Tous les calculs théoriques ont été réalisés avec le programme Gaussian 09 [29], supporté par l'interface GaussView 5.1 [30]. Les géométries de l'état fondamental des composés conçus, en phase gazeuse, ont été optimisées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec le niveau B3LYP/6-31G(d,p) [31-33]. Aucun des calculs des fréquences n'a généré de valeurs imaginaires. Ce qui montre que les géométries optimisées sont des minima d'énergie. Les propriétés optiques, y compris les spectres UV-vis, les énergies d'excitation et les forces d'oscillateurs ont été obtenues par des calculs TD-DFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP [34] tenant compte des effets du solvant (chloroforme).

III. Résultats et discussion

III.1. Optimisation géométrique

Les structures optimisées des composés Pi-CN (i=1-8) étudiés dans l'état fondamental sont présentés sur la Figure III-2. Le modéle DFT/B3LYP/6–31G (d,p) est adapté pour optimiser les systèmes étudiés dans leur état fondamental afin de déterminer les propriétés géométriques telles que les longueurs de liaison di (i=1,2) et les angles dièdres Φi (i=1,2). d1 représente la langueur de liaison entre le groupe donneur et le π-espaceur alors que d2 représente celle entre le π-espaceur et l'accepteur. Les angles Φ1 et Φ2 sont des angles dièdres entre le donneur (D) et le bridge d'une part et l'accepteur (A) et le bridge d'autre part (Tableau III-1).

Il est intéressant de signaler qu'une longueur de liaison à espaceur favorise un transfert de charge intramoléculaire (ICT) dans la structure D-π-A. En effet, la liaison simple C-C a tendance à se transformer en une double liaison C=C, ce qui facilite le transfert des électrons entre le groupement donneur et le π-espaceur d'une part et entre le π-espaceur et le groupement accepteur d'autre part. D'après les résultats obtenus dans le Tableau III-1, on peut noter que les valeurs des longueurs de liaison des huit composés sont comprises entre 1,434 Å et 1,459 Å pour d1 et entre 1,418 Å et 1,447 Å pour d2. Ces valeurs sont voisines, ce qui montre qu'il y a un bon transfert de charge intramoléculaire. Par ailleurs, la planéité des molécules est un facteur très important et peut influencer la réactivité et la stabilité chimique des composés D-π-A. D'après le Tableau III-1, on remarque qu'à l'exception de la molécule P1-CN (Φ1= 177,82°) la valeur de Φ1 varie entre 159,27° et 168,78°, alors que la valeur de l'angle Φ2 est quasiment identique pour toutes les molécules conçues (≈ 177°). La torsion observée au niveau de Φ1, est probablement dû à l'encombrement stérique. Par ailleurs, la coplanarité observée du pont π avec le groupement accepteur peut renforcer l'effet de la conjugaison et

permettre un bon transfert de charge intramoléculaire lors de l'absorption des photons lumineux. De plus, les valeurs des longueurs de liaison et des angles dièdres des composés Pi-CN sont très voisines entre elles et comparables à celles obtenues par Hachi et al. [35] pour les systèmes Mi comprenant les mêmes donneurs et le π-espaceur mais un accepteur différent.

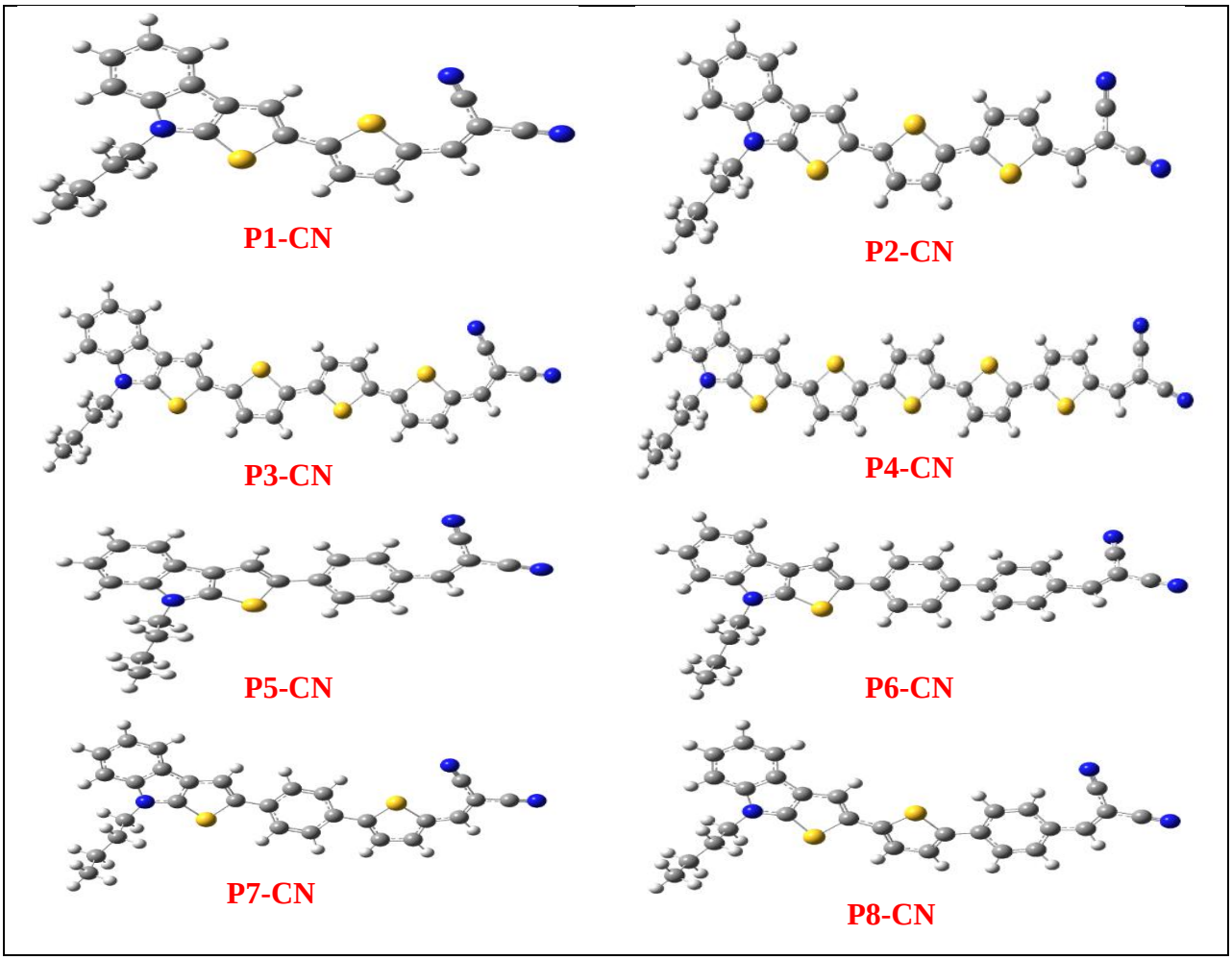
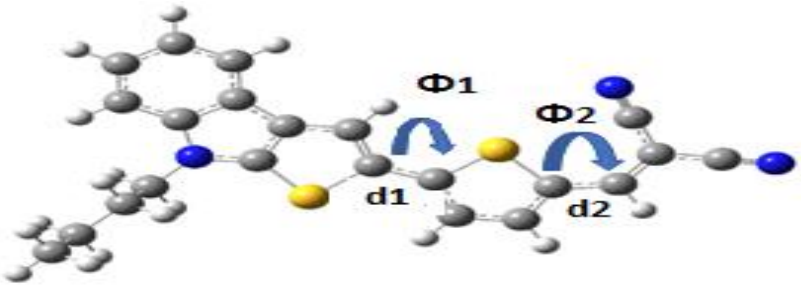


Figure III-2 : Structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G(d,p) des composés Pi-CN.

Tableau III-1 : Paramètres structuraux, les angles dièdres Φ_i (◦) (i=1,2) et les distances d_i (Å) (i=1,2) des composés étudiés.



Composés	d1 (Å)	d2 (Å)	Φ1 (°)	Φ2 (°)
P1-CN	1,434	1,418	177,83	179,89
P2-CN	1,438	1,423	168,78	179,97
P3-CN	1,440	1,420	165,90	179,90
P4-CN	1,441	1,424	164,17	179,97
P5-CN	1,452	1,443	168,46	179,95
P6-CN	1,459	1,447	159,27	179,91
P7-CN	1,456	1,422	163,02	179,29
P8-CN	1,440	1,444	165,72	179,72

III.2. Propriétés électroniques

La connaissance théorique des niveaux d'énergie de l'orbitale moléculaire hautement occupée (HOMO) et de l'orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est cruciale dans l'étude des cellules solaires organiques pour déterminer si le transfert de charges entre le donneur et l'accepteur est efficace [36]. A partir de la conformation la plus stable obtenue par chaque molécule étudies, les paramètres d'énergie électronique, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO et la bande interdite $Eg = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ont été déterminés. Les valeurs des énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO, LUMO et le gap énergétique HOMO - LUMO des huit composés sont illustrées dans le Tableau III-2 et présentées sur la Figure III-3. L'analyse de ces valeurs montre que les modifications apportées au bridge ont abouti à une réduction du gap énergétique E_{gap} d'environ 0,707 eV en passant de 2,634 eV pour P1-CN à 1,927 eV pour P4-CN. A noter que les résultats obtenus sont en bon accord avec les travaux de Hachi et al. De plus, nous avons noté qu'avec l'augmentation du nombre d'unités benzéniques dans le π-espaceur, la bande interdite d'énergie a diminué mais pas aussi fortement que dans le cas du thiophène. Également, la séquence du thiophène et du benzène dans l'espaceur π a eu un certain effet sur les valeurs de E_{HOMO}, E_{LUMO} et E_{gap}. D'autre part,

l'analyse de la Figure III-3 montre que l'allongement de π-espaceur par introduction successive d'unités thiophène et benzène déstabilise le niveau d'énergie HOMO d'un côté et stabilise la LUMO d'un autre côté, facilitant ainsi le transfert d'électrons de la LUMO des composés Pi-CN vers la LUMO de l'accepteur PCBM.

Tableau III-2 : Les valeurs des énergies E_{HOMO}, E_{LUMO}, Egap, dureté chimique (η), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ) et moment dipolaire (ρ) des composés étudiés calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).

Composés	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{gap}	μ (eV)	η (eV)	χ (eV)	ρ (Debye)
P1-CN	-5,402	-2,768	2,634	-4.085	1,317	4,085	12,291
P2-CN	-5,221	-2 ,936	2,285	-4.079	1,143	4,079	13,749
P3-CN	-5,049	-2,957	2,092	-4.003	1 ,046	4,003	13,999
P4-CN	-4,962	-3,035	1,927	-3.999	0,964	3,999	14,935
P5-CN	-5,460	-2,732	2,728	-4.096	1,364	4,096	11,625
P6-CN	-5,230	-2,812	2,418	-4.021	1,209	4,021	10,974
P7-CN	-5,253	-2,849	2,404	-4.051	1,202	4,051	12,041
P8-CN	-5,179	-2,826	2,353	-4.003	1,177	4,003	12,542
PCBM	-6,100	-3,750	-----	-4.925	1,175	4,925	-----

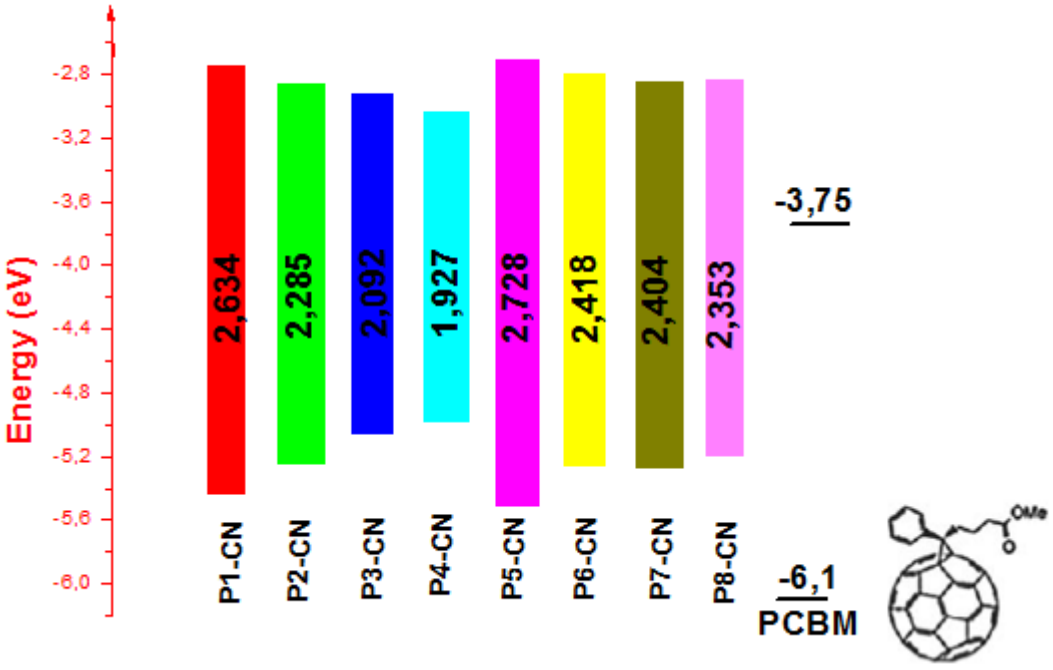


Figure III-3 : Diagramme énergétique des composés étudiés Pi-CN (i=1-8).

III.3. Orbitales moléculaires frontières

Il est important d'étudier la structure des orbitales moléculaires frontières (FMO) pour le phénomène de transfert de charge intramoléculaire (ICT) dans le système π-conjugué et pour caractériser les propriétés d'excitation [37]. Les surfaces frontières des densités électroniques des orbitale des HOMO et LUMO des composés étudiés [au niveau B3LYP/6-31G(d,p)] sont illustrées à la Figure III-4.

La distribution électronique de la HOMO de P1-CN, P2-CN, P5-CN, P7-CN et P8-CN est essentiellement délocalisée sur l'ensemble de la molécule, tandis que celle de P3-CN, P4-CN et P6-CN est principalement distribuée sur le donneur et π-espaceur. D'un autre côté, la LUMO de huit molécules est localisée sur le groupe π-espaceur (thiophène, benzène) et l'accepteur malononitrile (MMN). Cette transition HOMO → LUMO présente donc un caractère de transfert de charge marqué, qui induit une mobilité des électrons des composés donneurs Pi-CN vers l'accepteur le PCBM.

III.4. Propriétés électrochimiques

A partir des orbitales HOMO et LUMO obtenues par le modèle DFT/B3LYP/ 6-31G (d, p), nous avons déterminé plusieurs paramètres chimiques tel que : le potentiel chimique (μ), la dureté chimique (η), l'électronégativité (χ) et le moment dipolaire (ρ), à partir des relations suivantes [38] :

La dureté chimique : $$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad \text{(III-1)}$$

Le potentiel chimique : $$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad \text{(III-2)}$$

L'électronégativité : $$\chi = -\mu = -\frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad \text{(III-3)}$$

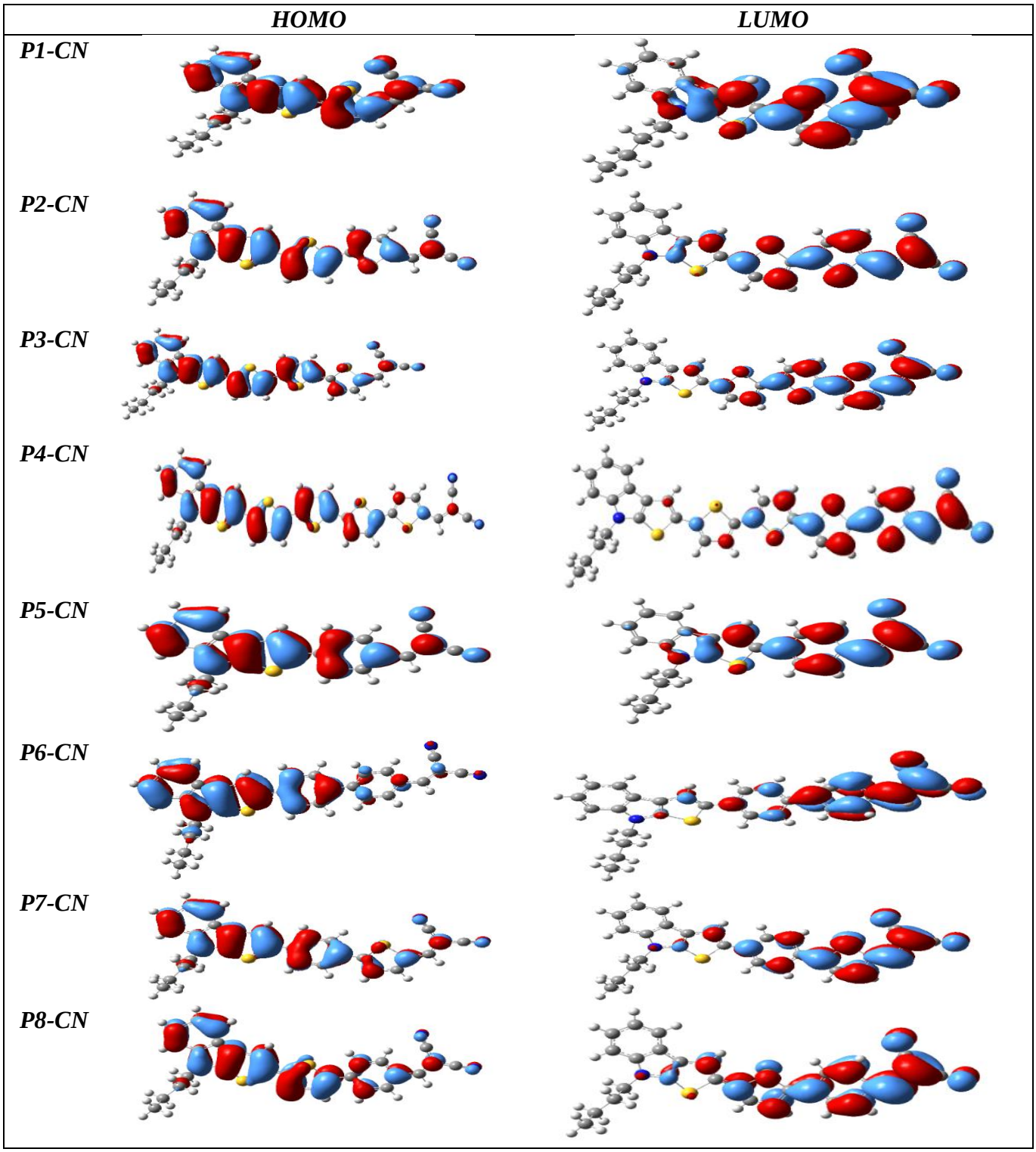


Figure III-4 : Répartition de la densité électronique sur HOMO et LUMO des composés étudiés.

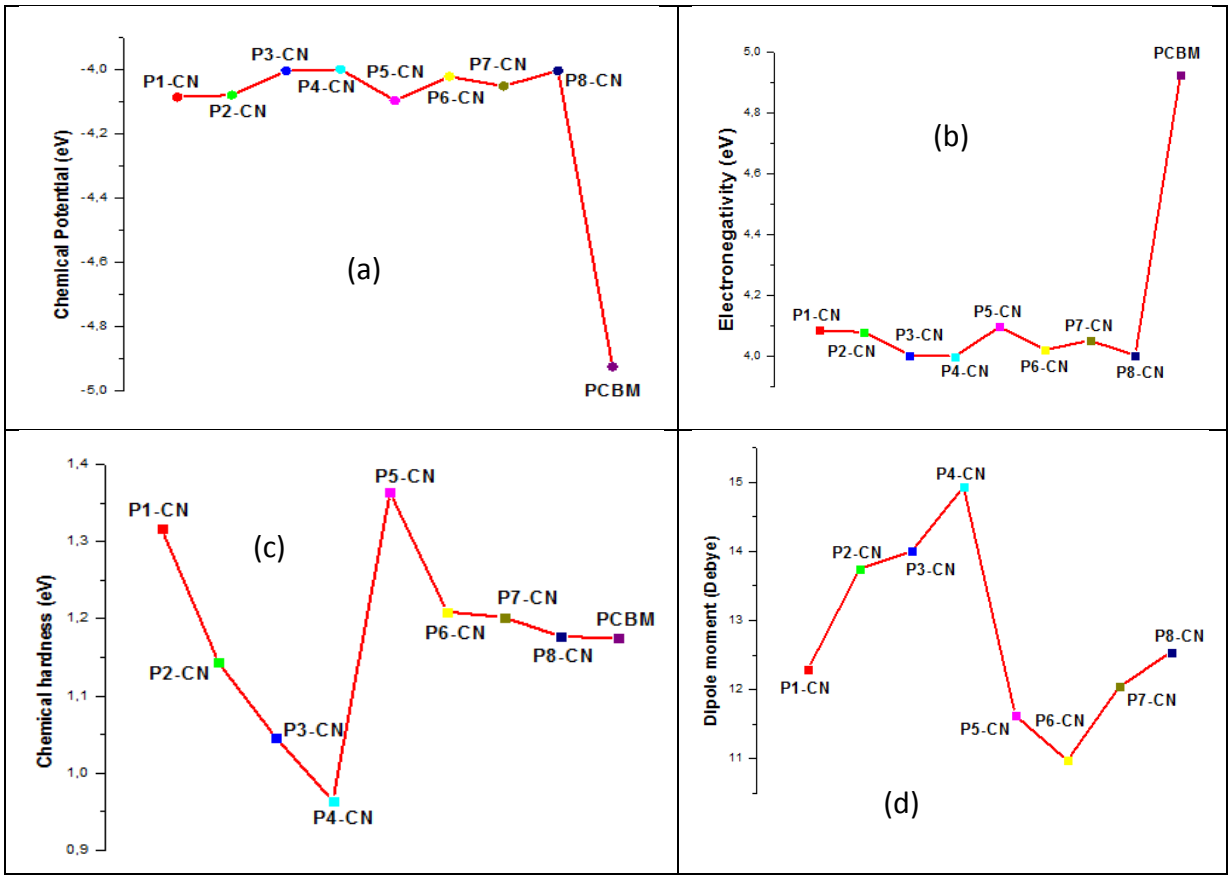


Figure III-5 : Courbes de variation des paramètres chimiques des molécules étudiées, calculés au niveau B3LYP/6-31G (d, p) : (a) le potentiel chimique, (b) la dureté chimique, (c) l'électronégativité et (d) le moment dipolaire.

Le Tableau III-2 et la Figure III-5 présentent les énergies des orbitales HOMO et LUMO, la dureté chimique (η), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ) et le moment dipolaire (ρ). Les résultats obtenus montrent que le potentiel chimique μ pour tous les composés étudiés est supérieur à celui du PCBM (μ = − 4,925), ce qui signifie que les électrons circulent facilement des composés Pi-CN (i=1-8) en tant qu'électrons donneurs dans la cellule solaire BHJ vers le PCBM comme bon accepteur. De plus, la valeur de l'électronégativité (χ) de tous les composés étudiés est inférieure à celle du PCBM (χ =4,925). Ceci indique que les électrons sont attirés des composés Pi-CN (i=1-8) vers le PCBM dans la cellule solaire BHJ. L'analyse de la Figure III-5 montre que le composé PCBM a une plus grande dureté chimique que les composés P2-CN, P3-CN et P4-CN. Cela indique qu'il est très difficile pour le PCBM de libérer les électrons. De plus, les molécules ayant une grande valeur du moment dipolaire, possèdent une forte asymétrie dans la répartition de la charge électronique, peuvent donc être plus réactives et sensibles pour changer sa structure électronique et ses propriétés électroniques sous un champ électrique externe. Les résultats du Tableau III-2 et de la Figure III-5 montrent que la valeur du moment dipolaire (ρ) des composés P2-CN, P3-CN et P4-CN

est supérieur à celui des autres composés. En effet, nous pouvons conclure que ces composés sont plus réactifs que les autres molécules et pour libérer facilement les électrons vers le PCBM.

III.5. Propriétés optiques

La méthode TD-DFT est devenue un outil important afin de prédire les propriétés d'absorption des matériaux organiques à base de molécules conjuguées. Par conséquent, cette méthode est utilisée pour calculer les grandeurs : l'énergie de transition électronique, les forces d'oscillateur (*f*), la longueur d'onde telles que d'absorption maximale (λ_{max}) et la nature des transitions à partir des structures optimisées [39,40], nous avons employé la méthode de calcul quantique TD-DFT avec la fonctionnelle d'échange-corrélation CAM-B3LYP et la base de Pople de qualité 6-31G (d. p). Ceci a permis de simuler les spectres d'absorption électroniques en présence d'un solvant (chloroforme). Les valeurs sont regroupées dans le Tableau III-3 et la Figure III-6.

Comme le montre la Figure III-6, tous les composés présentent une forte bande d'absorption dans la région dans l'intervalle 400 à 600 nm, qui peut être attribuée à un transfert de charge intramoléculaire entre les différentes unités donneuses et les fragments accepteurs d'électrons. En outre, nous remarquons que le composé P4-CN collecte plus de lumière à faibles énergies, ce qu'est bénéfique pour augmenter l'efficacité de conversion photo-électrique des cellules solaires. Ainsi, le renforcement de l'efficacité des composés conçus peut être moduler par des modifications de la morphologie de π-espaceur via l'incorporation de noyaux de thiophène.

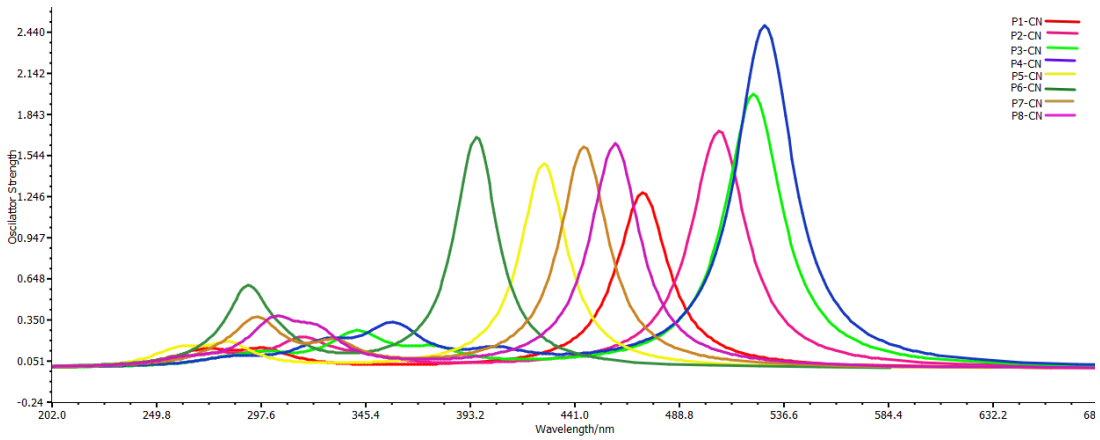


Figure III-6 : Spectres d'absorption simulés dans le chloroforme pour tous les molécules étudiées obtenus par la méthode TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d, p).

Tableau III-3 : les états verticaux singuliers, le caractère de transition et la force d'oscillation des bandes d'absorption dans la région UV-visible pour tous les composés calculés par TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d, p).

Composés	ΔE_{ex} (eV)	λ_{max}(nm)	*f*= OS	Caractère de transition
P1-CN	2 ,6260	472,14	1,2774	HOMO→LUMO (68%)
P2-CN	2,4455	506,99	1,7252	HOMO→LUMO (65%)
P3-CN	2,3709	522,93	1,9895	HOMO→LUMO (60%)
P4-CN	2,3485	527,93	2,4858	HOMO→LUMO (53%)
P5-CN	2,9035	427,02	1,4898	HOMO→LUMO (67%)
P6-CN	3,1301	396,10	1,6736	HOMO→LUMO (60%)
P7-CN	2,7841	445,33	1,6062	HOMO→LUMO (61%)
P8-CN	2,6981	459,52	1,6307	HOMO→LUMO (63%)

III.6. Propriétés photovoltaïques

Dans le but d'étudier les propriétés photovoltaïques de ces molécules, il est nécessaire d'évaluer certains paramètres tels que le courant de court-circuit (J_{SC}), le facteur de forme (FF), la tension en circuit ouvert (V_{oc}) et le rendement (η) en utilisant l'équation (III-4) [41] :

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{inc}} \qquad \text{(III-4)}$$

Le courant de court-circuit (J_{SC}) dépend de la tension en circuit ouvert V_{OC} qui est la tension mesurée lorsqu'aucun courant électrique ne circule dans le dispositif photovoltaïque. Cette tension dépend essentiellement du type de cellules solaires (jonction p-n, jonction Schottky), de la durée de vie et de la mobilité des porteurs de charge, des matériaux de la couche active et de la nature des contacts des électrodes actives [42].

Dans cette étude, nous avons calculé théoriquement la valeur de la tension à circuit ouvert par la relation qui relie l'énergie de l'HOMO du matériau donneur (P_i-CN) et l'énergie LUMO du matériau accepteur (PCBM) [43]:

$$V_{OC} = \frac{1}{q}\left(\left|E_{HOMO}^{(Donneur)} - E_{LUMO}^{(Accepteur)}\right| - 0.3\right) \qquad \text{(III-5)}$$

où q représente la charge élémentaire de l'électron et 0.3V présente la valeur de facteur empirique proposé par Scharber et ses collaborateurs [44].

Un autre paramètre α_i calculé comme la différence entre LUMO des composés Pi-CN étudiés et LUMO du PCBM :

$$\alpha_i = E_{LUMO}^{Donneur}(Pi - CN) - E_{LUMO}^{Accepteur}(PCBM) \qquad \text{(III-6)}$$

Dans le Tableau III-4, nous présentons les paramètres photovoltaïques (E_{HOMO}, E_{LUMO}, V_{OC} et α_i) calculés à partir des structures optimisées par la méthode DFT/B3LYP en utilisant la base 6.31G (d,p)

Tableau III-4 : paramètres photovoltaïques des différents composés étudiés.

Composés	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	V_{oc} (eV)	α_i (eV)
P1-CN	-5 ,402	-2,768	1,352	0,982
P2-CN	-5,221	-2,936	1,171	0,814
P3-CN	-5,049	-2,957	0,999	0,793
P4-CN	-4,962	-3,035	0,912	0,715
P5-CN	-5,460	-2,732	1,410	1,018
P6-CN	-5,230	-2,812	1,180	0,938
P7-CN	-5,253	-2,849	1,203	0,901
P8-CN	-5,179	-2,826	1,129	0 ,924
PCBM	-6,1	-3,75	---	---

Comme on le sait, la diminution de la valeur de l'HOMO de la molécule de type π-conjugué conduit à l'augmentation de la valeur de V_{OC} et par conséquent à l'accroissement de l'efficacité des cellules solaires. À partir du Tableau III-4, nous avons constaté que les valeurs obtenues pour la tension en circuit ouvert V_{OC} de toutes les molécules étudiées varient entre 0,912 eV à 1,410 eV. Ces valeurs sont suffisantes pour avoir une injection efficace des électrons dans la cellule. Le Tableau III-4 montre que les valeurs des différences d'énergie (LUMO (Donneur Pi-CN) - LUMO (Accepteur PCBM)) sont supérieures à 0 eV. Ce qui montre qu'il y a un transfert d'électrons du donneur (Pi-CN) vers l'accepteur (PCBM). Ainsi, nous pouvons suggérer que toutes les molécules étudiées puissent être utilisées comme groupement donneur dans les cellules solaires de type BHJ du fait que le processus d'injection d'électrons de la molécule excitée dans la bande de conduction du PCBM et que la régénération d'électron ultérieure sont possibles.

Afin d'évaluer les performances des molécules conçues comme donneur dans les cellules BHJ, nous avons présenté sur la Figure III-7 le tracé des contours de l'efficacité de conversion de puissance d'une cellule solaire à hétérojonction en volume avec le PCBM comme matériau accepteur, c-à-d tracé de l'écart énergétique (α_i=[E_{LUMO} (donneur) - E_{LUMO} (accepteur)]) en fonction du gap énergétique E_{gap} des molécules étudiées [44-47]. L'analyse de ce dernier montre que l'efficacité théorique des mélanges conçus varie entre 2 et 7 %. Le composé P4-CN a une efficacité supérieure à 6 %. Cela confirme une autre fois que le composé P4-CN est le meilleur donneur à utiliser dans les cellules BHJ.

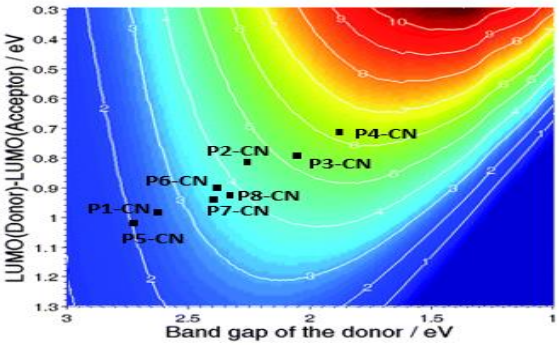


Figure III-7 : Efficacité théorique sous illumination pour les dispositifs à simple jonction basée sur des composés qui sont constitués d'un donneur avec une bande interdite et un niveau LUMO variable et d'un accepteur avec un niveau LUMO variable.

IV. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié théoriquement une série de matériaux organiques (Pi-CN) à base d'indole de structure D-π-A afin de montrer s'ils sont des bons candidats pour des applications dans le domaine des cellules solaires organiques. Nous avons appliqué la méthode DFT au niveau B3LYP/6-31G (d, p) pour prédire les structures optimisées, électroniques et photovoltaïques de huit nouveaux groupements Pi-CN (i=1-8), et pour simuler leurs spectres d'absorption en utilisant la méthode TD-DFT au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Sur la base des résultats obtenus, les conclusions tirées sont les suivantes:

- L'écart d'énergie prédit pour les huit molécules en utilisant la DFT au niveau B3LYP/6-31G(d,p) varie entre 1,927 et 2,728 eV. Ces faibles valeurs laissent passer qu'un d'électron entre le donneur et l'accepteur peut se faire facilement ;
- L'augmentation du nombre de thiophène dans l'espaceur π a réduit l'écart d'énergie ;
- Les propriétés d'absorption UV–Vis ont été obtenues à l'aide de calculs TD-DFT au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p). Les valeurs de longueurs d'ondes d'absorptions maximales obtenus se trouvent dans l'intervalle 396,10 à 522,93 nm. Par conséquent, tous les molécules étudiées absorbent dans le visible ;
- Les valeurs calculées de la tension en circuit ouvert V_{oc} des molécules étudiées varient de 0,912 à 1,410 eV, suffisantes pour une injection d'électrons très efficace ;
- Le composé P4-CN a une efficacité supérieure à 6 % ;

Enfin, nous suggérons que la réduction de la bande interdite de ces huit composés permettra une augmentation de leur longueur d'onde d'absorption. Cette étude montre que les huit composés Pi-CN conçus peuvent être utilisés dans des dispositifs BHJ, préférentiellement la molécule P4-CN.

Références

[1] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, Science 270 ,1789 (1995)

[2] H. M. Zhan, Q. Liu, F. R. Dai, C. L. Ho, Y. Y. Fu, L. J. Li, L. Zhao, H. Li, Z. Y. Xie, W. Y. Wong, Chem. Asian J. 10, 1017-1024 (2014).

[3] P. Gautam, R. Misra, E. N. Koukaras, A. Sharma, G. D. Sharma, Org. Electron 27**,**72-83 (2015).

[4] C. V. Kumar, L. Cabau, E. N. Koukaras, G. D. Sharma, E. Palomares, Org. Electron 26, 36-47 (2015).

[5] C. V. Kumar, L. Cabau, E. N. Koukaras, A. Sharma, G. D. Sharma, E. Palomares, J. Mater. Chem. A 3**,** 16287-16301(2015).

[6] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, Chem. Rev 115**,** 12666-12731 (2015).

[7] H. C. Liao, P. H. Chen, R. P. H. Chang, W. F. Su, Polymers, 6, 2784-2802 (2014).

[8] H. Qin, L. Li, F. Guo, S. Su, J. Peng, Y. Cao, X. Peng, X., Energy Environ, 7, 1397-1401 (2014).

[9] B. Walker, C. Kim, T. Q. Nguyen, Chem. Mater, 23**,** 470-482 (2011).

[10] P. Gautam, R. Misra, S. A. Siddiqui, G. D. Sharma, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 10283-10292 (2015).

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

[12] M.Bourass , A.T.Benjelloun ,M.Benzakour , M.Mcharfi , F.Jhilal ,F. Serein-Spirau ,J.M.Sotiropoulos , M.Bouachrine, Journal of Saudi Chemical Society, 21, 563–574 (2017).

[13] N. Koumura, Z.S. Wang, S. Mori, M. Miyashita, E. Suzuki, K. Hara, J. Am. Chem. Soc, 128, 14256-14257 (2006).

[14] T.Kitamura, M.Ikeda, T.Lian, S.Yanagida, Chem Mater, 16, 1806– 1812 (2004).

[15] Z.Ning, Q.Zhang, W. Wu, H..Pei, B.Liu, H.Tian.. *J Org* Chem, 73, 3791–3797 (2008).

[16] W.Xu, B.Peng, J.Chen, M.Liang, F.Cai, J Phys Chem *C,* 112, 874–880 (2008).

[17] C.Teng, X.Yang, C.Yang, H.Tian, S.Li, X.Wang, A.Hagfeldt, L.Sun, J Phys Chem C. 114, 11305–11313 (2010).

[18] K.Chen, Y.Hsu, Q.Wu, M.Yeh, S.Sun, Org Lett 11, 377–380 (2009).

[19] D.Hagberg, T.Edvinsson, T.Marinado, G.Boschloo, A.Hagfeldt, L.Sun, Chem Commun 2245–2247 (2006).

[20] T.Horiuchi, H.Miura, K.Sumioka, S.Uchida, J Am Chem Soc. 126, 12218-12219 (2004).

[21] S.Ito, S.Zakeeruddin, R.Humphry-Baker, P.Liska, R.Charvet, P.Comte, M.Nazeeruddin, P.Péchy, M.Takata, H.Miura, S.Uchida, M.Grätzel, Adv Mater 18, 1202-1205 (2006).

[22]S.Ito, H.Miura, S.Uchida, M.Takata, K.Sumioka, P.Liska, P.Comte, P.Péchy, M.Grätzel, Chem Commun, 5194-5196 (2008).

[23] W.Howie, F.Claeyssens, H.Miura, L.Peter, J Am Chem Soc .130, 1367-1375 (2008).

[24] D.Kuang, S.Uchida, R.Humphry-Baker, S.Zakeeruddin , M.Grätzel, Angew Chem Int Ed, 47, 1923-1927 (2008).

[25] H.Snaith, A.Petrozza, S.Ito, H.Miura, M.Grätzel, Adv Funct Mater. 19, 1810-1818 (2009).

[26] T.Dentani, Y.Kubota, K.Funabiki, J.Jin, T.Yoshida , H.Minoura, H.Miurad, M.Matsui, New J Chem, 33**,** 93-101 (2009).

[27] R.A. Irgashev , A. A. Karmatsky, S. A. Kozyukhin, V.K. Ivanov, A.Sadovnikov, V.V. Kozik, V.A. Grinberg, V.V. Emets , G.L. Rusinov, V.N. Charushin 199, 152–158 (2015).

[28] R.A. Irgashev, A.A. Karmatsky,G.A. Kim, A.A. Sadovnikov,V.V. Emets, V.A. Grinberg, V.K. Ivanov, S.A. Kozyukhin, G.L. Rusinov, and V.N. Charushin 4, 34-50 (2017).

[29] M.J.Frisch et al.Gaussian 09, Revision A02, Gaussian Inc, Wallingford CT, (2009).

[30] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5.0, Semichem Inc. KS (2005).

[31] A.D.Becke, J. Chem. Phys, 98, 1372-1377 (1993).

[32] A.D. Becke, Phys. Rev, 38, 3098-3100 (1988).

[33] C.Lee, W.Yang, R.G.Parr, Phys Revie B, 37, 785-789 (1988).

[34] T.Yanai, D.P.Tew, N.C Handy,Chem. Phys. Lett. 393, 51-57 (2004).

[35] M. Hachi, S. El Khattabi, A. Fitri1, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, J. Mater. Environ. Sci. 4, 1200-1211 (2018).

[36] A. Slimi, M. Hachi A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. Elkhattabi M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch, I. Zorkani, M. Bouachrine, A: Chemistry 398, 112572 (2020).

[37] S. ElKhattabi, M. Hachi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Mol. Model. 25 (2019).
[38] D. Jacquemin, E.A. Perpete, I. CiofiniI, C. Adamo, Acc. Chem. Res. 42, 326 (2009).
[39] A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, and M. Bouachrine, Spectrochim Acta A Mol BiomolSpectrosc. 132, 232 (2014).
[40] C. Adamo, D. Jacquemin, Chem. Soc. Rev. 42, 845–856 (2013).
[41] Brabec C. J., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 83, 273-292 (2004).
[42] Shaheen S. E., Brabec C. J., Sariciftci N. S., Padinger F., Fromherz T., Hummelen J. C., Appl. Phys. Lett. 78, 841-843 (2001).
[43] L. Ye, Sh. Zhang, D. Qian, Q.Wang, J. Hou, J. Phys. Chem. C. 117, 25360 −25366 (2013).
[44] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, J. Adv. Mater. 18, 789 (2006).
[45] S. Ghomrasni, S. Ayachi, K. Alimi, J. Phys. Chem. Solid. 76, 105 (2015).
[46] M. Bourass, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, S.M. Bouzzine, M. Bouachrine, Chem. Cent. J. 10, 67 (2016).
[47] X. Liu, W. Shen, R. He, Y. Luo, M, J. Phys. Chem. C. 118, 17266 (2014).

Chapitre IV :

Études théoriques de molécules π-conjuguées à base de thiéno[2,3-b]indole pour une application dans les cellules solaires organiques de type BHJ par les méthodes de modélisation DFT, TD-DFT et 3D-QSPR

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'effet du groupe π-espaceur (thiophène et benzène) sur l'ajustement et l'amélioration des propriétés géométriques, électroniques et optiques des cellules BHJ organiques d'une structure D-π-A. Récemment, Bakiev et al. [1] ont synthétisé et étudié trois nouveaux colorants basés sur le thiéno[2,3-b] indole comme donneur, le thiophène comme π-espaceur et trois accepteurs différents, pour les utiliser comme donneur dans les cellules solaires sensibles aux colorants (DSSCs). Motivés par ces résultats, nous avons choisi le composé BHJ-R (Figure IV-1) comme molécule de référence en raison de ses bons résultats (λ_{max}=369 nm, $E_{gap^{\wedge}opt}$=1.69 eV) et nous avons remplacé son accepteur par sept autres accepteurs afin de fournir des candidats prometteurs pour l'amélioration des propriétés et des performances photovoltaïques pour être employés comme fragments donneurs pour les systèmes BHJ. Dans cette étude, la structure électronique et les propriétés optiques de huit composés (Figure IV-1) ont été calculées en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT. En revanche, nous avons utilisé le modèle 3D-QSPR pour prédire les propriétés tridimensionnelles les plus importantes des molécules étudiées, ce qui nous a permis de concevoir de nouvelles molécules et d'optimiser leurs propriétés pour une tension à circuit ouvert V_{oc} à haute performance.

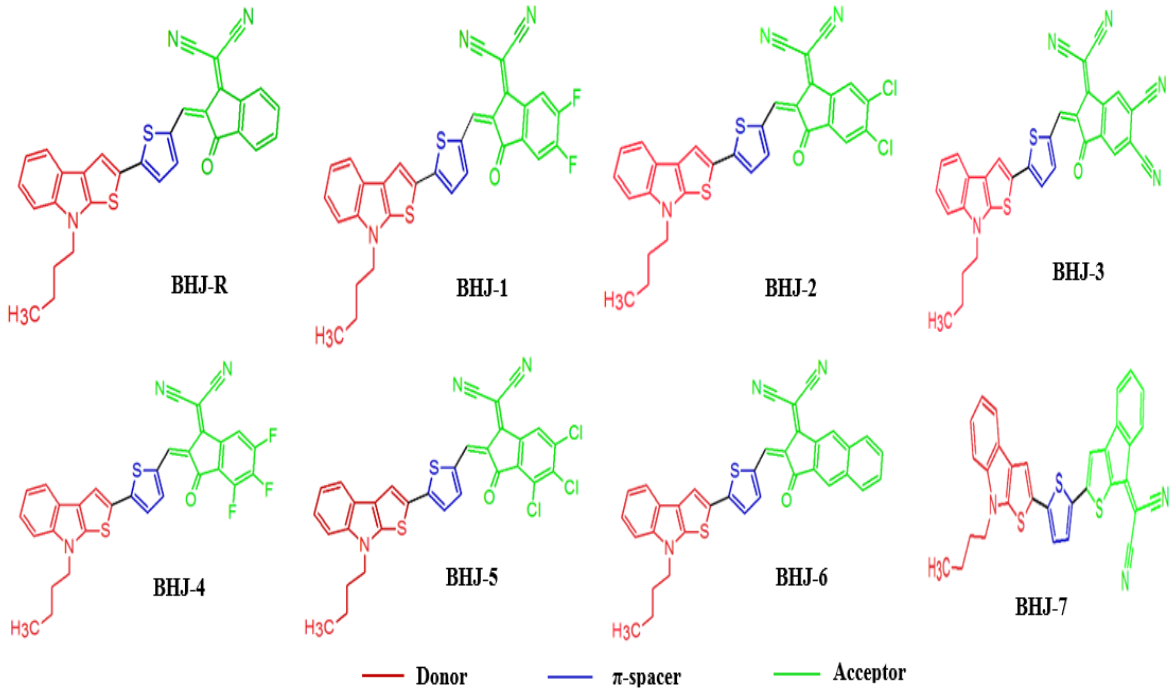


Figure IV-1 : Structures moléculaires des séries de molécules avec divers groupes accepteurs.

II. Méthodologie de travail

II.1. Calculs DFT et TD-DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée avec la fonctionnelle hybride B3LYP [2-4] et l'ensemble de bases 6-31 G (d, p) pour déterminer la géométrie optimisée de l'état fondamental des composés en phase gazeuse. Le calcul des fréquences est effectué au même niveau théorique et aucune fréquence imaginaire n'a été observée. Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel Gaussian 09 [5] supporté par l'interface GaussView 5.1.8 [6]. Les analyses des liaisons naturelles (NBO) [7] ont été calculées à l'aide du programme NBO 3.1 intégré au logiciel Gaussian 09. D'autre part, les spectres d'absorption ont été simulés sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP [8,9]. Les effets du solvant ont été introduits en utilisant le modèle du continuum à équations intégrales polarisables (IEF-PCM) [10] pour le chloroforme ($CHCl_3$) a été utilisé dans l'étude expérimentale [11].

II.2. Calculs modèles 3D-QSPR

Les modèles 3D-QSPR (quantitative structure-property relationships) ont été développés pour décrire la relation structurale-propriété des huit molécules BHJ-R et BHJ-i (i=1-7). Ceci afin de déterminer les propiétés structurelles spatiales favorables pour améliorer les propriétés pour améliorer les propriétés de tension en circuit ouvert V_{oc} des molécules BHJ étudiées. De plus, les modèles 3D-QSPR ont été utilisés dans cette étude pour concevoir et suggérer de nouvelles molécules de type BHJ ainsi que pour prédire leurs propriétés V_{oc} en utilisant les propriétés de champs calculées dans l'espace 3D et l'option Sketch du logiciel SYBYL-X2.1[12]. Nous avons ensuite optimisé les composés BHJ-R et BHJ-i (i=1-7) à l'aide d'un champ de force standard Tripos Powell (200 cycles, fonction diélectrique dépendant de la distance, erreur moyenne de 0,05 kcal/mol, méthode de calcul de la charge atomique de Gasteiger-Huckel) [13]. En raison de l'importance de l'alignement moléculaire dans la génération de modèles 3D-QSPR, les sept composés BHJ ont été alignés avec le composé modèle BHJ-3 (V_{oc} de puissance la plus élevée). Lors de l'alignement des structures moléculaires, les liaisons hydrogène stériques, électrostatiques, hydrophobes, donneur et accepteur des molécules BHJ ont été calculées. Ceci a réalisé en utilisant les approches CoMFA (Comparative Molecular Field Analysis) et CoMSIA (Comparative Molecular Similarity Indices Analysis) [14]. Ces analyses ont été ajustées dans le champ de force Tripos en plaçant la grille de référence spatiale à 2 Å dans toutes les directions cartésiennes, un atome

de carbone hybride sp^3 avec une charge nette de +1 source pour calculer les potentiels stériques et électrostatiques, en fixant le facteur de correction du gradient de la fonction gaussienne par défaut à 0,3 et l'énergie de troncature par défaut à 30 kcal/mol [15]. Après avoir calculé les contours moléculaires de champ des molécules BHJ conçues, nous avons effectué l'analyse de régression PLS (moindres carrés partiels) sur la base de données générée. Il s'agissant d'identifier la relation quantitative linéaire entre les descripteurs des champs de (CoMFA, CoMSIA) et la propriété V_{oc}. Les modèles 3D-QSPR optimaux ont été criblés pour décrire la relation structure-propriété des composés BHJ portant le radical thiéno[2,3-b]indol sur la base des critères de signification statistique et des indices de validation du modèle QSPR décrits par Golbraikh et Tropsha [16,17]. Parmi les indices importants de signification statistique évalués dans ce travail figurent le coefficient de détermination (R2), l'erreur standard d'estimation (SEE), le coefficient de détermination via la validation croisée Leave-One-Out (Q2loocv), le test de Fisher (F) et le test de randomisation Y. Les contributions d'effets des descripteurs moléculaires calculés à la valeur V_{oc} sont cartographiées sur les structures moléculaires étudiées par génération de cartes de champs de contour.

III. Résultats et Discussion

III.1. Géométries de l'état fondamental

Les géométries optimisées de toutes les molécules BHJ-R et BHJ-i (i=1-7) obtenues à l'aide de la méthode B3LYP/6–31G (d,p) sont présentées à la Figure IV-2. Les angles dièdres Φ (◦) calculés et les distances de liaison d (Å) des composés étudiés sont répertoriés dans le Tableau IV-1. Comme indiqué dans le Tableau IV-1, les longueurs de liaison obtenues (d) pour toutes les molécules vont de 1,41 à 1,44 Å, ces valeurs sont presque similaires les unes aux autres, ce qui montre qu'il y a un bon transfert de charge intramoléculaire [18]. Par contre, pour les angles dièdres on remarque que la valeur de Φ1 (le groupe donneur et π-espaceur) varie entre 170,69° et 179,26°, ce qui montre que les composés étudiés ont une structure non coplanaire, ceci est probablement dû à l'effet stérique du groupe donneur. Enfin, on remarque que la valeur de l'angle dièdre Φ2 pour toutes les molécules est quasi stable, ce qui signifie que les différents accepteurs sont parfaitement coplanaires.



Schéma IV-1 : Modèle de structure des cellules solaires organiques à hétérojonction BHJ.

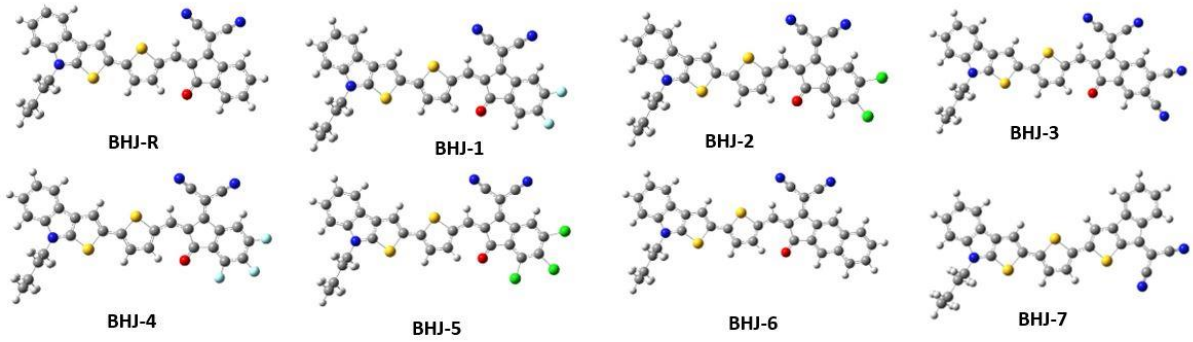


Figure IV-2 : Géométrie optimisée obtenue par B3LYP/6-31G(d,p) pour les composés étudiés.

Tableau VI-1 : Optimisation des longueurs de liaison (Å) sélectionnées et des angles de liaison (°) des molécules étudiées obtenus au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

Composés	Φ1	Φ2	d1	d2
BHJ-R	177,06	179,91	1,43	1,42
BHJ-1	177,28	179,72	1,43	1,42
BHJ-2	177,60	179,76	1,43	1,41
BHJ-3	177,96	179,75	1,43	1,41
BHJ-4	177,72	179,72	1,43	1,41
BHJ-5	179,26	179,81	1,43	1,41
BHJ-6	176,89	179,62	1,43	1,42
BHJ-7	170,62	176,28	1,44	1,44

III.2. Propriétés électroniques

D'après la littérature, le calcul théorique des niveaux d'énergie HOMO et LUMO est crucial dans l'étude des cellules de type BHJ pour déterminer si le transfert de charges entre le donneur et l'accepteur est efficace [19,20]. Dans ce chapitre, nous avons calculé pour l'ensemble des molécules étudiées, à partir de la conformation la plus stable de chacune, les valeurs des énergies HOMO (eV), LUMO (eV) et de la bande interdite E_{gap} (eV) au niveau B3LYP/6-31G (d,p). Les résultats obtenus sont donc regroupés dans le Tableau IV-2. Les niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO de tous les matériaux organiques étudiés sont présentés dans la Figure IV-3.

Tableau IV-2 : Les valeurs E_{HOMO}, E_{LUMO} et E_{gap} calculées en (eV) de tous les composés BHJ-R et BHJ-i (i=1-7) en utilisant la méthode B3LYP/6–31G(d,p).

Composés	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$^{a}E_{gap}$	$^{b}E_{gap}$
BHJ-R	-5,32	-3,02	2,30	1,69
BHJ-1	-5,41	-3,15	2,26	-
BHJ-2	-5,46	-3,23	2,23	-
BHJ-3	-5,68	-3,58	2,10	-
BHJ-4	-5,45	-3,22	2,23	-
BHJ-5	-5,49	-3,29	2,20	-
BHJ-6	-5,30	-3,06	2,24	-
BHJ-7	-5,10	-3,16	1,94	-

[a] valeur calculée dans cette étude.
[b] valeur expérimentale [28].

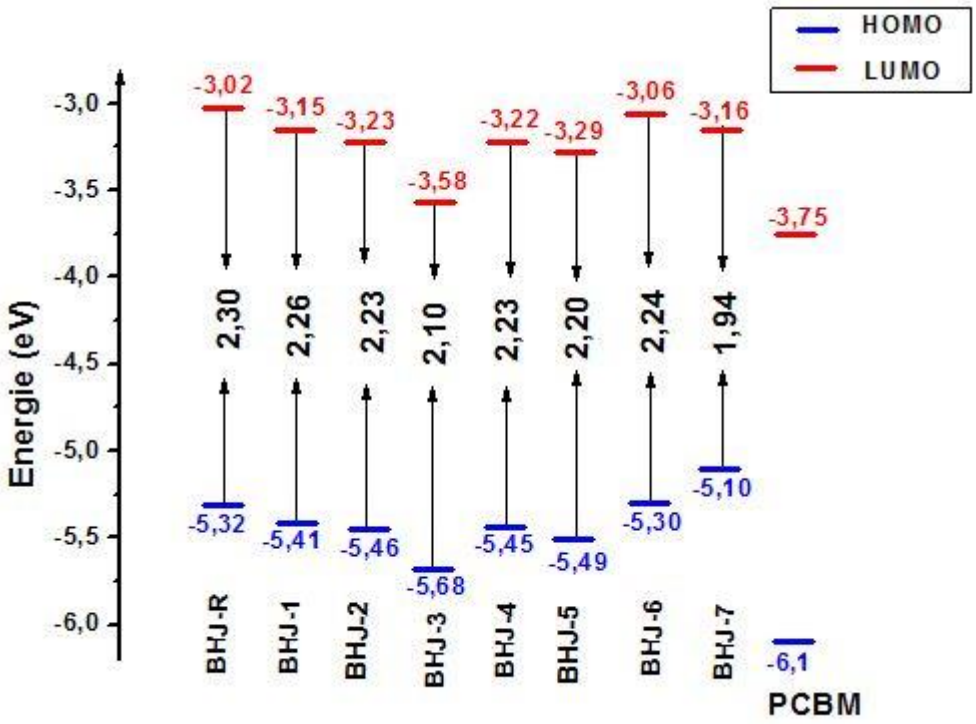


Figure IV-3 : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO des molécules étudiées et du PCBM au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

D'après le Tableau IV-2, on peut noter que les énergies de gaps décroissent en eV selon l'ordre BHJ-R (2,30)> BHJ-1 (2,26)> BHJ-6 (2,24)> BHJ-2 = BHJ-4 (2,23)> BHJ -5 (2,20)> BHJ-3 (2,10)> BHJ-1 (1,94). La comparaison entre les valeurs précitées montre que les modifications de l'accepteur ont un grand effet sur E_{gap} et une grande amélioration par rapport à la molécule de la référence BHJ-R, ce qui confirme que la nature de l'accepteur est très importante pour améliorer les performances de BHJ. De plus, on remarque que les valeurs énergétiques des gaps des molécules BHJ-3 et BHJ-7 sont plus intéressantes que les autres molécules. De plus, le diagramme d'énergie (Figure IV-3) montre que le niveau d'énergie LUMO de tous les composés obtenus à partir des calculs DFT est bien supérieur à celui de la

bande de conduction du PCBM ce qui montre que le transfert de charge photo-excités des composés (BHJ-R et BHJ -i (i=1-7)) au PCBM est possible [21].

III.3. Orbitales moléculaires frontières

Le transfert de charge intramoléculaire (ICT) entre le groupe donneur et le groupe accepteur est l'une des caractéristiques les plus importantes dans l'étude des cellules solaires BHJ [22]. Pour cela nous avons déterminé à partir des structures optimisées au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d,p), les contours des orbitales HOMO et LUMO que nous représentons sur la Figure IV-4. D'après cette figure, la densité électronique du niveau HOMO dans l'état fondamental est située sur le π-espaceur et le groupe donneur pour toutes les molécules. Alors que la densité du niveau LUMO se situe principalement sur le groupe accepteur et le π-espaceur de la structure, cette localisation de la densité électronique sur le π-espaceur et sur le groupe accepteur d'électrons indique que ce sont les parties les plus riches en électron π.

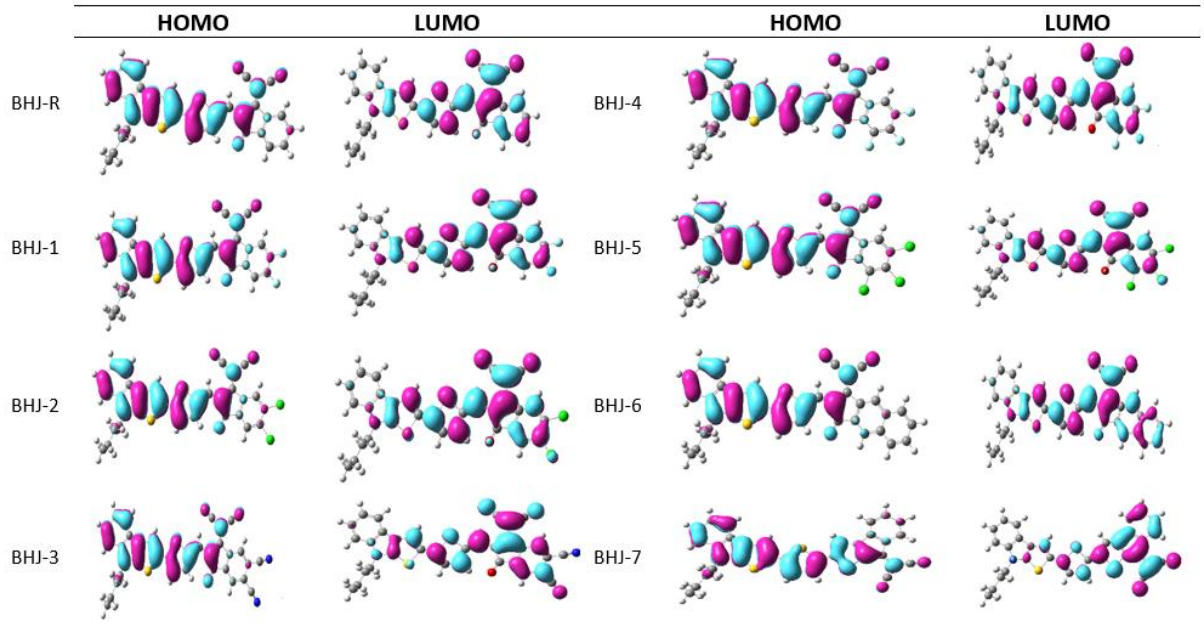


Figure IV-4 : Graphiques de contour de HOMO et LUMO des composés étudiés dans leur état fondamental, tels que calculés au niveau B3LYP/6-31G (d,p).

III.4. Propriétés de transfert de charge intramoléculaire

Pour mieux comprendre le processus de transfert de charge intramoléculaire, nous avons présenté sur la Figure IV-5 la différence de densité électronique (Δρ) entre le premier état excité et l'état fondamental. La couleur violette et bleue représente les régions d'où le transfert de charge s'effectuera. Ainsi nous remarquons que les diminutions (en bleu) sont principalement localisées sur le donneur (D) et le π-espaceur (π), tandis que les augmentations (en violet) montrent des densités électroniques localisées sur l'accepteur (A) pour tous les

composés, ce qui indique que les transferts de charge d'électrons se produisent dans toutes les molécules [23]. De plus, nous avons déterminé les paramètres de transfert de charge CT tels que la distance spatiale (D_{CT}), la charge transférée (q_{CT}) et H qui présente la moitié de la somme de l'axe centroïde le long de la direction du transfert d'électrons. Les résultats sont présentés à la Figure IV-6. Les charges (q_{CT}) peuvent être obtenues en intégrant $\rho_+(r)$ et $\rho_-(r)$, comme suit :

$$q_{CT} = \int \rho_+(r)\, dr = \int \rho_-(r) dr \quad \text{(IV-1)}$$

où $\rho_+(r)$ et $\rho_-(r)$ sont l'enrichissement et l'appauvrissement de la densité électronique. Les barycentres de distribution de densité correspondant à r_+ et r_- peuvent être exprimés par :

$$r_+ = (x_+, y_+, z_+) = \frac{1}{q_{CT}} \int r\rho_+ dr \quad \text{(IV-2)}$$

$$r_- = (x_-, y_-, z_-) = \frac{1}{q_{CT}} \int r\rho_- dr \quad \text{(IV-3)}$$

La distance spatiale (D_{CT}) peut être désignée par la distance entre deux barycentres r_+ et r_-, qui est décrite comme suit :

$$D_{CT} = |r_+ - r_-| \quad \text{(IV-4)}$$

Les valeurs calculées sont présentées dans la Figure IV-6. Comme le montre la Figure IV-6, les valeurs de q_{CT} augmentent dans l'ordre suivant BHJ-6 (0,565) <BHJ-2(0,593) <BHJ-5 (0,594) <BHJ-4(0,595) <BHJ-1(0,597) < BHJ-R (0,599) <BHJ-7(0,650) <BHJ-3(0,690), cela signifie que la molécule BHJ-3 a les meilleures performances de transfert de charge et elle a une plus grande efficacité. Ensuite, les valeurs calculées de D_{CT} augmentent dans l'ordre suivant BHJ-R (4,916) <BHJ-1(4,937) <BHJ-2(4,999) <BHJ-4 (5,012) < BHJ-5 (5,065) <BHJ- 6 (5,088) <BHJ-7 (5,406) <BHJ-3 (5,496) cela signifie que la molécule BHJ-3 possédant l'accepteur agant riche en électrons, aurait un effet crucial sur l'ICT. De plus, H est un autre paramètre très important dans le transfert de charge. Les valeurs calculées de H montrent également que la molécule BHJ-3 a la plus grande valeur d'H, ce qui confirme que son accepteur est le meilleur à utiliser dans les cellules BHJ.

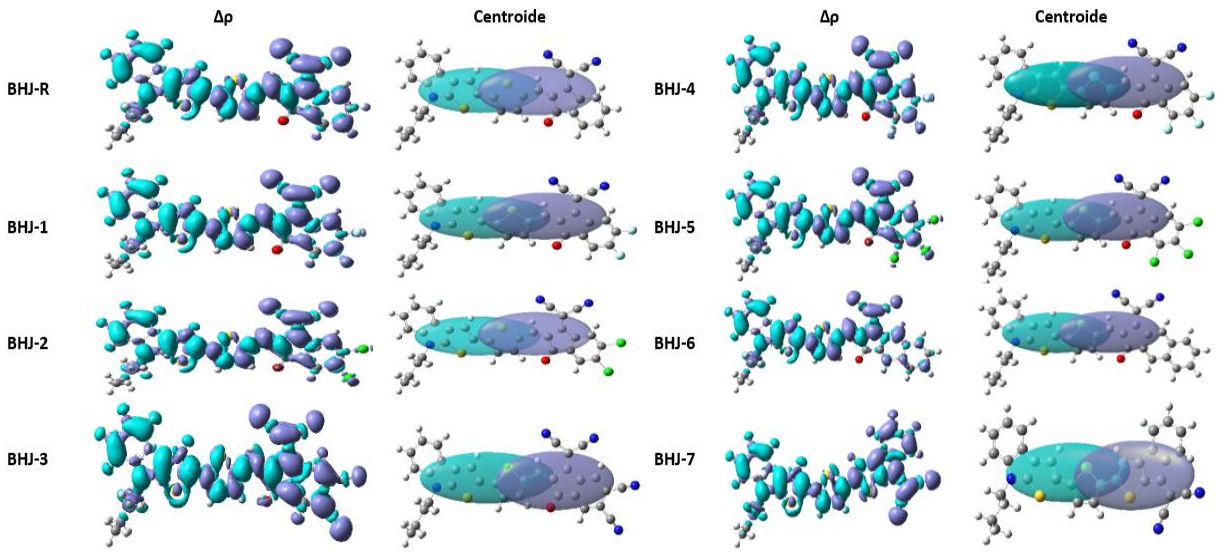


Figure IV-5 : La différence de densité de charge calculée (Δρ) et les cartes de différence de densité d'électrons (EDDM) entre l'état fondamental et les états excités S1 avec une valeur d'isosurface de 0,0004 u.a sont présentées à gauche.

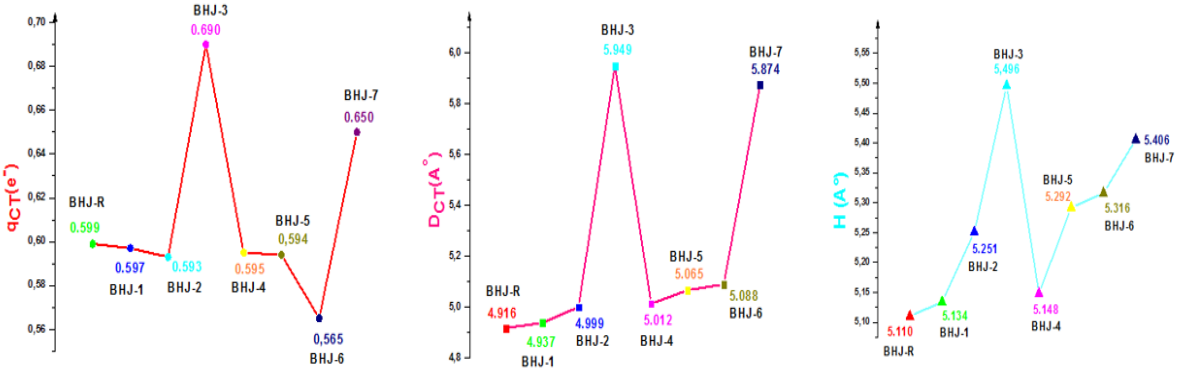


Figure IV-6 : Paramètres de transfert de charge calculés des composés étudiés.

III.5. Propriétés de transfert de charge intramoléculaire

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) pour les huit composés est illustré à la Figure IV-7 en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Le but du MEP est d'identifier les zones réactives d'attaques électrophiles et nucléophiles des molécules étudiées. L'analyse de cette figure montre que la zone négative dans le rouge est principalement localisée autour des atomes d'oxygène et d'azote des groupements accepteurs pour tous les composés, et que cette zone est destinée aux attaques électrophiles. Par contre, on remarque l'absence du positif dans la zone bleue dans tous les composés, ce qui indique que toutes les molécules ont un potentiel nul.

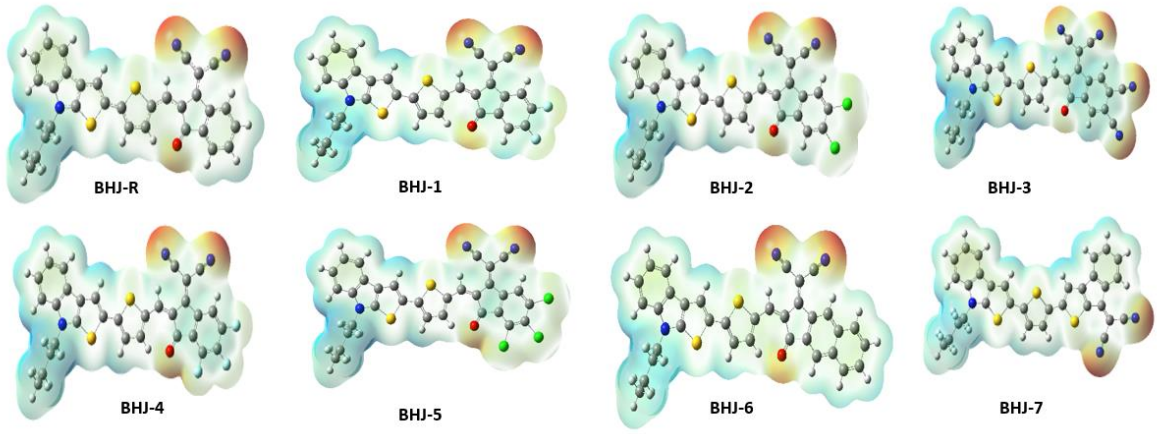


Figure IV-7 : Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et réactivité pour les composés BHJ.

III.6. Analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO)

D'un point de vue théorique, les transitions de transfert de charges ont fait l'objet de nombreuses études [24-27]. Afin d'aborder cette estimation du transfert de charge dans les molécules (D–π–A) étudiées entre le donneur et l'accepteur, nous avons procédé à la détermination de la distribution de charge par analyse de population d'orbitales NBO réalisée à partir de la structure optimisée de l'état fondamental (S0) obtenue par DFT/B3LYP/6–31G (d, p). La charge de population NBO pour le donneur d'électrons, le pont π-espaceur et l'accepteur d'électrons, qui sont respectivement désignés par $q^{Donneur}$, $q^{\pi\text{-espaceur}}$ et $q^{Accepteur}$, est représentée dans le Tableau IV-3. D'un autre côté, la différence de charge la plus significative entre les charges naturelles des groupes donneurs et accepteurs est représentée par $\Delta q^{D\text{-}A}$.

Tableau IV-3 : Analyse NBO de toutes les molécules étudiés à l'aide de la méthode B3LYP/6–31G(d.p).

Composés	$q^{Donneur}$	$q^{\pi\text{-espaceur}}$	$q^{Accepteur}$	$\Delta q^{D\text{-}A}$
BHJ-R	0,142	0,115	-0,258	0,400
BHJ-1	0,153	0,120	-0,273	0,426
BHJ-2	0,160	0,125	-0,285	0,445
BHJ-3	0,188	0,143	-0,332	0,520
BHJ-4	0,158	0,127	-0,295	0,453
BHJ-5	0,165	0,132	-0,295	0,460
BHJ-6	0,143	0,119	-0,261	0,404
BHJ-7	0,086	0,015	-0,103	0,189

D’après les résultats obtenus pour les composés BHJ-R et BHJ-i (i = 1-7), la partie donneuse a une charge positive, tandis que la partie accepteuse a une charge négative. Par conséquent, les valeurs positives des charges atomiques des groupes donneurs suggèrent qu'ils sont tous capables de donner des électrons. Tandis que les charges négatives trouvées sur

l'accepteur montrent leur forte capacité à attirer les électrons. De plus, lors de la photoexcitation, les électrons du groupe donneur sont transférés au groupe accepteur par l'intermédiaire du thiophène, permettant ainsi une bonne séparation des charges dans les molécules. De plus, pour Δq^{D-A}, la valeur de BHJ-3 est supérieure à celle des autres molécules, ce qui confirme que deux groupes cyano substitués (-CN) au niveau de la partie accepteur sont plus faciles à transférer la charge du donneur à l'accepteur que les autres accepteurs.

III.7. Paramètres chimiques quantiques

La dureté chimique (η), le potentiel chimique (μ) et l'électronégativité (χ) peuvent être calculés au niveau B3LYP/6-31G (d,p) à l'aide des valeurs d'énergie HOMO et LUMO comme suit [28] :

$$\eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \quad \text{(IV-5)}$$

$$\mu = \frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad \text{(IV-6)}$$

$$\chi = -\mu = -\frac{(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \quad \text{(IV-7)}$$

Les valeurs calculées des paramètres chimiques quantiques des huit composés sont présentées dans le Tableau IV-4. D'après les résultats, on peut noter que le composé PCBM (-4,93 eV) a la plus petite valeur du potentiel chimique (μ) par rapport aux autres composés et cela signifie que le passage des électrons se fera des composés ayant le plus grand potentiel chimique vers celui qui a le plus petit potentiel chimique. Par conséquent, le PCBM se comportera comme un accepteur d'électrons tandis que les autres composés se comporteront comme un donneur d'électrons. Pour l'électronégativité (χ), nous remarquons que le PCBM a la valeur la plus élevée (4,93 eV) indiquant que le PCBM a la capacité d'attirer les électrons de tous les composés étudiés. En outre, pour la dureté chimique (η) on peut constater que le PCBM a une valeur élevée (η=1,18 eV) par rapport à les composés étudies ce qui indique que le transfert d'électrons de ces composés vers le PCBM est possible. Enfin, on remarque que la valeur du moment dipolaire (ρ) pour la molécule BHJ-3 (ρ =19,17 D) est supérieure à celles des autres composés, indiquant que cette molécule est la plus réactive, en effet, ce composé favorise la libération d'électrons vers PCBM.

Tableau IV-4 : Valeurs énergétiques en (eV) de HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}), dureté chimique (η), potentiel chimique (μ), électronégativité (χ) et moment dipolaire (ρ) en (Debye) des molécules étudiées et PCBM obtenus au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

Composés	E_{HOMO}	E_{LUMO}	η	μ	χ	ρ
BHJ-R	-5,32	-3,02	1,15	-4,17	4,17	10,54
BHJ-1	-5,41	-3,15	1,13	-4,28	4,28	12,51
BHJ-2	-5,46	-3,23	1,12	-4 ,35	4,35	13,18
BHJ-3	-5,68	-3,58	1,05	-4,63	4,63	19,17
BHJ-4	-5,45	-3,22	1,12	-4,34	4,34	12,21
BHJ-5	-5,49	-3,29	1,10	-4,39	4,39	12,92
BHJ-6	-5,30	-3,06	1,12	-4,18	4,18	10,25
BHJ-7	-5,10	-3,16	0,97	-4,13	4,13	11,51
PCBM	-6,10	-3,75	1,18	-4,93	4,93	

III.8. Propriétés optiques

Pour comprendre les transitions électroniques probables des huit composés, nous avons calculé via la méthode TD-DFT/CAM-B3LYP avec la base de Pople de qualité 6-31G(d,p) [29,30] en présence de chloroforme ($CHCl_3$) les propriétés optiques pour les différentes molécules BHJ-R et BHJ-i (i=1-7). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV-5 et la Figure IV-8.

Tableau IV-5 : Données d'absorption pour les composés étudiés dans le solvant chloroforme ($CHCl_3$) calculées par TD-DFT au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p)

Compound	Electronic transition	ΔE_{excit} (eV)	λ_{max} (nm)	f = OS	MO character*	LHE**
BHJ-R	S0 →S1	2,3009	538,86	1,6359	H→L (66%)	0,977
BHJ-1	S0 →S1	2,2650	547,39	1,6456	H→L (66%)	0,977
BHJ-2	S0 →S1	2,2268	556,79	1,6999	H→L (66%)	0 ,980
BHJ-3	S0 →S1	2,1328	581,32	1,6855	H→L (63%)	0,979
BHJ-4	S0 →S1	2,2338	555,03	1,6250	H→L (66%)	0,976
BHJ-5	S0 →S1	2,1947	564,92	1,6786	H→L (65%)	0,979
BHJ-6	S0 →S1	2,2479	551,54	1,7836	H→L (66%)	0,984
BHJ-7	S0 →S1	2,0573	602,66	0,7995	H→L (59%)	0,841

* (H: HOMO, L: LUMO)

** LHE = $1\text{-}10^{-f}$

Les longueurs d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), l'énergie d'excitation verticale (ΔE_{excit}), la force de l'oscillateur (f) et l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) dans le solvant (chloroforme) de toutes les molécules calculées par la méthode TD-DFT/CAM-B3LYP/6 -31G (d,p) sont présentés dans le Tableau IV-5 et la Figure IV-8. Comme il est connu, la position et la largeur de la bande principale du spectre d'absorption sont les principaux paramètres qui peuvent influencer le processus de collecte de la lumière et donc l'efficacité de BHJ. Comme le montre le Tableau IV-5, la contribution la plus intense à la

bande principale est une première excitation singulet HOMO-LUMO. Aussi, les premières énergies d'excitation verticale (ΔE) en eV des composés sont classées par ordre croissant BHJ-7 (2,0573)< BHJ-3 (2,1328) <BHJ-5 (2,1947) <BHJ-2 (2,2268) <BHJ-4 (2,2338) <BHJ-6 (2,2479) <BHJ-1 (2,2650) <BHJ-R (2,3009) montrant qu'il y a un décalage du spectre d'absorption vers le rouge (effet bathochrome) lors du passage de BHJ-7 à BHJ-R. Ce qui indique que les molécules BHJ-7 et BHJ-3 qui ont l'énergie d'excitation la plus faible pourraient considérablement améliorer le potentiel de collecte de lumière dans la région des grandes longueurs d'onde. De plus, toutes les molécules ont une force d'oscillateur (f) plus élevée que la molécule de base BHJ-R (1,6359) sauf BHJ-4 (1,6250) et BHJ-7 (0,7995), ce qui démontre que le changement au niveau du groupe accepteur est une voie prometteuse pour améliorer les propriétés de récupération de la lumière. Le Tableau IV-5, montre également qu'il y a un décalage bathochromique en passant de BHJ-R à BHJ-7 dans l'ordre suivant BHJ-R (538,86 nm) < BHJ-1 (547,39 nm) < BHJ-6 (551,54 nm) < BHJ -4 (555,03 nm) <BHJ-2 (556,79 nm) <BHJ-5 (564,92 nm) <BHJ-3 (581,32 nm) <BHJ-7 (602,66 nm), ce qui est cohérent avec les résultats théoriques décrivant l'évolution de l'écart énergétique. En effet, les composés BHJ-3 et BHJ-7 qui ont la plus faible bande interdite de 2,10 eV pour BHJ-3 et de 1,94 eV pour BHJ-7 et les valeurs les plus élevées du maximum d'absorption 581,32 nm pour BHJ-3 et 602,66 nm pour BHJ -7 sont des matériaux prometteurs pour des applications dans le domaine de l'électronique organique. On note également que les valeurs obtenues à partir du LHE de tous les colorants sont comprises entre 0,841 et 0,984, ces valeurs sont très voisines et montrent que toutes ces molécules donneront un photo-courant similaire. La Figure IV-8 montre que tous les composés ont le même profil d'absorption, une bande principale intense est produite à des énergies plus élevées de 400 à 700 nm dans la région visible. Ceci montre qu'il existe un décalage bathochrome lors du passage de BHJ-R à BHJ-1. Cet effet est évidemment dû à la nature du groupement accepteur dans les molécules étudiées. Enfin, nous notons que la molécule BHJ-3 a la plus longue longueur d'onde d'absorption (λ_{max}) parmi ces molécules étudiées, donc cette dernière peut avoir des propriétés plus remarquables dans les domaines photo-physiques.

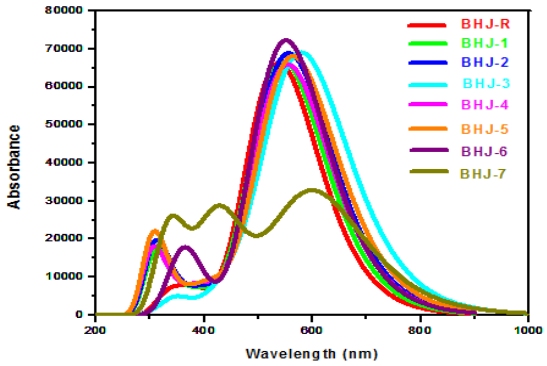


Figure IV-8 : Spectres d'absorption optique UV-visible simulés de tous les composés avec des données calculées par TD-DFT au niveau CAM-B3LYP/6–31G (d,p).

III.9. Propriétés photovoltaïques

Dans cette analyse, on va estimer théoriquement la valeur de la tension à circuit ouvert par une simple relation qui relie l'énergie HOMO du matériau donneur (BHJ-R et BHJ-i (i=1-7)) et l'énergie LUMO du matériau accepteur (PCBM) ($V_{OC} = \frac{1}{q}\left(\left|E_{HOMO}^{(Donneur)} - E_{LUMO}^{(Accepteur)}\right| - 0.3\right)$ [31-33]. Dans le Tableau IV-6, nous présentons les paramètres photovoltaïques (E_{LUMO}, E_{HOMO}, V_{oc} ...) calculés à partir des structures optimisées au niveau DFT/ B3LYP/6-31G (d,p).

D'après les valeurs estimées de V_{oc} présentées dans le Tableau IV-6, on peut remarquer qu'elles sont comprises entre 1,05 et 1,63 eV et augmentent dans l'ordre suivant : BHJ-7 < BHJ-6 < BHJ-R < BHJ-1 < BHJ-5 < BHJ -4 <BHJ-2 <BHJ-3. Ainsi, BHJ-3 est la molécule qui se présente avec le V_{oc} le plus élevé. D'autre part, la différence d'énergie, ($E_{LUMO}^{(Donneur)} - E_{LUMO}^{(Accepteur)}$), entre le niveau LUMO des donneurs d'électrons (BHJ-R et BHJ-i (i=1-7)) et l'accepteur d'électrons (PCBM) est supérieure à 0 eV. Cela montre que le transfert d'électrons du donneur (BHJ-R et BHJ-i (i = 1-7)) à l'accepteur (PCBM) a lieu. Par conséquent, sur la base des bons résultats trouvés à partir de α_i et V_{oc} pour le composé BHJ-3, nous pouvons suggérer qu'il s'agit du meilleur candidat pour des applications dans les cellules BHJ.

Tableau IV-6 : Valeurs d'énergie en (eV) de LUMO (E_{LUMO}) et HOMO (E_{HOMO}) et la tension en circuit ouvert Voc des composés étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-31G(d,p)

Composés	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Voc	α_i
BHJ-R	-5 ,32	-3,02	1 ,27	0,73
BHJ-1	-5,41	-3,15	1,36	0,60
BHJ-2	-5,46	-3,23	1,41	0,52
BHJ-3	-5,68	-3,58	1,63	0,17
BHJ-4	-5,45	-3,22	1,40	0,53
BHJ-5	-5,49	-3,29	1,44	0,46
BHJ-6	-5,30	-3,06	1,25	0,69
BHJ-7	-5,10	-3,16	1,05	0,59
PCBM	-6,10	-3,75	---	---

III.10. Performances photovoltaïques des composés BHJ selon le modèle de Scharber

Le diagramme de Scharber est utilisé pour prédire l'efficacité de la conversion photovoltaïque des molécules conjuguées BHJ-R et BHJ-i (i=1-7) comme donneur et PCBM accepteur [34]. Cette efficacité peut être calculée à partir de l'énergie de la bande interdite et [E_{LUMO} (donneur) − E_{LUMO} (accepteur)] comme indiqué sur la Figure IV-9. A partir de la Figure IV-9, nous avons remarqué que l'efficacité théorique de ces composés varie entre 4,5 et 7%. Les composés BHJ-5 et BHJ-7 atteignent une efficacité supérieure à 7%, suggérant à nouveau que ces composés pourraient être de meilleurs donneurs pour une utilisation dans les cellules solaires BHJ.

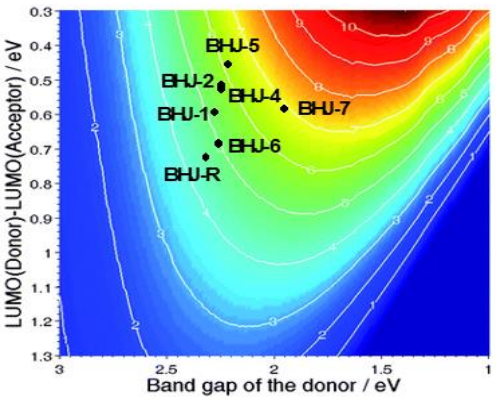


Figure IV-9 : Efficacité d'une cellule solaire organique BHJi-PCBM par rapport à la bande interdite du donneur.

III.11. Modèles 3D-QSPR

III.11.1. Protocole d'alignement avec différentes charges

Sur la base des résultats obtenus DFT et TD-DFT, nous avons constaté que la molécule BHJ-3 s'est avérée être le meilleur candidat pour BHJ, en raison de ses propriétés particulières et de ses valeurs intéressantes de paramètres d'influence comme V_{oc}. À cette fin, à partir des modèles 3D-QSPR et grâce auxquels, nous pouvons prédire les propriétés 3D optimales requises pour améliorer les propriétés V_{oc} des molécules BHJ examinées (Figure IV-10) sur la base de la structure de la molécule modèle BHJ-3 (Figure IV-11). La Figure IV-10 montre la base de données des sept molécules BHJ après leur alignement avec la molécule matrice BHJ-3 (Figure IV-11-A).

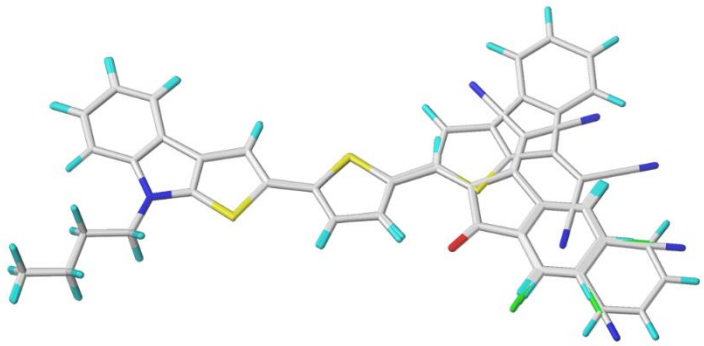


Figure IV-10 : Alignement moléculaire des composés BHJ avec la molécule matrice BHJ-3.

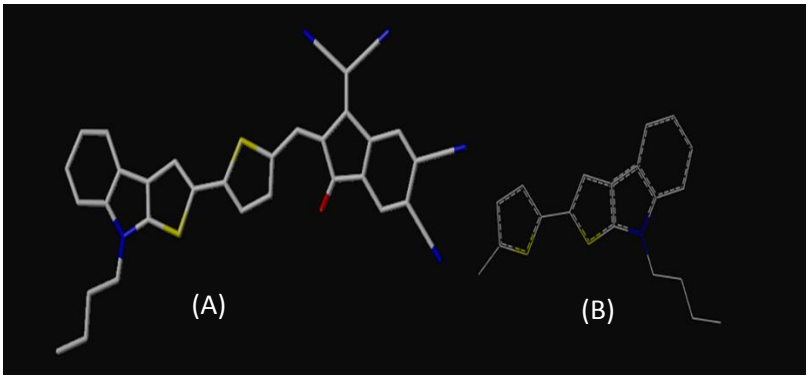


Figure IV-11 : (A) Structure de la molécule modéle BHJ-R, (B) Noyaux communs utilisé dans l'alignement.

Sur la Figure IV-10, nous pouvons remarquer que les sept composés (BHJ-R et BHJ-i (i=1-7)) sont parfaitement alignés avec la structure de la molécule BHJ-3 (Figure IV-11), ce qui peut être confirmé par la superposition parfaite entre les huit composés. Ainsi, les données relatives à la structure des molécules étudiées peuvent être obtenues plus efficacement en calculant les descripteurs de champ (Stérique (S), Électrostatique (E), Hydrophobe (H),

Donneur de liaisons Hydrogène (D) et Accepteur de liaisons Hydrogène (A)) associé à la structure à base d'indole.

III.11.2. Analyse des moindres carrés partiels (PLS)

La méthode des moindres carrés partiels a été utilisée pour établir les modèles linéaires entre les descripteurs de CoMFA et CoMSIA avec la propriété V_{oc}. Dans ce travail, nous avons utilisé les indices statistiques obtenus par l'analyse PLS des modèles CoMFA et CoMSIA afin de vérifier la capacité de ces modèles à établir une relation quantitative entre la structure 3D des composés étudiés et la propriété V_{oc}. Pour cela, nous avons évalué les indices statistiques le coefficient de corrélation conventionnel R^2 (Equation IV-8), erreur standard d'estimation SEE (Equation IV-9) et test de Fisher F en test interne et Y-Randomization en test externe pour les deux modèles développés [35-37].

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (Y_{obs} - Y_{calc})^2}{\sum_{i=1}^{n} (Y_{obs} - \overline{Y}_{calc})^2} \qquad \text{(IV-8)}$$

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum (Y_{obs} - \bar{Y}_{clc})^2}{n - (k+1)}} \qquad \text{(IV-9)}$$

où Y_{clc}, Y_{obs} et $\bar{Y}$ représentent les valeurs prédites, observées et moyennées de V_{oc}, n-(k+1) degrés de liberté, n étant le nombre de variables.

Le Tableau IV-7 présente les résultats des analyses statistiques PLS obtenues via CoMFA et CoMSIA. À partir du Tableau IV-7, nous pouvons remarquer que les modèles 3D-QSPR utilisés donnent lieu à une stabilité et une efficacité élevée, représentées par des valeurs élevées de R^2 (0,988 et 0,986), de Q^2 (0,62 et 0,58), de F (56,97 et 45,44) et à de faibles valeurs SEE (0,027 et 0,033) respectivement pour les modèles CoMFA et CoMSIA. Les bonnes valeurs de R^2 (proche de 1) peuvent être confirmées par la stabilité linéaire des valeurs de V_{oc} observées par rapport aux valeurs de V_{oc} prédites à partir des modèles CoMFA (Figure IV-12-A) et CoMSIA (Figure IV-13-B). De plus, les faibles valeurs de SEE peuvent être justifiées par leurs graphiques (Figure IV-12-B et 13-B), ce qui indiquent la légère limitation des valeurs résiduelles normalisées entre les valeurs de V_{oc} observées et prédites par les modèles QSPR/CoMFA et QSPR/CoMSIA. De plus, à partir des fractions de contribution, nous pouvons constater que la propriété V_{oc} des molécules BHJ est fortement corrélée avec les descripteurs S, E, H et A.

Tableau IV-7 : Paramètres statistiques des modèles CoMFA et CoMSIA obtenus par l'analyse PLS.

	Q^2	R^2	SEE	F	N	Fractions				
						S	E	H	D	A
CoMFA	0,62	0,988	0,027	56,97	4	0,573	0,427	-	-	-
CoMSIA	0,58	0,986	0,033	45,44	4	0,085	0,228	0,337	0	0,35

Q^2 = coefficient de corrélation de validation croisée ;
N = nombre optimal de composants déterminé par l'étude de validation croisée PLS-LOOCV ;
SEE = erreur type d'estimation ;
R^2 = coefficient de corrélation conventionnel ;

Tous les indices statistiques obtenus confirment le haut pouvoir prédictif des modèles 3D-QSPR dans ce travail pour estimer la propriété V_{oc} à partir de la structure 3D des huit molécules étudiées. Le Tableau IV-8 présente la synthèse des prédictions obtenues par les deux modèles CoMFA et CoMSIA concernant les valeurs de V_{oc}, ainsi que les valeurs résiduelles entre les V_{oc} observées et prédites.

Tableau IV-8 : Les valeurs observées, prédites et résiduelles obtenues par les modèles CoMFA et CoMSIA

		CoMFA		CoMSIA	
Composés	**V_{oc}**	**predicted(V_{oc})**	**Residuals**	**predicted(V_{oc})**	**Residuals**
BHJ-R	1,27	1,28	-0,017	1 ,300	-0,036
BHJ-1	1,36	1,37	-0,016	1,364	-0,009
BHJ-2	1,41	1,38	0,024	1,410	-0,005
BHJ-3	1,63	1,64	-0,014	1,620	0,006
BHJ-4	1,40	1,37	0,024	1,363	0,032
BHJ-5	1,44	1,42	0,014	1,440	-0,005
BHJ-6	1,25	1,26	-0,017	1,230	0,014
BHJ-7	1,05	1,04	0,002	1,040	0,004

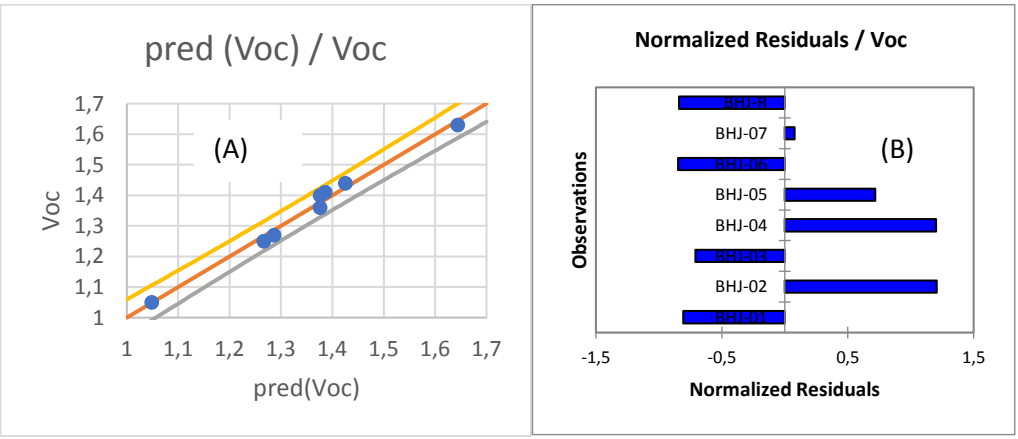


Figure IV-12 : Valeurs de V_{oc} observées par rapport aux prévisions (A), graphique résiduel (B) basé sur le modèle CoMFA.

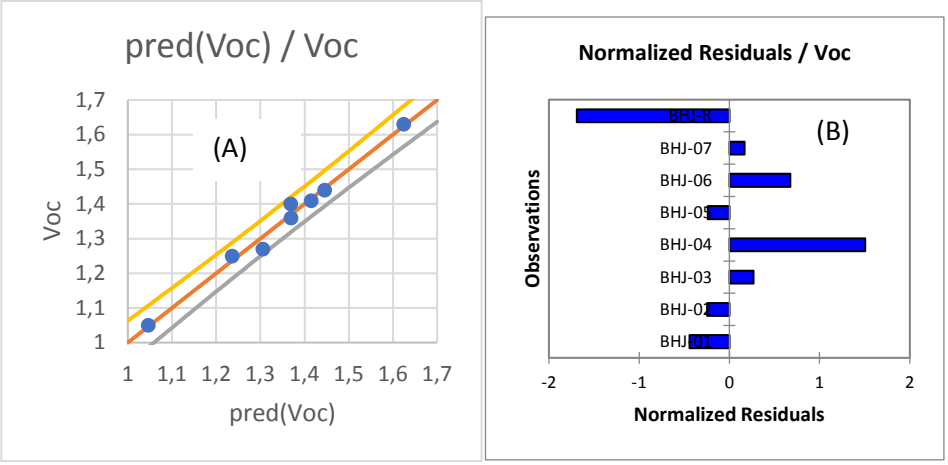


Figure IV-13 : Les valeurs de V_{oc} observées par rapport aux prévisions (A), tracé résiduel (B) basé sur le modèle CoMSIA.

De plus, nous effectuons le test de randomisation Y par cinq essais randomisés. Nous réalisons ce test par la redistribution aléatoire des valeurs de V_{oc} observées aux molécules de BHJ étudiées. Le test de randomisation Y a été réalisé en effectuant une reconstruction aléatoire des modèles 3D-QSPR sous les mêmes hypothèses sous lesquelles les modèles originaux QSPR ont été développés. Dans ce test, de nouvelles valeurs de R^2 et Q^2 sont obtenues pour les modèles aléatoires, et la limite de l'écart entre les valeurs (R^2) du modèle original et celles (R_r^2) du modèle aléatoire est mesurée par l'indicateur ${}^cR^2_p$ (Equation IV-10) [38].

$$ {}^cR_p^2 = R \times \sqrt{R^2 - R_r^2} \qquad \text{(IV-10)} $$

En revanche, le modèle testé est fort et la corrélation obtenue entre les descripteurs moléculaires calculés et la propriété prédite si les valeurs R et Q des modèles aléatoires sont inférieures aux valeurs R et Q des modèles originaux. Aussi, la valeur de ${}^cR^2_p$ doit être supérieure à 0,5 pour exclure l'hypothèse que l'efficacité des modèles développés soit obtenue par hasard. Le Tableau IV-9 présente les résultats du test de randomisation Y obtenus pour les modèles CoMFA et CoMSIA.

Tableau IV-9 : Les valeurs de Q^2 et R^2 et cR^2p après les tests de randomisation Y.

	CoMFA			CoMSIA/SEH		
Itération	$\mathbf{Q^2_{yrand}}$	$\mathbf{R^2_{yrand}}$	$\mathbf{{}^cR_p^2}$	$\mathbf{Q^2_{yrand}}$	$\mathbf{R^2_{yrand}}$	$\mathbf{{}^cR_p^2}$
Original	0,62	0,980	-	0,58	0,980	-
01	-0,49	0,521	0,63	-0,34	0,620	0,56
02	0,10	0,649	0,54	-0,48	0,518	0,63
03	-0,41	0,491	0,65	0,25	0,780	0,42
04	-0,38	0,581	0,59	-0,37	0,560	0,60
05	-0,52	0,617	0,56	-0,42	0,640	0,54

Le Tableau IV-9 montre que les valeurs de R^2 et Q^2 pour les cinq modèles aléatoires sont inférieures à leurs correspondants dans les modèles originaux, et que les valeurs moyennes de ${}^{c}R^2_p$ sont supérieures à 0,5. Cela indique que la performance des modèles CoMFA et CoMSIA développés n'est pas hasard.

III.11.3. Analyse 3D du CoMFA et du CoMSIA

Concernant les descripteurs moléculaires 3D représentés par les fractions des champs S, E, H, D et A dans le Tableau IV-7, nous pouvons remarquer que le modèle CoMFA est développé avec les descripteurs S et E avec des contributions élevées de 0,573 et 0,427, respectivement. Aussi, le modèle CoMSIA est développé par la contribution de chacun des champs S de 0,085, E de 0,228, H de 0,337 et A de 0,35, alors que le champ D n'a pas contribué au développement de ce modèle. Pour confirmer notre choix de la molécule BHJ-3 comme meilleure molécule utilisée comme donneur dans la cellule BHJ et dans le but d'améliorer la propriété V_{oc} de ces molécules, nous présentons les cartes de contour générées à partir de l'analyse des modèles CoMFA et CoMSIA développé pour décrire les exigences structurelles 3D du composé BHJ-3. Dans ce travail, nous présentons tous les contours exprimant des contributions de 80% pour les zones favorables et 20% défavorables pour les propriétés de V_{oc} dans les Figures IV-14 et IV-15, respectivement.

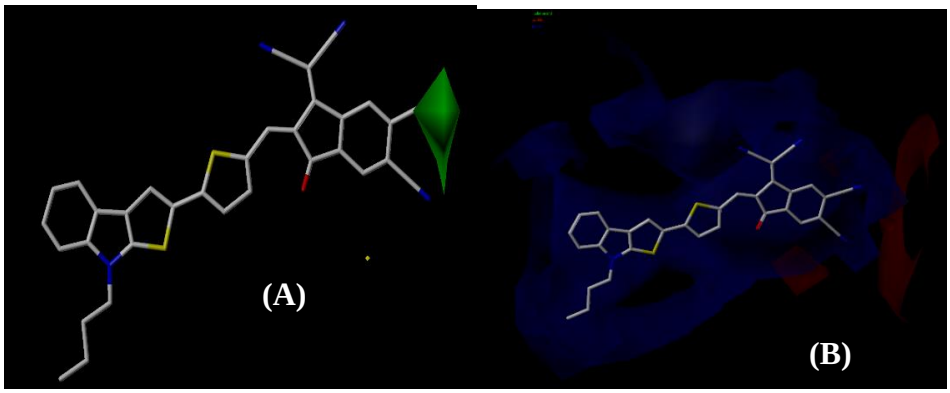


Figure IV-14 : (A) Cartes de contour stériques de CoMFA, (B) Cartes de contour électrostatiques de CoMFA.

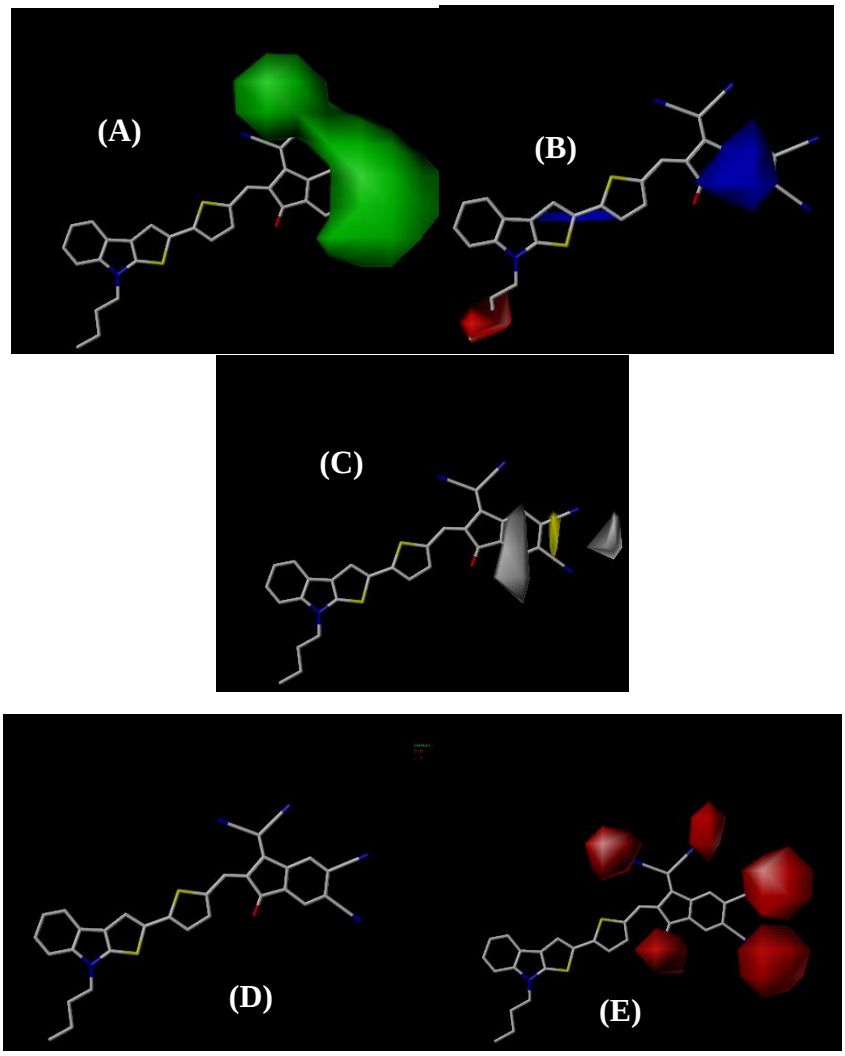


Figure IV-15 : (A) Champs stériques, (B) Champs électrostatiques, (C) Champs hydrophobes, (D) Champs donneurs de liaison (E) et contours magenta de CoMSIA.

À partir de la Figure IV-14, nous pouvons noter que le contour vert (Figure IV-14-A) indique le site approprié pour introduire de grands groupes pour améliorer la puissance V_{oc}. Cette hypothèse est confirmée par le Tableau IV-6 lorsque les molécules d'hydrogène dans les sites ortho et méta de la molécule de base BHJ-R (V_{oc} = 1,27) ont été remplacées par des atomes de fluor et de chlore. La valeur V_{oc} de ces molécules a augmenté à 1,36 (BHJ-1) et 1,41 (BHJ-2). D'autre part, d'après les cartes de contour électrostatique de CoMFA (Figure IV-14-B), le contour bleu indique la région où la charge positive augmente V_{oc}, tandis que le contour rouge indique la région où la charge négative augmente V_{oc}. De plus, à partir de la Figure IV-15, le contour vert des champs stériques (Figure IV-15-A) indique les régions où les grands groupes améliorent la V_{oc}, tandis que les contours jaunes indiquent les régions où les grands groupes diminuent la V_{oc}, ce qui confirme l'hypothèse observée par le modèle CoMFA. De plus, pour les champs électrostatiques (Figure IV-15-B), les contours rouges indiquent les régions où les groupes donneurs d'électrons diminuent V_{oc}, les contours bleus

montrent les régions où les groupes donneurs d'électrons augmentent V_{oc}. On constate alors que dans les champs hydrophobes (C), les contours jaunes montrent que les groupements hydrophobes sont favorables, tandis que les contours blancs indiquent que les groupements hydrophobes sont défavorables. Cela signifie que le V_{oc} peut augmenter lorsque le groupement phtalonitrile est enrichi en radicaux hydrophiles. Cela se produit par la production d'une force électrique constante entre la structure des molécules étudiées et la solution aqueuse grâce à la formation de liaisons hydrogène entre les deux pôles (composé-solution aqueuse). Par contre, à partir de la Figure IV-15-D, on peut voir que le descripteur (D) n'a généré aucun contour sur la structure de la molécule BHJ-3, ceci peut s'expliquer par la valeur de la fraction nulle de ce descripteur prédite par le modèle CoMSIA dans le Tableau IV-7. De ce constat, la raison pour laquelle le descripteur (D) n'a pas contribué au développement du modèle CoMSIA peut être due au fait qu'il existe une forte relation colinéaire entre ce descripteur et le descripteur (A). Alors que nous remarquons que le descripteur de champ (A) dans le modèle CoMSIA est associé à la caractéristique V_{oc} à hauteur de 35 % de la contribution (Figure IV-15-E). À partir de la Figure IV-15-E, les contours magenta montrent les régions où les substituants accepteurs de liaison H augmentent V_{oc}, tandis que les contours rouges indiquent les régions où les substituants accepteurs de liaison H diminuent V_{oc}. Cela signifie que la propriété V_{oc} des composés BHJ étudiés peut diminuer lorsque les groupes acétonitrile ou oxygène sont substitués par des radicaux donneurs de liaisons hydrogène. Grâce aux modèles 3D-QSPR obtenus via CoMFA et CoMSIA, les propriétés structurales 3D les plus importantes favorables à l'amélioration des propriétés V_{oc} des molécules BHJ examinées dans ce travail sont rapportées dans la Figure IV-16. Par conséquent, la structure de la molécule BHJ-3 peut être considérée comme modèle pratique pour concevoir de nouveaux composés de cellules BHJ ainsi que pour prédire leurs propriétés V_{oc}.

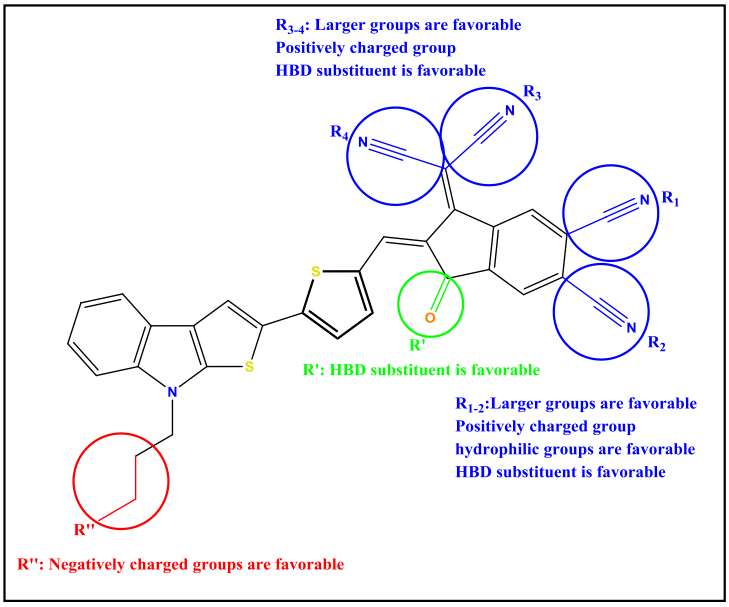
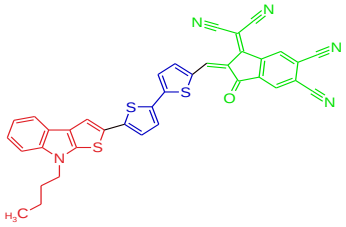
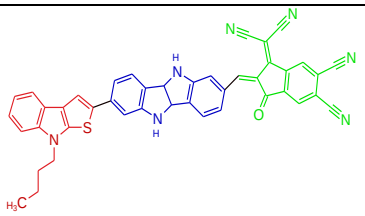
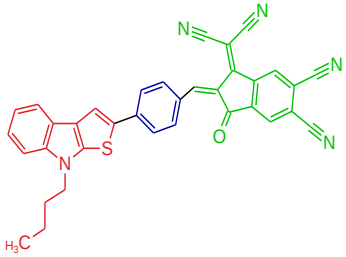
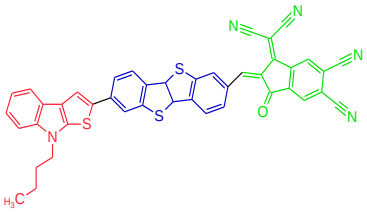
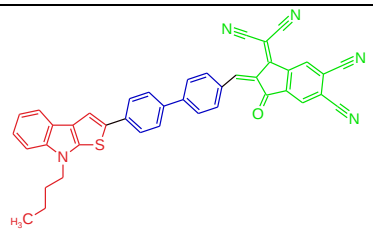
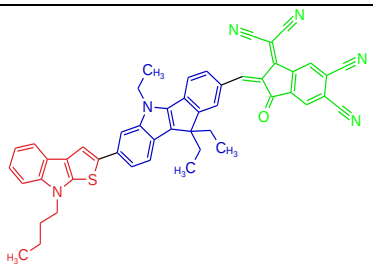
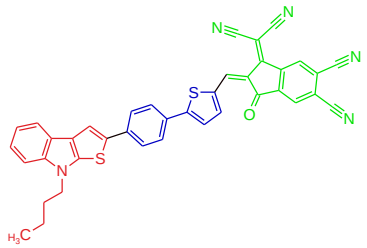
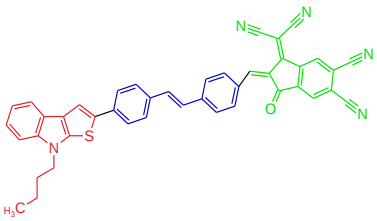
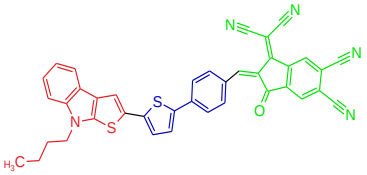
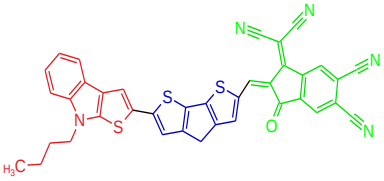


Figure IV-16 : Propriétés structurales de la molécule BHJ-3 adaptées pour la modification et la conception d'autres molécules.

Sur la base des propriétés structurales obtenues par les résultats DFT et les modèles 3D-QSPR, nous avons conçu dix nouvelles molécules (BHJ-3a, BHJ-3b, BHJ-3c, BHJ-3d, BHJ-3e, BHJ-3f, BHJ-3g, BHJ -3h, BHJ-3i et BHJ-3j). Les structures des molécules proposées et leurs V_{oc} prédits sont présentés dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Structures des molécules nouvellement conçues et leur V_{oc} en eV prédit (pred) par les modèles CoMFA et CoMSIA.

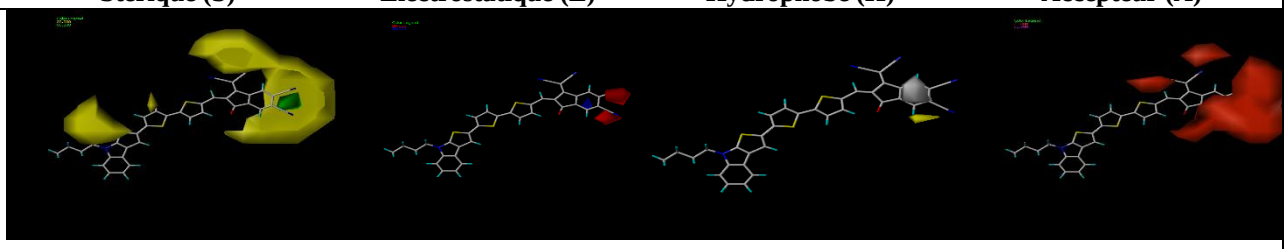
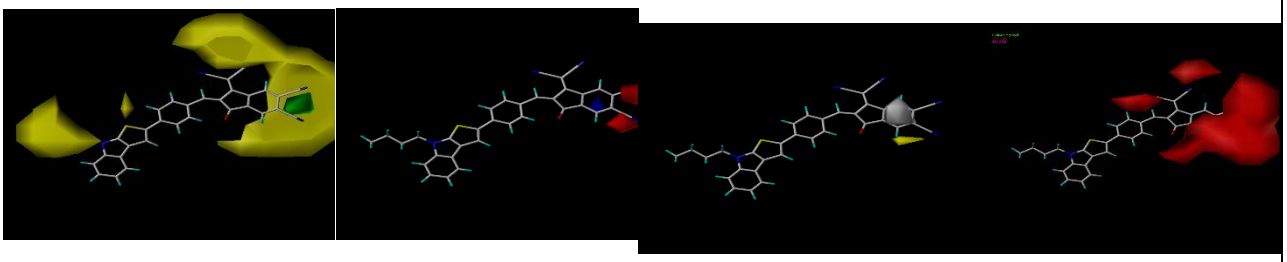
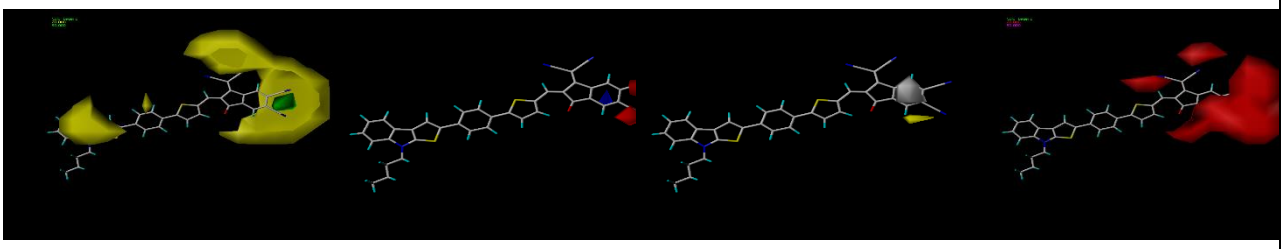
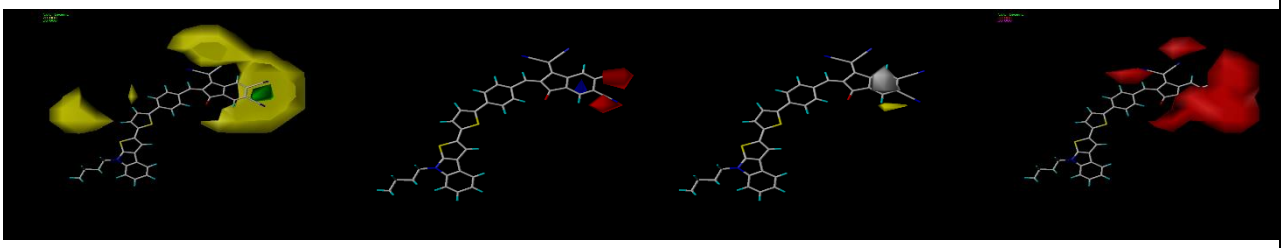
Molécules	Structures	Pred (V_{oc})		Molécules	Structures	Pred (V_{oc})	
		CoMFA	CoMSIA			CoMFA	CoMSIA
BHJ-3a		1,864	1,862	**BHJ-3f**		1,727	2,204
BHJ-3b		1,808	2,218	**BHJ-3g**		1,631	2,304

BHJ-3c		1,632	2,524	**BHJ-3h**		1,687	2,419
BHJ-3d		1,703	2,431	**BHJ-3i**		1,721	2,211
BHJ-3e		1,619	2,311	**BHJ-3j**		1,675	2,335

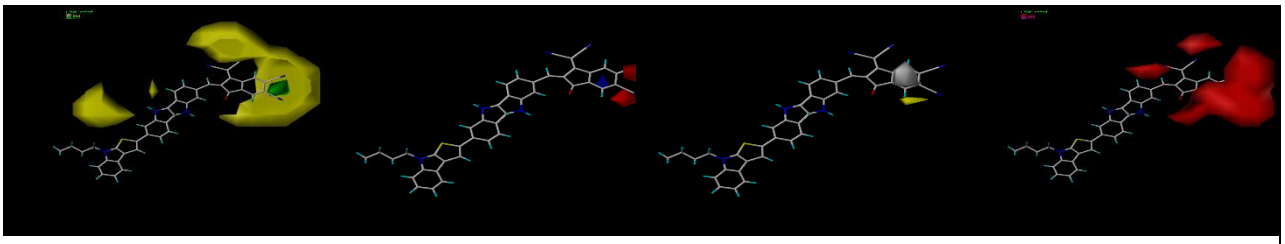
D'après le Tableau IV-10, nous pouvons remarquer que les valeurs de V_{oc} prédites par les modèles CoMFA et CoMSIA pour les dix composés sont significativement améliorées par rapport à la valeur de V_{oc} de la molécule de référence BHJ-3 (1,63 eV). On peut également remarquer que les valeurs de V_{oc} prédites par le modèle CoMSIA sont supérieures à celles prédites par le modèle CoMFA. Cela signifie que le modèle CoMSIA décrit avec précision la relation quantitative entre les V_{oc} et les champs moléculaires accepteur de liaisons stériques, électrostatiques, hydrophobes et hydrogène.

L'écart entre les valeurs de V_{oc} prédites par les modèles CoMFA et CoMSIA peut s'expliquer par le fait que le modèle CoMFA a prédit les valeurs de V_{oc} sur la base des contributions des descripteurs de champ S, E uniquement, alors que le modèle CoMSIA a prédit les valeurs de V_{oc} sur la base des contributions des quatre descripteurs de champ S, E et H et A. Par conséquent, les changements au niveau de π-espaceur ont montré un effet positif significatif sur l'amélioration des valeurs de V_{oc}. Le Tableau IV-11 présente les cartes de contour générées par le modèle CoMSIA concernant les contributions des descripteurs de champ S, E, H et A sur la structure des molécules nouvellement conçues (BHJ-3a, BHJ-3b, BHJ-3c, BHJ-3d, BHJ-3e, BHJ-3f, BHJ-3g, BHJ-3h, BHJ-3i et BHJ-3j). De ce qui précède, nous pouvons conclure que l'intégration de 3D-QSPR de la DFT, et de la TD-DFT était favorable à la conception de nouveaux composés BHJ à haute efficacité V_{oc}.

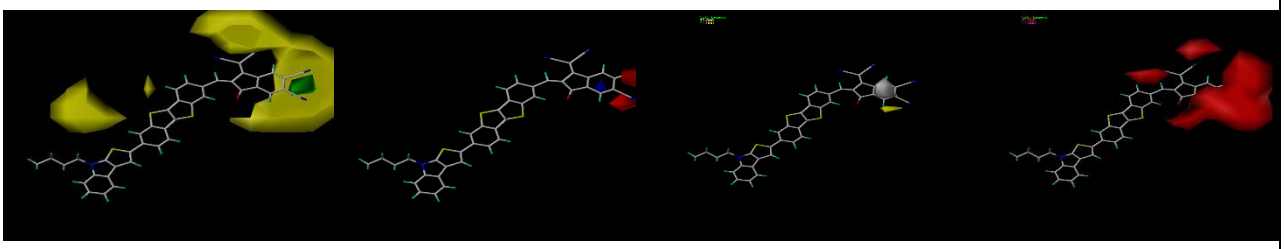
Tableau IV-11 : Cartes de contour des champs descripteurs moléculaires S, E, H, A des structures moléculaires BHJ proposées

Composés	Stérique (S)	Électrostatique (E)	Hydrophobe (H)	Accepteur (A)
BHJ-3-a				
BHJ-3-b				
BHJ-3-c				
BHJ-3-d				
BHJ-3-e				

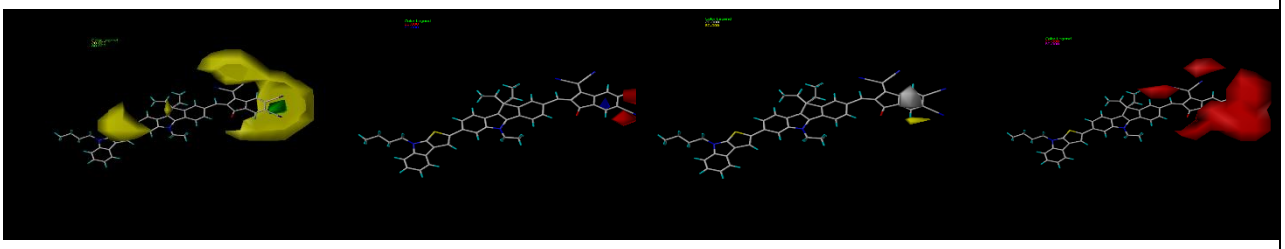
BHJ-3-f



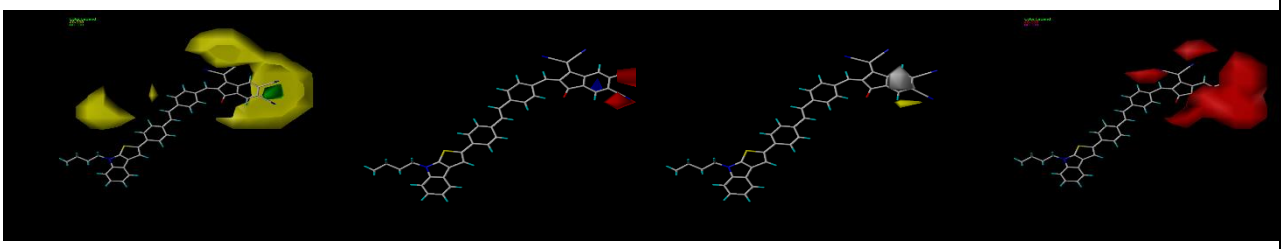
BHJ-3-g



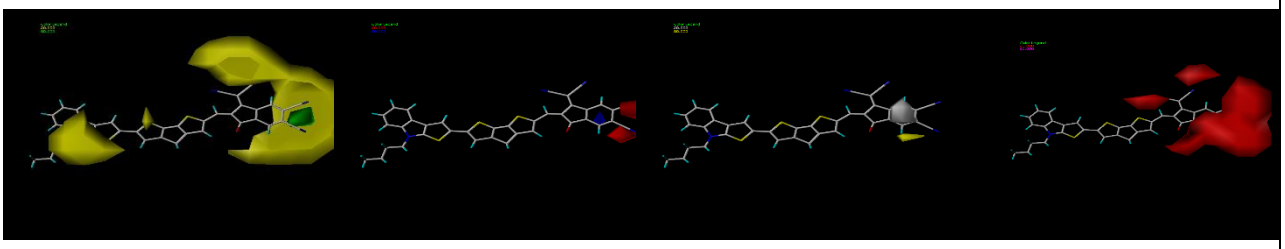
BHJ-3-h



BHJ-3-i



BHJ-3-j



V. Conclusion

Dans ce chapitre, la structure électronique et les propriétés optiques de huit nouvelles molécules à base de 8-alkyl-8H-thiéno [2,3-b] indole ont été déterminées à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité DFT et de sa variante dépendante du temps TD-DFT. Nous avons abordé les propriétés électroniques (E_{HOMO}, E_{LUMO} et gap énergétique (E_{gap})), l'analyse des

orbitales de liaison naturelle (NBO), les paramètres chimiques quantiques (dureté chimique η, potentiel chimique μ, électronégativité χ) et les propriétés optiques. De plus, les résultats indiquent que les modifications de l'accepteur ont eu un grand effet sur E_{gap} et une grande amélioration par rapport à la molécule de base BHJ-R, confirmant que la nature de l'accepteur est très importante pour améliorer les performances de la cellule BHJ. De plus, toutes les molécules conçues présentent une différence d'énergie réduite de l'ordre de 2,26 eV à 1,96 eV par rapport à la molécule de base BHJ-R (2,30 eV). Tandis que, le calcul des différentes propriétés des composés étudiés montre que tous les composés étudiés absorbent dans le visible et présentent un décalage bathochrome. De plus, nous avons constaté que le rendement de conversion de puissance le plus élevé estimé par le modèle de Scharber atteignait 7 %. En effet, le composé BHJ-3 a une faible bande interdite et la valeur la plus élevée d'absorption maximale est un matériau promoteur pour une application en tant que donneur dans les cellules BHJ. Motivés par ces résultats, nous avons développé modèle 3D-QSPR basé sur les approches CoMFA et CoMSIA pour prédire les propriétés tridimensionnelles les plus importantes de BHJ-3. Grâce à ces résultats, nous avons conçu 10 nouvelles molécules (BHJ-3a, BHJ-3b, BHJ-3c, BHJ-3d, BHJ-3e, BHJ-3f, BHJ-3g, BHJ-3h, BHJ-3i et BHJ-3j) qui ont des valeurs de V_{oc} très intéressantes.

Références

[1] A. N. Bakiev, R. A. Irgashev, E. V. Shklyaeva, A. N. Vasyanin, G. G. Abashev, G. L. Rusinov, and V. N. Charushin, ARKIVOC 5, 11-19 (2018).
[2] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648−5652 (1993).
[3] R. EL Mouhi, A. Slimi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. El Khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Kurban, Physica B 636, 413850 (2022).
[4] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B: Condens. Matter. 37, 785 (1988).
[5] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian 09, Revision A02 (Gaussian Inc, Wallingford, 2009).
[6] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5.0 (Semichem Inc., Shawnee, 2005).
[7] J. P. Foster, F. Weinhold, Journal of the American Chemical Society 102, 7211–7218 (1980).
[8] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 393, 51-57 (2004).
[9] K. Jaffar et al., Polymer 245, 124675 (2022).
[10] C. Adamo, V. Barone, Chem. Phys. Lett. 330, 152-160 (2000).
[11] D.P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, L. Sun, Chem. Commun. 21, 2245-2247 (2006).
[12] SYBYL-X. Get the software safely and easily., Softw. Inf. (n.d.). https://sybyl-x.software.informer.com/2.0/ (accessed July 17, 2021).
[13] M. Ouassaf, S. Belaidi, S. Khamouli, H. Belaidi, S. Chtita, Acta Chim. Slov. 68 (2021).
[14] W. Zhu, G. Chen, L. Hu, X. Luo, C.M. Puah, K. Chen, H. Jiang, Bioorg. Med. Chem. 13, 313–322 (2005).
[15] O. Daoui, N. Mazoir, M. Bakhouch, M. Salah, A. Benharref, A. Gonzalez-Coloma, S. Elkhattabi, M.E. Yazidi, S. Chtita, Struct Chem. (2022).
[16] S. Chtita, R. Hmamouchi, M. Larif, M. Bouachrine, T. Lakhlifi, J. Taibah Univ. Sci. 10, 868–876 (2016).
[17] O. Daoui, S. Elkhattabi, S. Chtita, R. Elkhalabi, H. Zgou, A.T. Benjelloun, Heliyon. 7, 7463 (2021).
[18] Y. Ait Aicha, Si M. Bouzzine, Z. M. Fahim, T. Zair, M. Bouachrine, M. Hamidi, Computational and Theoretical Chemistry 1036, 22-30 (2014).
[19] 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, 112572 (2020).
[20] R. EL Mouhi, S. El Khattabi, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, Res. Chem. Intermed. 45, 1327–1340 (2019).
[21] M. Xu, S. Wenger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, J. Phy. Chem. 113, 2966–2973 (2009).
[22] S. ElKhattabi, M. Hachi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Mol. Model. 25 (2019).
[23] M.R. Narayan, Renew. Sust. Energy Rev. 16, 208-215 (2012).
[24] D. Jacquemin, E.A. Perpète, I. Ciofini, C. Adamo, Acc. Chem. Res. 42, 326–334 (2009).
[25] D. Jacquemin, E.A. Perpète, G. Scalmani, M.J. Frisch, I. Ciofini, C. Adamo, Chem. Phys. Lett. 448, 3-6 (2007).
[26] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett. 393, 51-57 (2004).
[27] I. Ciofini, C. Adamo, J. Phys. Chem. A 111, 5549–5556 (2007).
[28] R.G. Pearson, Proc. Natl. Acad. Sci. 8440, 8440-8441 (1986).
[29] D. Jacquemin, E.A. Perpete, I. CiofiniI, C. Adamo, Acc. Chem. Res. 42, 326 (2009).
[30] C. Adamo, D. Jacquemin, Chem. Soc. Rev. 42, 845 (2013).
[31] C.J. Brabec, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 83, 273-292 (2004).
[32] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, Appl. Phys. Lett. 78, 841 (2001).
[33] L. Ye, Sh. Zhang, D. Qian, Q. Wang, J. Hou, J. Phys. Chem. C 117, 25360 (2013).
[34] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, and C.J. Brabec, J. Adv. Mater. 18, 789 (2006).
[35] P. Geladi, Y. L. Xie, A. Polissar, P. Hopke, J. Chemom. 12, 337–354 (1998).
[36] Z. Ul Haq, R. Uddin, L.K. Wai, A. Wadood, N.H. Lajis, J. Mol. Model. 17, 1149–1161 (2010).
[37] S.Wold, P. Geladi, K. Esbensen,; J. Öhman, J. Chemom. 1, 41–56 (1987).
[38] U. Mahmood, S. Rashid, S. Ishrat Ali, R. Parveen, Z.-Haq, N. Ambreen, K. M. Khan, S. Perveen, W. Voelter, Int. J. Mol. Sci. 12, 8862-8877 (2011).

Chapitre V :

Études théoriques DFT, DFTB et TD-DFT de molécules π-conjuguées à base de thiéno[2,3-b] indole pour des applications de cellules solaires à colorant

I. Introduction

Les cellules solaires sensibilisées par des colorants (DSSC) ont reçu ces dernières années une attention considérable vue leur que possibilisées de convertir l'énergie solaire en électricité [1-4]. De nombreux composés ont été testés depuis leur description par Grätzel et al. en 1991 [5-7]. Bien que les DSSC basés sur des photosensibilisateurs au ruthénium (Ru) aient atteint des valeurs intéressantes d'efficacité de conversion de l'énergie solaire en électricité de 11 % [6-10]. Par ailleurs, les DSSC basées sur des molécules organiques π-conjuguées sont devenues plus intéressantes dans de nombreuses recherches récentes pour leur utilisation dans les cellules photovoltaïques [11,12] en raison de leur faible coût, de leur faible masse et de la facilité de leur flexibilité, ainsi que des meilleures performances par rapport aux cellules solaires à base de Si et de Ru [13,14]. Généralement, les systèmes DSSC sont formés à partir d'un semi-conducteur (typiquement TiO_2) sensibilisé par des colorants moléculaires, capable de capter la lumière dans le visible en présence d'un électrolyte redox (iodure/triiodure I^-/I_3^-) [15,16]. Dans les DSSC, la lumière incidente provoque des excitations électroniques de colorants sensibilisés conduisant à l'injection d'électrons dans la bande de conduction de l'oxyde métallique nanocristallin, puis, les colorants captent les électrons du couple redox existant dans l'électrolyte en solution [17]. Ces colorants moléculaires peuvent produire de l'électricité si au moins deux conditions sont remplies, à savoir que l'énergie de son orbitale moléculaire HOMO doit être inférieure à l'énergie HOMO de l'électrolyte pour accepter les électrons d'une paire d'électrolytes redox (comme I^-/I_3^-) et que l'orbitale moléculaire LUMO doivent avoir une énergie supérieure à celle de la bande de conduction du semi-conducteur (TiO_2). La plupart des colorants organiques étudiés sont simulés avec une structure donneur-π-accepteur (D-π-A) [18], dans laquelle, le transfert de charge intramoléculaire (ICT) du donneur vers l'accepteur génère la photoexcitation qui se produira lors du transfert d'électrons vers la bande de conduction du semi-conducteur à travers le groupement accepteur. De nombreux colorants organiques sans métal, tels que la triphénylamine [19-21], l'indoline [22,23] ont été signalés comme des sensibilisateurs efficaces pour les DSSC. En 2015, Irgashiv et al. [24] ont synthétisé une série de deux colorants (IK-1 et IK-2) avec une configuration D – π – A, à utiliser dans les cellules solaires sensibilisées par un colorant. De plus, l'efficacité de conversion de puissance (PCE) des composés synthétisés a atteint 6,3%. Récemment, de nombreuses études théoriques basées sur ces colorants (IK-1 et IK-2) ont donné de bons résultats [25-28].

Motivés par ces résultats, nous avons l'intention d'étudier les effets de l'architecture des molécules (D-π-A, D-D′-π-A, D-π-D′-A, DA′-π-A et D-π-A′-A) (Figure V-1) sur les propriétés géométriques, électroniques et optiques, afin d'établir la relation entre la structure chimique et les performances de l'appareil. Dans les systèmes étudiés, le thiéno[2,3-b]indole est utilisé comme donneur, le thiophène comme unité de bridge, l'acide cyanoacrylique (CA) comme fragment accepteur ces dernier a été couramment utilisé comme groupement accepteur en raison de ses propriétés intéressante d'injection d'électrons et de la réponse spectrale accrue basée sur un fort transfert de charge intramoléculaire (ICT) [29-31], Le second donneur D′ est le 9,9-diéthyl-9H-fluorène [32] et le second accepteur A' est le benzothiadiazole [33] utilisé comme second accepteur. Enfin, pour voir l'influence du transfert d'électrons entre les colorants et TiO_2, nous avons attaché des colorants au cluster $(TiO_2)_8$ et effectué des calculs théoriques à l'aide du logiciel Dmol^3 [53].

II. Approche théorique

Tous les calculs DFT et de sa variante TD-DFT ont été effectués avec le programme Gaussian 09 [34] supporté par l'interface GaussView 5.1.8 [35]. La structure géométrique des composés étudiés a été optimisée dans l'état fondamental (S0) en utilisant la fonctionnelle d'échange de corrélation B3LYP, combiné avec le 6-31G (d,p) ensemble de bases atomiques. Nous avons également utilisé la méthode de la fonctionnelle de la densité des liaisons fortes (DFTB) qui permet de traiter des systèmes de plus de dix atomes et qui donne des résultats très intéressants [36,37]. Ainsi, les propriétés électroniques ont également été étudiées à l'aide de calculs DFTB en code DFTB+ [38] avec la base de paramètres de Slater-Koster mio-1-1 [39,40]. L'analyse de populations des orbitales naturelles (NBO) [41] a également été effectuée à l'aide du programme NBO 6.0 implémenté dans le logiciel Gaussian09. De plus, le calcul de la densité d'états électroniques (DOS) a été réalisée par le package GaussSum [42] avec B3LYP/6-31G (d, p). Par ailleurs, l'énergie d'excitation, les propriétés optiques, la force de l'oscillateur et le spectre ultraviolet-visible (UV-Vis) ont été obtenus par des calculs TD-DFT avec la fonctionnelle d'échange corrélation du CAM-B3LYP [43,44] dans le chloroforme ($CHCl_3$) selon le modèle de continuum polarisable (PCM) du formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM) [45,46] pour évaluer l'effet de solvant afin de prédire les spectres expérimentaux avec une précision raisonnable. En effet, le choix de fonctionnelle CAM-B3LYP car elle donnait des résultats plus fiables et plus précis et elle a été utilisée dans plusieurs études récentes [47-49]. Pour modéliser l'adsorption des colorants étudiés sur la

surface $(TiO_2)_8$ d'anatase (101) ont été réalisées à l'aide d'un package $DMol^3$ implémenté dans Materials Studio [50,51]. L'optimisation du colorant complexe dye@$(TiO_2)_8$ ont été optimisés à l'aide de la méthode généralisée Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [52] Méthode d'approximation corrigée par gradient généralisée (GGA) fonctionnelle avec la polarisation numérique à double ensemble de base (DNP) qui est l'ensemble de base de la plus haute qualité disponible dans $DMol^3$ [53]. D'autre part, le niveau TD-CAM-B3LYP/6-31G (d,p) a été utilisé pour comprendre les différents effets de l'ajout de donneurs et d'accepteurs auxiliaires sur les propriétés optiques des complexes dye@$(TiO_2)_8$.

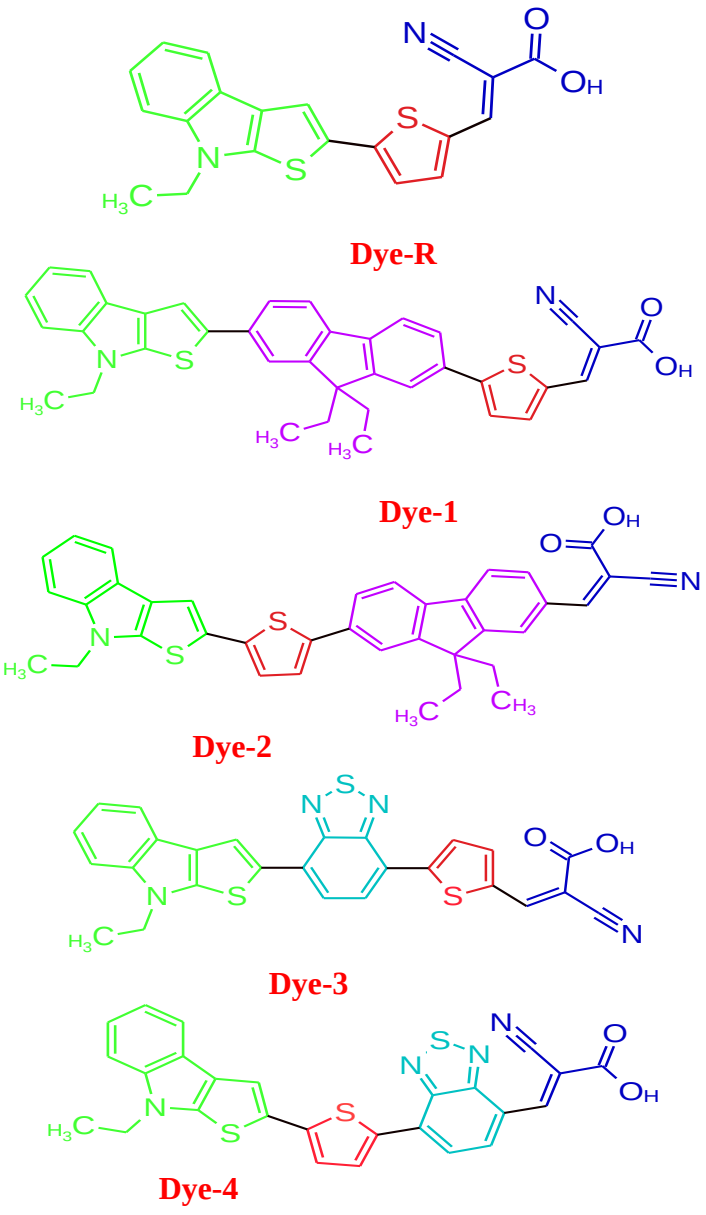


Figure V-1 : Structures géométriques des composés étudiés.

III. Résultats et discussion

III.1. Propriétés géométriques

Les géométries optimisées de tous les colorants (Dye-R, Dye-1, Dye-2, Dye-3 et Dye-4) obtenues à l'aide du niveau B3LYP/6–31G (d,p) sont représentées sur la Figure V-2. Nous avons déterminé les paramètres, angles dièdres Φ_i (◦) et distances de liaison d_i (Å) à partir des structures optimisées (Tableau V-1). Les longueurs de liaison obtenues (d) pour tous les colorants étudiés varient entre 1,42 et 1,46 Å. Ces valeurs sont suffisantes pour avoir un transfert d'électron du donneur (thiéno[2,3-b]indole) vers l'accepteur (acide cyanoacrylique). À partir du Tableau V-1, on remarque que Dye-R est presque planaire (~180°) et après addition du 9,9-diméthyl-9H-fluorène entre le donneur et le π-espaceur ou entre le π-bridge et l'accepteur l'angle dièdre diminue légèrement (154°). Une constatation similaire a été faite après l'ajout du benzothiadiazole entre le π-espaceur et l'accepteur (Dye-4) l'angle dièdre a diminué. Tandis que l'incorporation du benzothiadiazole entre le donneur et le π-bridge (Dye-3) permet de maintenir la conformation planaire de toutes les molécules étudiées. Ces résultats montrent que Dye-3 possède le meilleur transfert de charge (Tableau V-1).

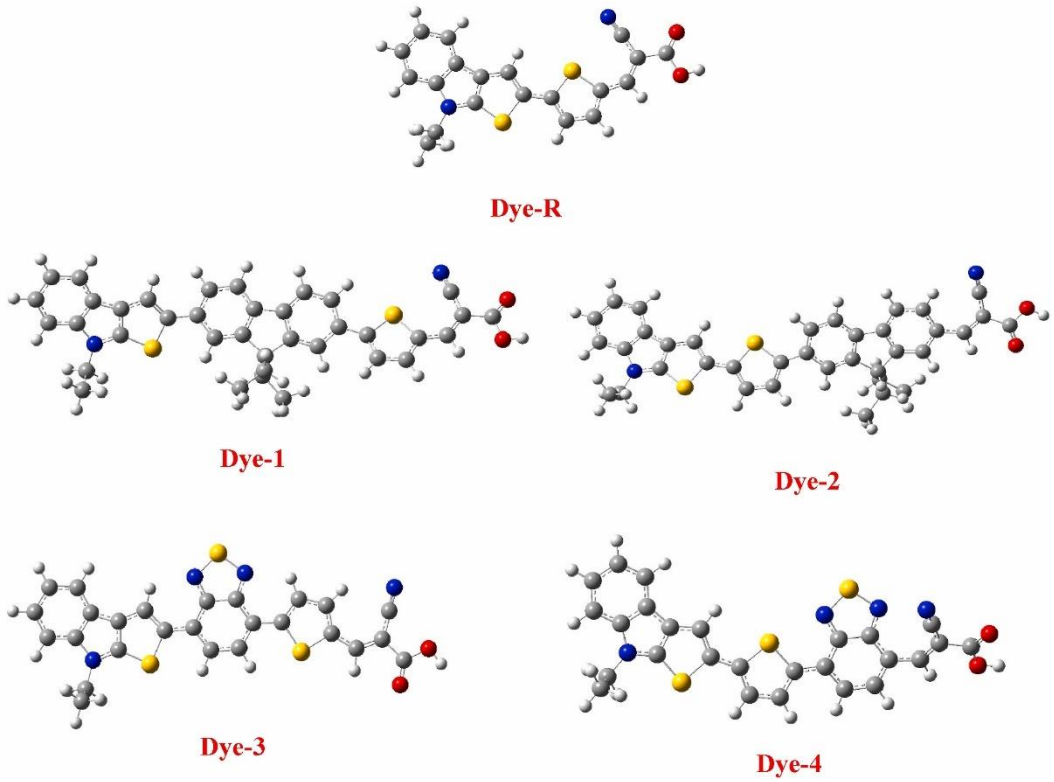


Figure V-2 : Géométries optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d,p) pour tous les colorants.

Tableau V-1 : Angle dièdre sélectionné Φ (◦) et distances d (Å) des composés étudiés calculés au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

Composés		d (Å)	Φ (°)
Dye-R	**D-π**	1,44	179,50
	π-A	1,42	179,93
Dye-1	**D-D'**	1,46	154,42
	D'-π	1,46	157,49
	π-A	1,43	179,12
Dye-2	**D-π**	1,44	166,94
	π-D'	1,46	158,52
	D'-A	1,45	179,79
Dye-3	**D-A'**	1,45	179,53
	A'-π	1,45	178,57
	π-A	1,43	179,99
Dye-4	**D-π**	1,44	175,78
	π-A'	1,45	175,78
	A'-A	1,45	151,59

D est donneur : Thieno[2,3-b]indole.
π-espaceur : thiophène.
A est accepteur : acide cyanoacrylique.
D' est le second donneur : 9,9-diméthyl-9H-fluorène.
A' est le second accepteur : Benzothiadiazole.

III.2. Propriétés électroniques et orbitales moléculaires frontières (FMO)

La connaissance théorique des niveaux d'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est cruciale pour étudier la performance des cellules solaires organiques, par exemple pour déterminer si le transfert de charge entre le donneur et l'accepteur est efficace [54,55]. Les valeurs calculées des énergies de l'HOMO, de la LUMO et de l'écart d'énergie E_{gap} correspondant obtenues à partir des calculs DFT au niveau B3LYP/6-31G (d,p) et DFTB/mio-1-1 de paramètres de Slater-Koster sont résumées dans le Tableau V-2 et les densités des orbitales sont représenter dans la Figure V-3. Dans le Tableau V-2, on remarque dans un premier temps que l'écart énergétique obtenu avec la DFTB est assez proche des valeurs obtenues expérimentalement avec une marge d'erreur acceptable. Nous remarquons également que les valeurs des gaps énergétiques ont diminué lors de l'ajout d'un deuxième donneur ou accepteur au Dye-R dans l'ordre Dye-R (2,709 eV)> Dye-2 (2401 eV)> Dye-3 (2,388 eV)> Dye- 1 (2.175 eV)> Dye-4 (2.000 eV) en utilisant la DFT, et dans l'ordre Dye-R (1.709 eV)> Dye-2 (1.446 eV)> Dye-1 (1.445 eV)> Dye-3 (1.193 eV)> Dye-4 (1,132 eV) en utilisant la DFTB, et dans une second temps, pour l'architecture moléculaire, il est important de noter que l'ajout du benzothiadiazole entre le π-espaceur et l'accepteur prédit la plus petite valeur de l'écart d'énergie qui fait que le

colorant correspondant (Dye-4) possède des propriétés photophysiques exceptionnelles. De plus, on peut constater sur de la Figure V-3 que les niveaux d'énergie de la LUMO de tous les colorants sont supérieurs à celui de la bande de conduction du TiO_2 (−4,0eV [56-59]). Alors que les niveaux d'énergie de l'HOMO de tous les colorants sont inférieurs à ceux du couple redox I^-/I_3^-, ce qui suggère que le transfert d'électrons photoexcités de tous les colorants vers TiO_2 est efficace. Ainsi, la déstabilisation du niveau de l'HOMO est induite par l'introduction du 9,9-diéthyl-9H-fluorène comme second donneur dans Dye-1 et Dye-2, et induite par l'introduction du Benzothiadiazole comme second accepteur dans Dye-3 et Dye-4. Cependant, l'introduction de benzothiadiazole dans Dye-3 et Dye-4 stabilise la LUMO. Cela suggère que l'ajout d'un benzothiadiazole comme deuxième accepteur dans Dye-3 et Dye-4 améliore l'efficacité de l'injection d'électrons dans TiO_2. Enfin, nous pouvons conclure qu'un meilleur transfert de charge est constaté en utilisant la méthode DFTB vue que cette dernière permet un gain considérable en temps de calcul par la simplicité de son formalisme et des paramètres utilisés. Elle convient également à la description des grands systèmes atomiques, ce qui est limité dans le cas de la méthode DFT.

Tableau V-2 : Comparaison des valeurs d'énergie (eV) de l'HOMO, la LUMO et de l'écart énergétique (E_g) pour les molécules étudiées calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d, p), DFTB avec mio-1-1 jeu de paramètres Slater-Koster et les valeurs expérimentales.

	DFT			DFTB			Exp. [24]		
Dye	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g
Dye-R	-5,282	-2,573	2,709	-5,151	-3,442	1,709	-5,6	-3,4	2,2
Dye-1	-5,033	-2,632	2,175	-5,019	-3,574	1,445	-	-	-
Dye-2	-4,931	-2,543	2,401	-4,888	-3,442	1,446	-	-	-
Dye-3	-5,216	-3,041	2,388	-5,099	-3,906	1,193	-	-	-
Dye-4	-5,171	-3,164	2,00	-5,048	-3,916	1,132	-	-	-

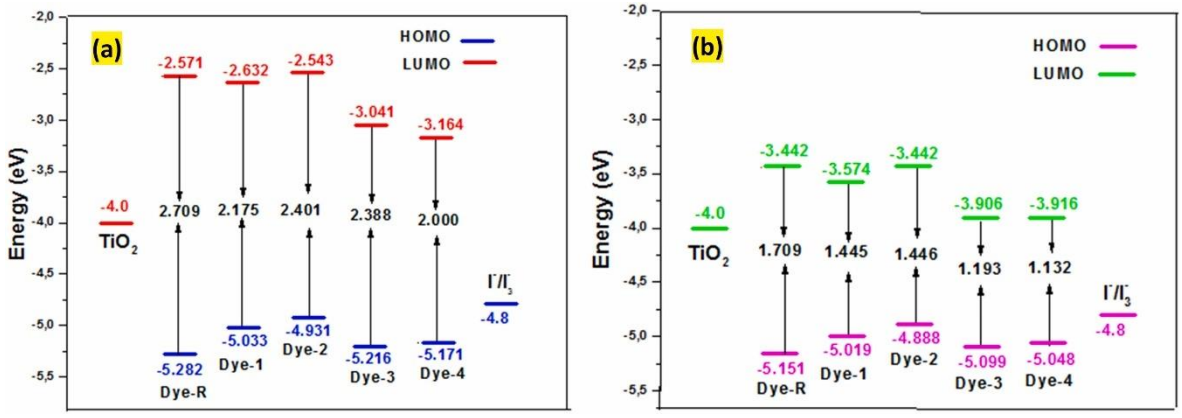


Figure V-3 : Les niveaux énergétiques (eV) des orbitales HOMO et LUMO des colorants étudiés calculés au niveau DFT et DFTB.

En revanche, les orbitales HOMO et LUMO jouent un rôle important dans la compréhension du comportement des propriétés physicochimiques de tous les composés chimiques [60]. Dans ce contexte, nous avons déterminé à partir des structures optimisées, la distribution de la densité électronique des colorants étudiés en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p). À partir de la Figure V-4, nous avons remarqué que l'HOMO est délocalisé sur l'ensemble de la molécule Dye-R, Dye-3 et Dye-4, à l'exception toutefois Dye-1 et Dye-2 où il est principalement délocalisé sur le donneur (D), tandis que la LUMO est principalement distribué sur l'accepteur pour tous les colorants, suggérant qu'un chevauchement transfert de charge entre l'HOMO et la LUMO à eu lieu.

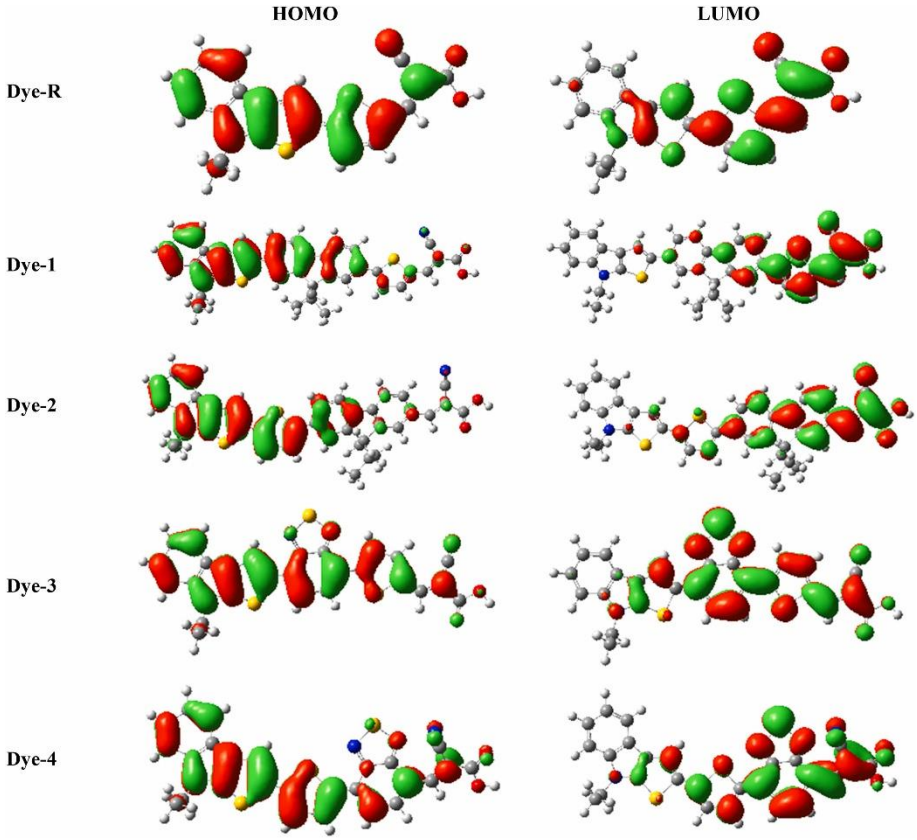


Figure V-4 : Répartition de la densité électronique sur l'HOMO et la LUMO des composés étudiés.

III.3. Analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO)

Sur la base des géométries optimisées de l'état fondamental pour tous les colorants, nous avons procédé à l'analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO) pour comprendre le mécanisme de transfert d'électrons [61]. Les valeurs calculées sont présentées dans le Tableau V-3. L'analyse des charges NBO du donneur d'électrons, le groupement thiéno [2,3-b] indole, du Dye-R, Dye-1, Dye-2, Dye-3 et Dye-4 sont respectivement 0,118, 0,04, 0,271, 0,140 et 0,610 a.u, indique que toutes les valeurs sont positives, ce qui signifie que le thiéno [2,3-

b]indole a une grande capacité de donation d'électrons. Nous notons également que le thiéno[2,3-b]indole dans le Dye-4 (0,610 a.u) présente une forte capacité de donation d'électrons par rapport aux autres colorants. Ce caractère donneur est important lorsque le thiophène est lié à l'indole. D'un autre côté, les charges négatives du groupe accepteur peuvent piéger l'électron dans le squelette moléculaire. Pour l'espaceur π, nous remarquons que les charges NBO pour les cinq colorants peuvent être soit positives (Dye-R, Dye-3 et Dye-4) soit négatives (Dye-1 et Dye-2). Il apparaît que l'incorporation du donneur auxiliaire, le 9,9-diéthyl-9H-fluorène, a modifié le caractère électrodonneur de l'espaceur π dans le Dye-R. Enfin, nous notons également un bon transfert de charge Δ(D-A) dans les colorants (Dye-2 et Dye-4) lorsque le π-espaceur est directement lié au donneur (thieno [2,3-b] indole), indiquent que ces architectures de ces colorants permettent un transfert de charge efficace des colorants vers le TiO_2 lorsque ces structures sont utilisées dans les cellules solaires DSSC.

Tableau V-3 : L'analyse NBO (charge atomique) de tous les composés (en u.a) calculée au niveau DFT/B3LYP/6–31G (d,p).

Composés	D	π-espaceur	A	D'	A'	Δ(D-A)
Dye-R	0,118	0,054	-0,178	-	-	0,296
Dye-1	0,041	-0,091	-0,151	0,421	-	0,192
Dye-2	0,271	-0,013	-0,124	0,089	-	0,395
Dye-3	0,140	0,120	-0,160	-	-0,107	0,300
Dye-4	0,610	0,056	-0,095	-	-0,052	0,705

III.4. Les propriétés de la densité d'états (DOS)

La densité d'états (DOS) est utilisée pour comprendre et montrer la composition des orbitales moléculaires (MO) et leur contribution dans chaque fragment du colorant. [62]. De plus, les calculs DOS sont particulièrement utiles pour rechercher les énergies de tous les HOMO et LUMO des colorants. Les tracés des densités d'états calculés et illustrés sur la Figure V-5 ont été effectués à l'aide du logiciel GaussSum. L'analyse de ces tracés montre que les DOS des cinq colorants étudiés sont quasiment identiques. De plus, nous remarquons que cette densité d'états est en bon accord avec l'étude des orbitales moléculaires frontières (FMO) (Figure V-4). Les résultats de DOS montrent également que l'HOMO sont principalement situés sur le thieno[2,3-b]indole donneur, et les LUMO proviennent essentiellement de l'accepteur (acide cyanoacrylique). Enfin, nous pouvons clairement remarquer à partir de DOS que la valeur d'écart d'énergie la plus faible est celle de Dye-4.

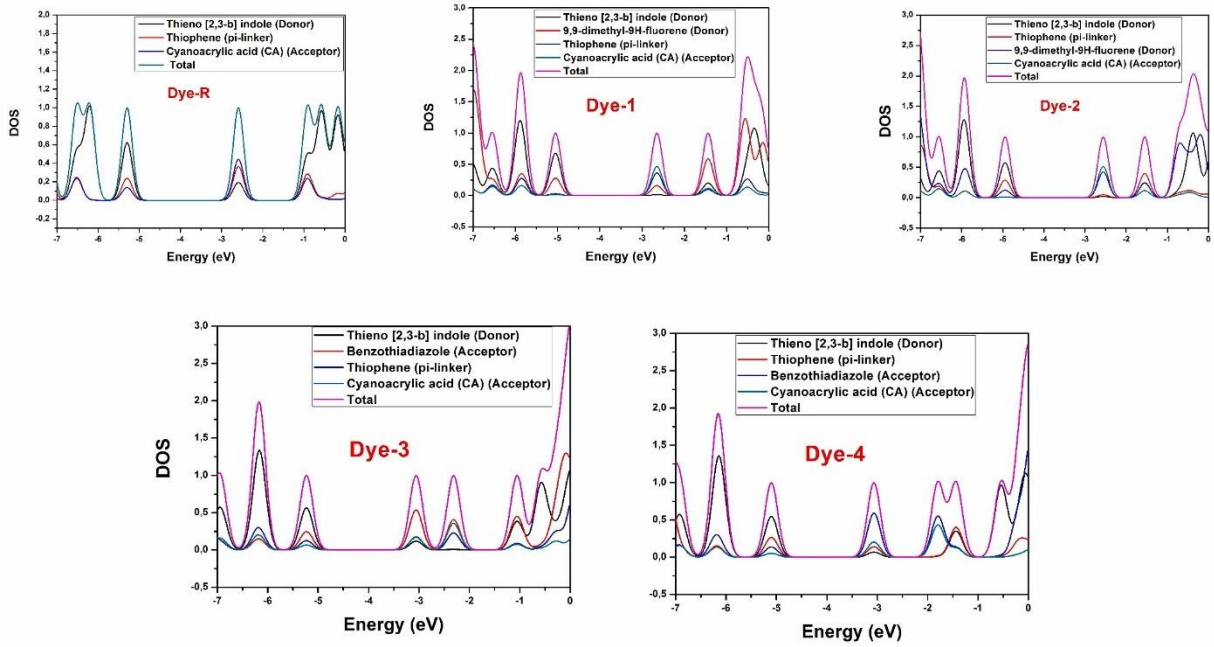


Figure V-5 : HOMO, LUMO et densité d'états (DOS) de tous les colorants.

III.5. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est directement lié à la densité électronique et constitue un descripteur très utile pour détecter les sites de réactions d'attaque électrophiles et nucléophiles, ainsi que les interactions de liaison hydrogène [63,64]. Le MEP a été évalué à l'aide de la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p) (Figure V-6). En revanche, la valeur la plus négative est caractérisée par le rouge, ce qui suggère que ce sont les sites principaux pour une éventuelle attaque électrophile. Les régions les plus chargées positivement apparaissent en bleu foncé, ce qui indique les sites favorables pour l'attaque nucléophile. De plus, le potentiel le plus négatif est concentré autour des atomes d'azote et d'oxygène ce qui fait que cette zone est appropriée aux attaques électrophiles. Tandis que les potentiels positifs sont périphériques, notamment au niveau des atomes d'hydrogéne de l'accepteur CA indiquant que cette zone est adéquate pour les attaques nucléophiles.

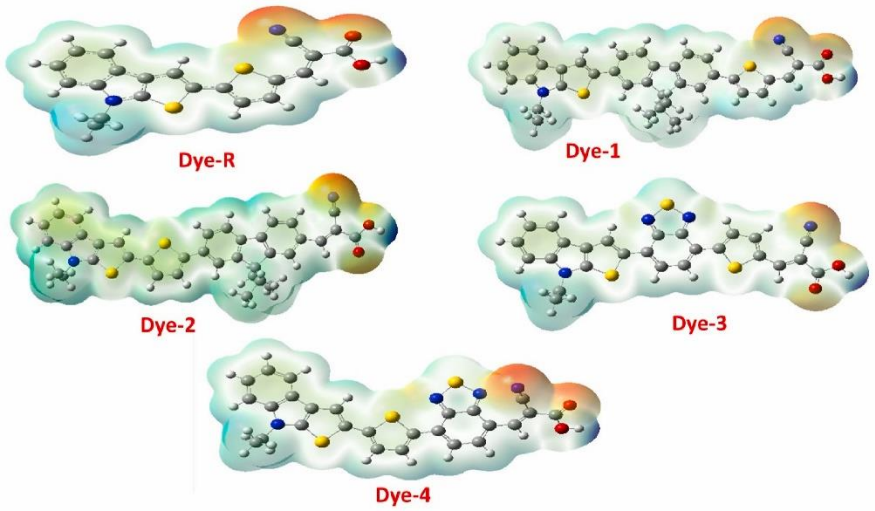


Figure V-6 : Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et la réactivité calculée pour tous les colorants.

III.6. Propriétés de transfert de charge intramoléculaire (ICT)

Le transfert de charge intramoléculaire (ICT) du groupe donneur au groupe accepteur entre le premier état excité et l'état fondamental est l'une des caractéristiques les plus importantes dans les DSSC [65]. Les couleurs bleu et violet représentent respectivement les régions d'où partent et arrivent les électrons. De plus, la couleur bleue indique la diminution de la densité électronique et la couleur violette indique l'augmentation de la densité électronique. Comme le montre la Figure V-6, la couleur bleue est principalement localisée sur le donneur (thiéno [2,3-b] indole) de tous les colorants. Alors que la couleur violette est principalement localisée sur les parties acceptrices (CA) de tous les colorants sauf dans les molécules Dye-3 et Dye-4 où elle est concentrée sur le bridge π (thiophène) et sur le second accepteur (benzothiadiazole). Cela montre que les transferts de charge d'électrons se produisent de donneur (thiéno [2,3-b] indole) vers l'accepteur (CA) sauf dans les colorants Dye-3 et Dye-4 où les transferts de charge électronique se produisent du donneur au second accepteur (Benzothiadiazole).

De la même manière et pour mieux comprendre le transfert de charge intramoléculaire (ICT), nous avons calculé la charge transférée (q_{CT}) et la distance spatiale (D_{CT}). Les résultats sont présentés sur la Figure V-7.

$$q_{CT} = \int \rho_+(r)\, dr = \int \rho_-(r) dr \qquad \text{(V-1)}$$

où $\rho_+(r)$ et $\rho_-(r)$ sont l'augmentation et l'appauvrissement de la densité électronique. Les barycentres de distribution de la densité correspondant à r_+ et r_- peuvent être exprimés par :

$$r_+ = (x_+, y_+, z_+) = \frac{1}{q_{CT}} \int r\rho_+ dr \quad \text{(V-2)}$$

$$r_- = (x_-, y_-, z_-) = \frac{1}{q_{CT}} \int r\rho_- dr \quad \text{(V-3)}$$

La distance spatiale (D_{CT}) peut être désignée par la distance entre les deux barycentres r_+ et r_-, qui est décrite comme :

$$D_{CT} = |r_+ - r_-| \quad \text{(V-4)}$$

Depuis la Figure V-7, on remarque que les valeurs de la distance spatiale (D_{CT}) ont augmenté dans l'ordre suivant Dye-R (4,016 Å) <Dye-3 (4,312 Å) <Dye-4 (5,228 Å) <Dye-2 (8,340 Å) <Dye-1 (8,571 Å), cela signifie que l'introduction de 9,9-diéthyl-9H-fluorène comme second donneur dans Dye-1 et Dye-2 aurait un effet crucial sur le ICT. Par contre, les valeurs de la charge transférée q_{CT} ont augmenté dans l'ordre suivant Dye-R (0,543 e−) <Dye-3 (0,572 e−) <Dye-4 (0,630 e−) <Dye-2 (1,040 e−) <Dye-1 (1,071 e−). Ces résultats confirment que l'introduction de 9,9-diéthyl-9H-fluorène en tant que second donneur dans Dye-1 et Dye-2 a conduit à un très bon transfert de charge et donc une plus grande efficacité.

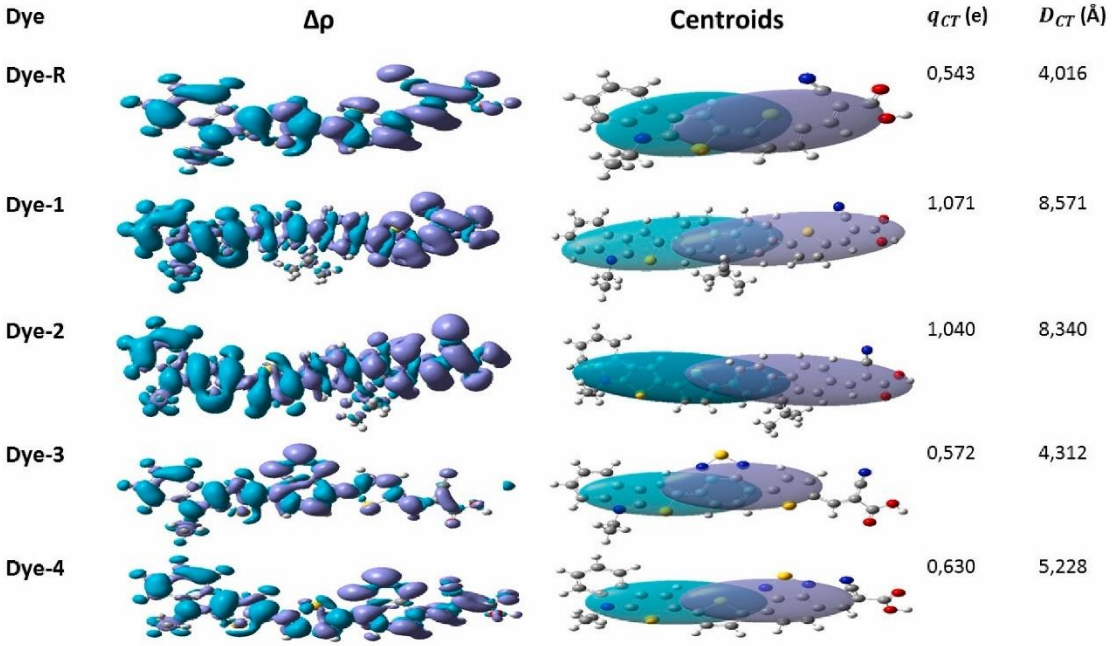


Figure V-7 : Tracés des orbitales moléculaires frontières, cartes de différence de densité de charge (Δρ), entre l'état fondamental et le premier état excité avec une isodensité de 0,005 au et des centroïdes de charges pour tous les colorants et le paramètres de transfert de charge (q_{CT} en |e-| et D_{CT} en Å) calculés au niveau B3LYP/6-31G(d,p) dans le chloroforme.

III.7. Propriétés photovoltaïques

Le rendement de conversion de puissance (PCE ou η) est le paramètre le plus utilisé pour étudier les propriétés photovoltaïques. Elle est calculée à travers la tension en circuit ouvert (V_{oc}), le facteur de forme (FF), le courant de court-circuit (J_{sc}) et la densité de puissance incidente (P_{in}) en utilisant l'équation (V-5) [66]:

$$\eta = \frac{J_{sc}\, V_{oc}\, FF}{P_{in}} \qquad \text{(V-5)}$$

La tension en circuit ouvert (V_{oc}) figure parmi les paramètres influençant l'efficacité des cellules solaires, les valeurs théoriques de (V_{oc}) sont calculées à partir des expressions suivantes Equation (V-6) [67] :

$$V_{OC} = E_{LUMO}\,(\text{Donneur}) - E_{CB}\,(TiO_2) \qquad \text{(V-6)}$$

où E_{LUMO} est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse vacante des colorants et E_{CB} est l'énergie de la bande de conduction (CB) du semi-conducteur TiO_2 .

Les valeurs de V_{oc} des colorants étudiés, calculées à l'aide de l'équation (V-6), varient de 0,836 eV à 1,457 eV en utilisant le DFT et de 0,084 eV à 0,558 eV en utilisant le DFTB (tableau V-4). Ces valeurs sont positives pour tous les colorants, indiquant que le transfert d'électrons sera facile des donneur (Dye-R, Dye-i (i=1-4)) vers le semi-conducteur TiO_2. De plus, les valeurs obtenues sont suffisantes pour une éventuelle injection efficace d'électrons dans la bande de conduction de TiO_2 [68].

Tableau V-4 : Valeurs d'énergie (en eV) de la LUMO (E_{LUMO}), de l'HOMO (E_{HOMO}) et de la tension en circuit ouvert V_{oc} (en eV) des composés étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-31G (d,p).

	DFT			**DFTB**		
Composés	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**V_{OC}**	**E_{HOMO}**	**E_{LUMO}**	**V_{OC}**
Dye-R	-5,282	-2,573	1,427	-5,151	-3,442	0,558
Dye-1	-5,033	-2,632	1,368	-5,019	-3,574	0,426
Dye-2	-4,931	-2,543	1,457	-4,888	-3,442	0,558
Dye-3	-5,216	-3,041	0,959	-5,099	-3,906	0,094
Dye-4	-5,171	-3,164	0,836	-5,048	-3,916	0,084
TiO_2	-	-4,000	-	-	-4,000	-

III.8. Variations de l'énergie libre pour l'injection d'électrons et efficacité de récupération de la lumière (LHE)

Les calculs de l'énergie libre pour l'injection d'électrons dans la bande de conduction de la surface du semi-conducteur (TiO_2) pour tous les colorants ont été calculés à l'aide de l'équation (V-7) [69] :

$$\Delta G^{inject} = E_{ox}^{dye*} - E_{CB} \quad \text{(V-7)}$$

où E_{CB} est le potentiel de réduction de la bande de conduction de TiO_2 (E_{CB}=−4.0 eV), et E_{ox}^{dye*} est l'énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état excité et exprimée en équation (V-8) [70] :

$$E_{ox}^{dye*}(eV) = E_{ox}^{dye} - \Delta E \quad \text{(V-8)}$$

où ΔE est l'énergie d'excitation verticale et E_{ox}^{dye} est l'énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état fondamental.

Les sensibilisateurs efficaces pour les DSSC doivent avoir une grande efficacité de collecte de la lumière (LHE), qui est calculé par l'équation (V-9) [71] :

$$LHE = 1\text{-}10^{-f} \quad \text{(V-9)}$$

où f est la force de l'oscillateur du colorant associé à λ_{max}. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V-5.

Tableau V-5 : Valeurs des paramètres photovoltaïques des colorants étudiés calculés au niveau DFT/B3LYP/6-31G (d, p).

Composés	E_{ox}^{dye} (eV)	ΔE (eV)	E_{ox}^{dye*} (eV)	ΔG^{inject} (eV)	*f*	LHE
Dye-R	5,282	2,457	2,825	-1,175	1,013	0,903
Dye-1	5,033	2,255	2,778	-1,222	0,881	0,868
Dye-2	4,931	2,239	2,692	-1,308	0,991	0,898
Dye-3	5,216	1,942	3,274	-0,726	1,286	0,948
Dye-4	5,171	1,826	3,345	-0,655	1,097	0,920

Pour E_{ox}^{dye*} les valeurs calculées pour les colorants étudiés ont augmenté dans l'ordre suivant : Dye-R<Dye-2<Dye-1<Dye-3<Dye-4, indiquant que Dye-4 est le moins oxydant tandis que Dye-R est le composé le plus oxydant parmi ces colorants. Pour la variation de l'énergie libre (ΔG_{inject}) toutes les valeurs sont trouvées négatives impliquant que le processus d'injection d'électrons est spontané et qu'il augmente dans l'ordre : Dye-2< Dye-1< Dye-R < Dye-3 < Dye-4, et par conséquent l'injection se produira facilement de Dye-4 au semi-conducteur TiO_2, ceci est en bon accord avec les valeurs calculées de E_{ox}^{dye*} . L'efficacité de collecte de la lumière (LHE) est l'un des paramètres les plus importants permettant d'évaluer

les performances des DSSC. D'après le tableau V-5, les valeurs LHE calculées pour les colorants étudiés se situent dans une plage étroite de 0,868 à 0,948 ce qui indique que tous les colorants étudiés donnent un photocourant similaire. L'ordre des performances théoriques de ces colorants augmente comme suit : Dye-1< Dye-2< Dye-R < Dye-4< Dye-3.

III.9. Les potentiels d'ionisation (IP), les affinités électroniques (EA) et les énergies de réorganisations

L'énergie de réorganisation est l'un des paramètres importants dans le transfert de charge efficace et la conversion photovoltaïque des cellules solaires [72]. De plus, la plus grande mobilité des porteurs de charges pour tout composé organique correspond à sa faible énergie de réorganisation [73]. L'énergie de réorganisation totale (λ_{total}) est la somme des énergies de réorganisation des électrons (λ_e) et des troux (λ_h), qui peut être exprimée comme suit :

$$\lambda_e = (E_n^- - E_a) + (E_a^0 - E_n) \quad \text{(V-10)}$$

$$\lambda_h = (E_n^+ - E_c) + (E_c^0 - E_n) \quad \text{(V-11)}$$

$$\lambda_{total} = \lambda_e + \lambda_h \quad \text{(V-12)}$$

où:

$\mathbf{E_n^-}$ **,** $\mathbf{E_n^+}$: Les énergies électroniques de l'anion et du cation calculée avec la structure optimisée de la molécule neutre.

$\mathbf{E_a}$**,**$\mathbf{E_c}$**,** $\mathbf{E_n}$: Les énergies totales des systèmes anionique, cationique et neutre dans leur géométrie optimisée respectivement.

$\mathbf{E_a^0}$**,** $\boldsymbol{E_c^0}$ **:** Les énergies des systèmes neutres dans leurs géométries cationiques et anioniques optimisées.

Le Tableau V-6 regroupe les valeurs calculées au niveau DFT-B3LYP/6-31G(d,p), de l'énergie de réorganisation totale (λ_{total}), de l'énergie de réorganisation de l'électron (λ_e) et du trou (λ_h). Nous notons que les valeurs des énergies de réorganisation sont plus petites et voisines indiquant que ces composés sont des matériaux typiques de transport d'électrons. De plus, les valeurs d'énergie de réorganisation des trous (λ_h) de tous les colorants sont inférieures à celles des valeurs (λ_e) à l'exception du composé Dye-2, ceci est probablement dû à l'ajout du deuxième donneur entre le bridge π et l'accepteur. Cela signifie que la mobilité des porteurs de trous est supérieure à celle des électrons.

Tableau V-6 : Valeurs de l'énergie de réorganisation totale (λt_{otal}), l'énergie de réorganisation de l'électron (λ_e) et du trou (λ_h), le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA).

Composés	λ_e (eV)	λ_h (eV)	λ_T (eV)	IP (eV)	EA (eV)
Dye-R	0,320	0,268	0,588	6,416	1,375
Dye-1	0,331	0,282	0,613	5,976	1,565
Dye-2	0,283	0,307	0,590	5,883	1,505
Dye-3	0,270	0,242	0,512	6,196	2,024
Dye-4	0,239	0,235	0,474	6,165	2,080

De même, il est également crucial de calculer l'affinité électronique (EA) et le potentiel d'ionisation (IP), qui caractérisent les propriétés de réduction et d'oxydation à l'aide des équations suivantes :

$$IP = E_c - E_n \quad \text{(V-13)}$$

$$EA = E_n - E_a \quad \text{(V-14)}$$

Les résultats de calcul de ces deux paramètres sont regroupés dans le Tableau V-6. Comme indiqué dans le Tableau V-6, nous remarquons que le potentiel d'ionisation (IP) diminue dans l'ordre suivant Dye-R> Dye-3> Dye-4> Dye-1> Dye-2 et d'un autre côté l'affinité électronique (EA) augmente dans l'ordre suivant Dye-R < Dye-2 < Dye-1 < Dye-3 < Dye-4. Comme on le sait, un IP inférieur est bénéfique pour faciliter l'injection de trous, tandis qu'un EA plus élevé favorisera l'injection d'électrons.

III.10. Propriétés optiques des colorants isolés

Afin de calcules la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}), l'énergie d'excitation verticale (ΔE) et la force d'oscillateur correspondante (OS ou f). Nous avons simulé les spectres au niveau TD-DFT/ CAM-B3LYP/ 6–31 (d, p). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V-7 et les spectres d'absorption simulés des cinq colorants en solution de chloroforme sont présentés dans la Figure V-8. D'après les valeurs présentes dans le Tableau V-7, on note que les valeurs de λ_{max} de tous les colorants sont classées dans l'ordre Dye-4 > Dye-3 > Dye-R > Dye-1 > Dye-2, ce qui est en excellent accord avec l'ordre correspondant aux valeurs des écarts énergétiques. D'un autre côté, on constate que l'énergie d'excitation diminue lorsqu'on introduit les différents accepteurs/donneurs auxiliaires dans l'ordre Dye-2 > Dye-1 > Dye-R > Dye-3 > Dye-4. De plus, la Figure V-7 montre que la longueur d'onde maximale du spectre d'absorption λ_{max} n'est pas sensible à la position du donneur auxiliaire dans le bridge π, D-D'-π-A/D-π-D'-A. En effet, les λ_{max} des Dye-1 (420 nm) et Dye-2 (418 nm) sont presque identiques. Contrairement à l'incorporation d'un accepteur auxiliaire dans le bridge π, D-A′-π-A/D-π-A′-A, on remarque que la position de ce dernier affecte la valeur de

λ_{max} . Elle est plus importante pour D-π-A'-A que pour D-A'-π-A, Dye-4 (557 nm) > Dye-3 (545 nm). De manière générale, on peut déduire que l'ajout d'un accepteur auxiliaire dans le bridge π réduit fortement l'énergie d'excitation du colorant que lors de l'incorporation d'un groupement donneur auxiliaire. Enfin, nous notons que la molécule Dye-4 a la longueur d'onde d'absorption la plus élevée λ_{max} parmi ces colorants, ce qui lui confère les propriétés plus remarquables dans les domaines photo-physiques.

Tableau V-7 : Données d'absorption pour les composés étudiés dans le solvant chloroforme ($CHCl_3$) calculées par TD-DFT au niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

Composés	Transition character	ΔE (eV)	λ_{max} (nm)	*f*
Dye-R	HOMO→LUMO (68%)	2,6944	460,16	1,2353
Dye-1	HOMO→LUMO (49%)	2,9518	420,02	1,9734
Dye-2	HOMO→LUMO (52%)	2,9614	418,67	2,1854
Dye-3	HOMO→LUMO (66%)	2,2712	545,91	1,4452
Dye-4	HOMO→LUMO (66%)	2,2245	557,36	1,3194

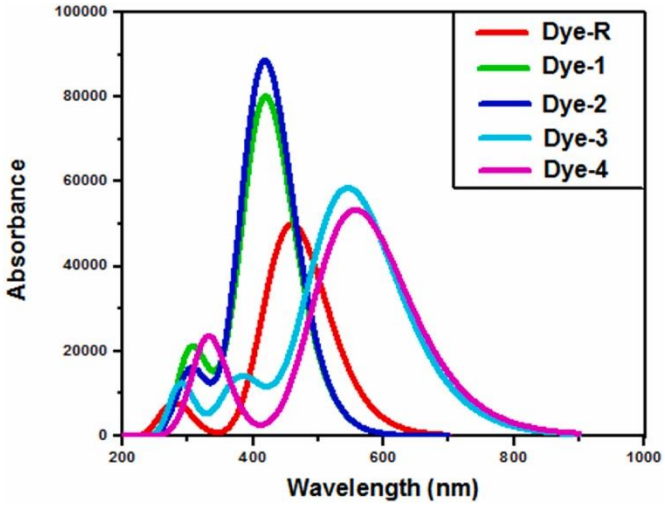


Figure V-8 : Spectres d'absorption simulés des composés étudiés dans le chloroforme ($CHCl_3$) calculés au niveau TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p).

III.11. Propriétés électroniques et optiques du système dyes@$(TiO_2)_8$

L'adsorption du colorant sur la surface du semi-conducteur joue un rôle très important dans la stabilité et l'efficacité globales des DSSC [74,75]. Comme on le sait, il existe de nombreux types de modes d'adsorption tels que les modes de liaison monodentate, bidentate et bidentate ponté (Schéma V-1). Dans ce travail, nous avons choisi le mode pont bidentate chélate car il est considéré comme le plus stable pour le carboxylate [76-78]. Les structures optimisées des colorants adsorbés dyes@$(TiO_2)_8$ et les énergies d'adsorption (E_{ads}) sont présentées sur la Figure V-9 et les distances de liaison entre les atomes en interaction des colorants et $(TiO_2)_8$ sont répertoriées dans le Tableau V-8.

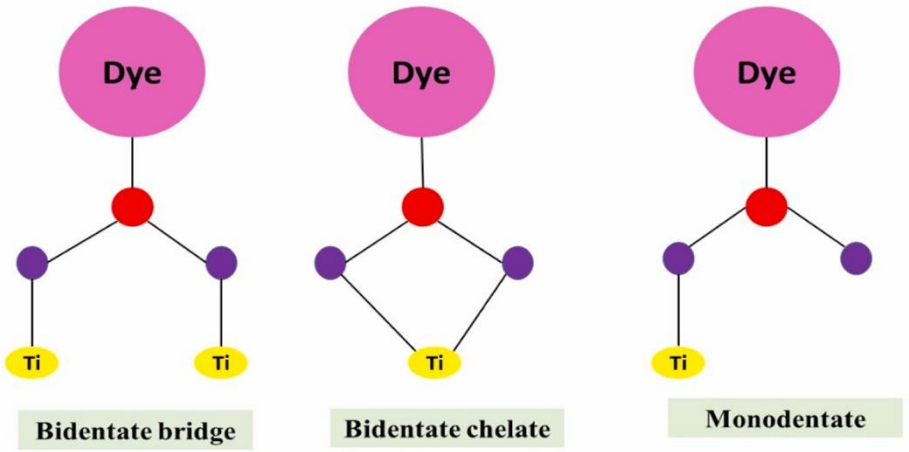


Schéma V-1 : Modes de liaison possibles pour les groupes d'ancrage sur la surface de TiO_2 (unité carboxylate dans ce cas).

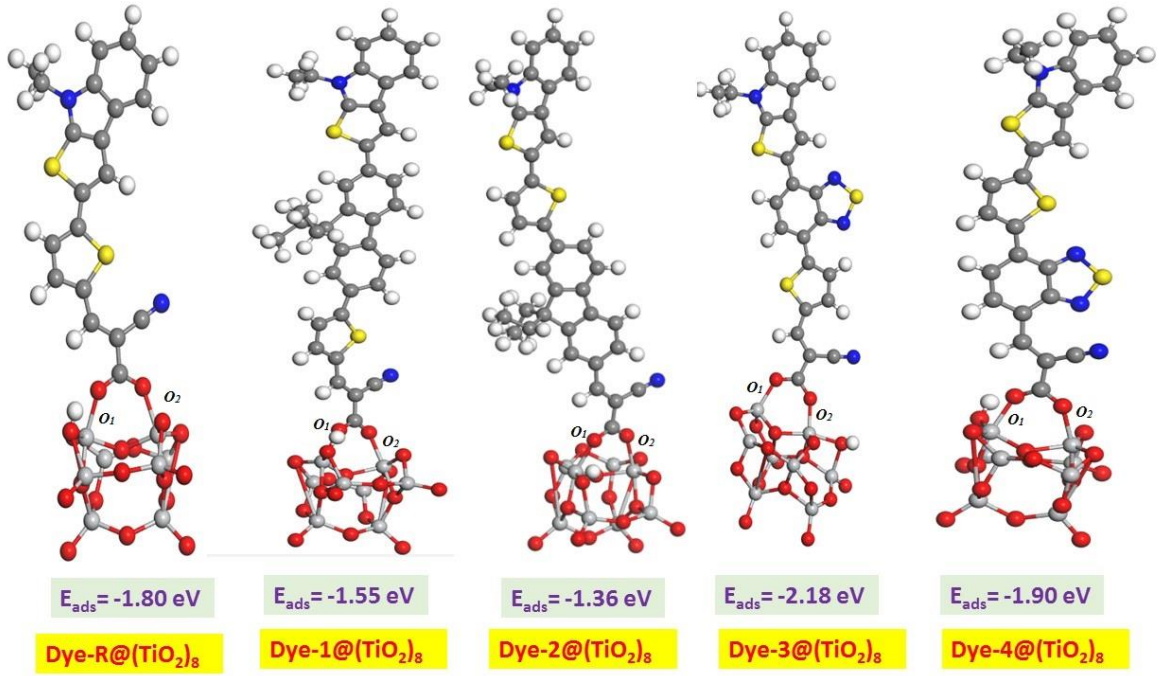


Figure V-9: Géométries optimisées à l'état fondamental de colorants $(TiO_2)_8$ obtenues à l'aide de DMol^3.

Tableau V-8 : Longueurs de liaison sélectionnées (Å) des systèmes colorant/TiO_2.

Composés	Ti-O_1	Ti-O_2
Dye-R	2,026	2,094
Dye-1	2,011	2,107
Dye-2	2,048	2,082
Dye-3	1,991	1,958
Dye-4	2,036	2,074

Comme le montre le Tableau V-8, les longueurs de liaison (Ti–O) entre les atomes d'oxygène (O) des colorants et le titane (Ti) du complexe $(TiO_2)_8$ sont comprises entre 1,958

et 2,107 Å pour tous les systèmes dyes@$(TiO_2)_8$. Cela signifie que tous les colorants présentent un forte capacité d'adsorption sur la surface de TiO_2.

Par ailleurs, l'énergie d'adsorption (E_{ads}) a été calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$E_{ads} = E_{Dye-TiO2} - (E_{Dye} + E_{TiO2}) \quad \text{(V-15)}$$

où, $E_{Dye\text{-}TiO2}$ représente l'énergie totale du complexe dyes@$(TiO_2)_8$, E_{Dye} est l'énergie totale du colorant isolé et E_{TiO2} représente l'énergie totale du cluster $(TiO_2)_8$. D'après la Figure V-9, nous remarquons que l'énergie d'adsorption (E_{ads}) pour tous les complexes dyes@$(TiO_2)_8$ est négative et se situe entre -1,36 eV et -2,18 eV, montrant ainsi une adsorption stable. Nous remarquons aussi que le complexe Dye-2@TiO_2 est le moins stable avec E_{ads}= −1,36 eV, alors que les colorants Dye-3@TiO_2 (E_{ads}= −2,18 eV) et Dye-4@TiO_2 (E_{ads} = - 1,90 eV) sont les complexes les plus stables, vue les fortes liaisons des colorants Dye-3 et Dye-4 avec le semi-conducteur.

III.12. Les orbitales moléculaires frontières (FMO) des complexes dyes@$(TiO_2)_8$

L'analyse des orbitales moléculaires frontières HOMOs et LUMOs des complexes dyes@$(TiO_2)_8$ est très importante pour déterminer la nature du transfert de charge qui aura lieu entre le donneur (Dye-R, Dye-i (i=1-4)) et l'accepteur (TiO_2). À partir de la Figure V-10, nous avons remarqué que l'HOMO de tous les colorants est principalement localisé sur les colorants (Dye-R, Dye-i (i=1-4)). Alors que les distributions d'électrons de LUMO sont réparties sur le cluster $(TiO_2)_8$, cela signifie qu'il y a un transfert de charge du donneur des molécules de colorants conçues vers l'accepteur de TiO_2.

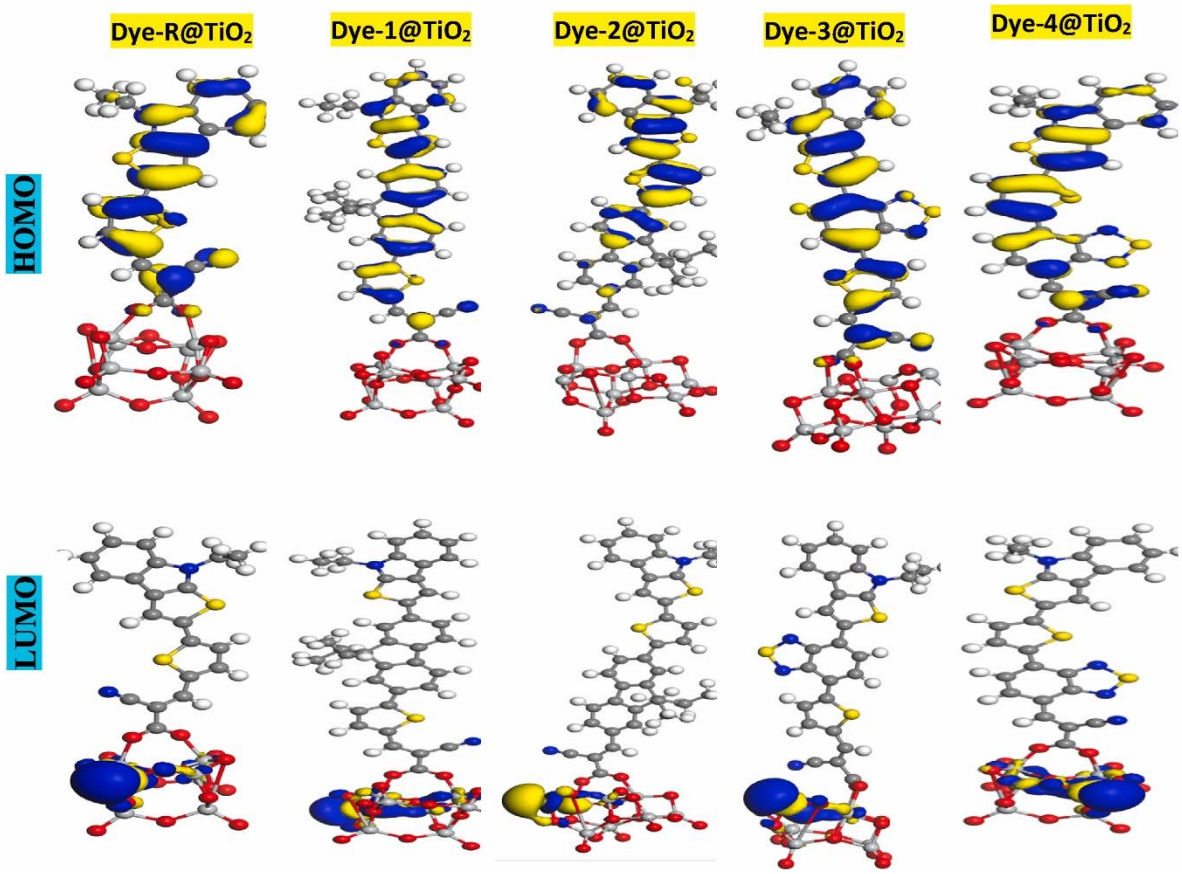


Figure V-10 : Orbitales moléculaires frontières simulées de complexes dyes@$(TiO_2)_8$ obtenues à l'aide de DMol^3.

III.13. Propriétés optiques du colorant adsorbé sur TiO_2

À partir des structures optimisées dans l'état fondamental obtenues à l'aide de la méthode TD-DFT généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) et la base double polarisation numérique (DNP) qui est la base atomique numérique disponible dans DMol^3. Nous avons simulé les spectres UV-Vis des systèmes étudiés dyes@TiO_2 dans le solvant chloroforme ($CHCl_3$) basés sur des calculs TD-DFT en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base orbitale 6–31 G (d, p). Les énergies d'excitation des premières transitions électroniques verticales (ΔE), les longueurs d'onde d'absorption maximales (λ_{max}) et les forces d'oscillateur (f) de tous les complexes dyes@TiO_2 en présence du solvant (chloroforme), sont résumées dans le Tableau V-9. Les spectres d'absorption simulés obtenus à IEF-PCM/TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) pour les composés étudiés (Dye-R, Dye-i (i=1-4)) et dyes@TiO_2 (Dye-R@TiO_2, Dye-i@TiO_2 (i=1-4)) sont présentés sur la Figure V-11. D'après les résultats obtenus, nous remarquons que les valeurs des longueurs d'onde d'absorption maximales ont augmenté (~99 nm et ~185 nm) lorsque les colorants se lient à la surface de TiO_2 (Tableau V-9). Ceci montre clairement que Dye-3@TiO_2 (688,60 nm) et Dye-4 @TiO_2 (672,89 nm) ont montré un décalage vers le rouge par rapport à la molécule de base Dye-R@TiO_2 (558,94

nm), ce qui confirme que l'introduction de l'auxiliaire accepteur dans la molécule de référence Dye-R joue un rôle important dans l'amélioration des paramètres d'absorption et d'adsorption.

Tableau V-9 : Energies de transition électronique (eV), forces d'oscillateur (*f*) et longueurs d'onde maximales d'absorption (nm) des composés adsorbés dans le chloroforme.

Composés	Transition character	ΔE (eV)	λ_{max} (nm)	*f*
Dye-R	H→L (68%)	2,2182	558,94	0,3991
Dye-1	H→L (49%)	2,2553	549,74	0,2250
Dye-2	H→L (52%)	2,0527	604,02	0,0162
Dye-3	H→L+2 (66%)	1,8005	688,60	2,2852
Dye-4	H→L+2 (66%)	1,8426	672,89	1,8468

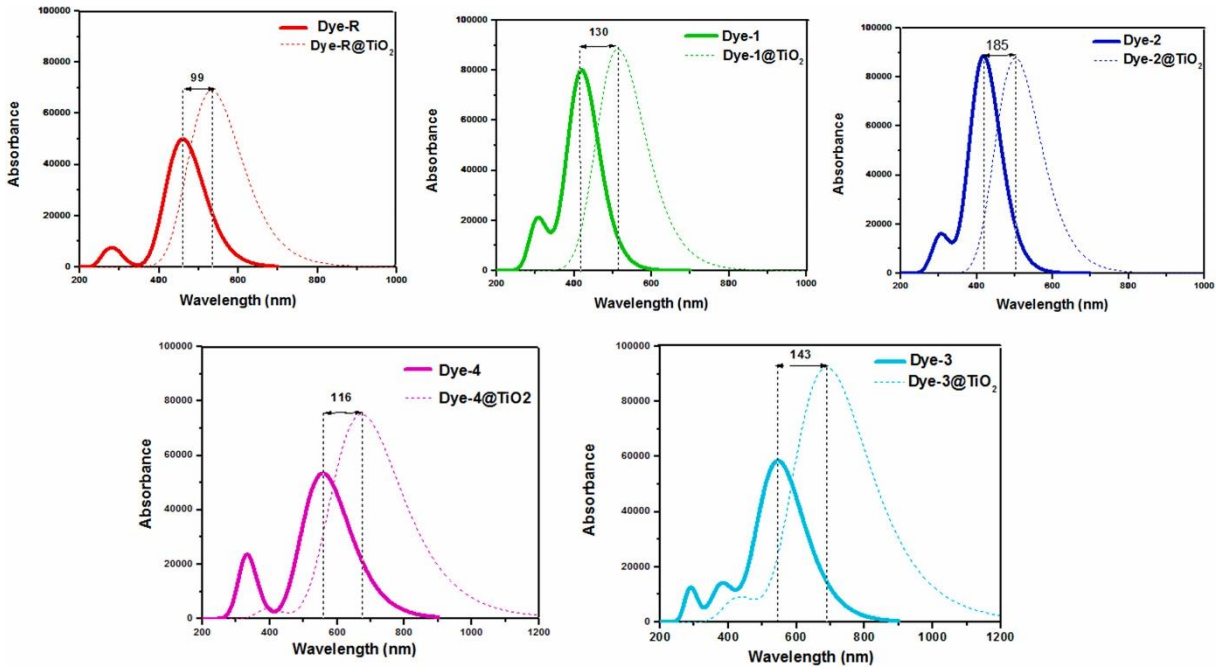


Figure V-11 : Spectres d'absorption des colorants libres et des complexes colorant@$(TiO_2)_8$.

IV. Conclusion

Nous avons présenté une étude combinée DFT, DFTB et TD-DFT de cinq colorants à base d'indole afin d'une bonne photoconversion dans les DSSC. D'une part, nous avons utilisé la DFT au niveau B3LYP avec les bases 6-31G (d, p) et la méthode DFTB pour optimiser la géométrie et calculer théoriquement les propriétés électrochimiques et photovoltaïques. Ensuite, nous avons employé la TD-DFT au niveau CAM-B3LYP/6-31G (d,p) pour déterminer les propriétés optiques des colorants conçus. Nos résultats obtenus ont montré que l'incorporation du deuxième accepteur, dans l'espaceur π, donne de très bons résultats en comparaison avec l'ajout d'un donneur auxiliaire. De plus, nous avons noté que cette incorporation diminue la valeur de gap énergétique, augmente la valeur de la longueur d'onde maximale d'adsorption λ_{max} conduisant à un effet bathochrome sur les bandes d'absorption et

déstabilise le niveau HOMO et stabilise celui de LUMO facilitant l'injection et la régénération des électrons. D'autre part, les structures optimisées et les paramètres électroniques des cinq complexes colorants@$(TiO_2)_8$ ont été calculées par Dmol^3, et leurs propriétés optiques à l'aide de la TD-DFT. Les résultats montrent que tous les colorants ont une adsorption stable et qu'ils ont des spectres d'absorption UV-visible plus larges et décalés vers le rouge par rapport aux colorants isolés. L'analyse des résultats de l'adsorption montre que les colorants renformant un auxiliaire accepteur sont plus performants que ceux qui ont été greffés avec un auxiliaire donneur. Enfin, nous pouvons conclure que nous avons établi des critères théoriques utiles pour améliorer l'efficacité des sensibilisateurs de structure D-π-A à base d'indole et que les composés étudiés semblent avoir de grandes potentialités d'application en tant que sensibilisateur dans les cellules photovoltaïques DSSC.

Références

[1] B.O'Regan, M. Gratzel, Nature, 353, 737–740 (1991).
[2] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, J. Am. Chem. Soc. 126, 12218–12219 (2004).
[3] A. Slimi, M. Hachi, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch, I. Zorkani, M. Bouachrine, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 398, 112572 (2020).
[4] A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, J. Mater. Environ. Sci.7, 834-844 (2016).
[5] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Miiller, P. Liska, N.V. lachopoulos, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc.115, 6382–6390 (1993).
[6] L. Schmidt-Mende, J.E. Kroeze, J.R. Durrant, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Nano Lett. 5, 1315–1320 (2005).
[7] C.Y. Chen, J.G. Chen, S.J. Wu, J.Y. Li, C.G. Wu, K.C. Ho, Angew. Chem. Int. Ed. 47, 7452-7455 (2008).
[8] A. Abbotto, C. Barolo, L. Bellotto, F. De Angelis, M. Grätzel, N. Manfredi, C. Marinzi, S. Fantacci, J.H. Yum, M.K. Nazeeruddin, Chem. Commun. 42, 5318-5320 (2008).
[9] J.F. Yin, J.G. Chen, Z.Z. Lu, K.C. Ho, H.C. Lin, K.L. Lu, Chem. Mater. 22, 4392–4399 (2010).
[10] A. M. Khudhair, F. N. Ajeel, M.H. Mohammed, J. Microelectronic Engineering. 212, 21-26 (2019).
[11] A. A. Youssef, S. M. Bouzzine, Z. M. E. Fahima, İ. Sıdır, M. Hamidi, M. Bouachrine, Physica B: Condensed Matter. 560, (2019)111-125.
[12] H.-Y.Chen, J.H. Hou, G.W.Yang, Y.Yang, L.P.Yu, Y.Wu, G.Li, Nat. Photonics. 3, 649–653 (2009).
[13] A. Le Donne, M. Acciarri, D. Narducci, S. Marchionna, S. Binetti, Prog. Photovoltaics. 17, 519-525 (2009).
[14] R. Matheu, Ivan A. Moreno-Hernandez, X. Sala, H. B. Gray, B. S. Brunschwig, A. Llobet, N. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 139, 11345−11348 (2017).
[15] J. Xiao, D. Mei,W. D. Bennett, Z. Nie, L. V. Saraf, I.A. Aksay, J. Liu, Nano Lett. 11, 5071-5078 (2011).
[16] S. Andoa, J. Nishida, E. Fujiwara, Y.Inoue, S.Tokito, Y.Yamashita, Synth. Met. 156, 327-331(2006).
[17] Y.Cui, Y.Wu, X. Lu, F.B. Miapeh, W.Zhu, Z. S. Wang, Chemistry of materials. 23, 4394–4401(2011).
[18] J. Zhang, Y. H. Kan, H. B. Li, Y.Geng, Y.Wu, Z.M.Su, Dyes and Pigments. 95, 313-32 (2012).
[19] A. Slimi, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, Journal of Electronic Materials. 48, 4452–4462 (2019).
[20] C. Teng, X. Yang, C. Yang, X.Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, J Phys Chem C. 114, 11305–11313 (2010).
[21] S. Kolemen, O. A. Bozdemir, Y.Cakmak, G.Barin, S. Erten-Ela, M. Marszalek, J. H.Yum, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. grätzel, E. U. Akkaya, Chem Sci. 2, 949–954 (2011).
[22] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, Adv Mater. 18, 1202-1205 (2006).
[23] W. Zhu, Y.Wu, S.Wang, W.Li, X.Li, J.Chen, ZS.Wang, H.Tian, Adv Funct Mater. 21, 756-763 (2011).
[24] R.A. Irgashev, A.A. Karmatsky, S.A. Kozyukhin, V.K. Ivanov, A. Sadovnikov, V.V. Kozik, V.A.Grinberg, V.V. Emets, G.L. Rusinov, V.N. Charushin, Synth. Met. 199, 152-158 (2015).
[25] R. EL Mouhi, S.El Khattabi, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, Research on Chemical Intermediates. 45, 1327–1340 (2019).
[26] M. Hachi, S. El Khattabi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M.Bouachrine, J. Mater. Environ. Sci. 9, 1200 (2018).
[27] 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, 113048 (2021).
[28] F. A. AL-Temimei, L. A. Alasadi, A. S. Alaboodi, Materials Science Forum. 1002, 221-229 (2020).
[29] Z. Wang, H. Wang, M. Liang, Y. Tan, F. Cheng, Z. Sun, S. Xue, ACS Appl. Mater. Interfaces. 6, 5768–5778 (2014).
[30] P. Gao, H.N. Tsao, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Org. Lett. 14, 4330–4333 (2012).
[31] X. Qian, W.-Y. Chang, Y.-Z. Zhu, S.-S. Wang, B. Pan, L. Lu, J.-Y. Zheng, RSC Adv. 5, 47422-47428 (2015).
[32] K. Funabiki, H. Mase, Y. Saito, A. Otsuka, A. Hibino, N. Tanaka, H. Miura, Y. Himori, T.Yoshida, Y. Kubota, M. Matsui, Org. Lett. 14, 1246–1249 (2012).
[33] W.Li, C.Du, F.Li, Y.Zhou, M.Fahlman, Z.Bo, F.Zhang, Chem. Mater. 21, 5327–5334 (2009).
[34] M.J. Frisch et al, Gaussian 09, revision A.02. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc (2009).

[35] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 5.0 (Semichem Inc., Shawnee) (2005).
[36] H. Kurban, M. Dalkilic, S.Temiz, M. Kurban, Computational Materials Science. 183, 109843 (2020).
[37] K. Sun, L. Wang, L. Mao,Y. Zhang, F. Liu, J. Zhang, Organic Electronics. 76, 105429 (2020).
[38] B. Aradi, B. Hourahine, and Th. Frauenheim, J. Phys. Chem. A. 111, 5678–5684 (2007).
[39] M. Elstner, D. Porezag, Th. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, Phys. Rev. B. 58, 7260 (1998).
[40] T. A. Niehaus, M. Elstner, S. Suhai, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 541, 185-194 (2001).
[41] J. P. Foster, F. Weinhold, 102, 7211–7218 (1980).
[42] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, J. Comp. Chem. 29, 839-845 (2008).
[43] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).
[44] A.D. Becke, Phys. Rev. 38, 3098 (1988).
[45] M. Cossi, V. Barone, J. Chem. Phys. 115, 4708 (2001).
[46] C. Adamo, V. Barone, Chem. Phys. Lett. 330, 152-160 (2000).
[47] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, S. ElKhattabi, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, J. Molecular Physics. 118, (2019).
[48] S. Revoju, S. Biswas, B. Eliasson, G.D. Sharma, Org. Electron. 65, 232-242 (2019).
[49] H. Ashassi-Sorkhabi, P. Salehi-Abar, A. Kazempour, Sol. Energy. 180, 146-151 (2019).
[50] B. J. Delley, Chem. Phys. 113, 7756 (2000).
[51] H. Etabti, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Hachi, M. Benzakour, M. Mcharfi, Research on Chemical Intermediates. 47, 4257–4280 (2021).
[52] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
[53] N. Benedek, I. Snook, K. Latham, I. Yarovsky, J. Chem. Phys. 122, 144102 (2005).
[54] G.A. M. Mersal, A. Toghan, I. S. Yahia, H. S. El-Sheshtawy, J. Chin. Chem. Soc. 68, 1842-1851 (2021).
[55] A.Fitri, A.Touimi Benjelloun, M. Benzakour , M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, J. Mater. Environ. 7, 834-844 (2016).
[56] W.L. Ding, D.M. Wang, Z.Y. Geng, X.L. Zhao, W.B. Xu, Dyes and Pigm. 98, 125-135 (2013).
[57] V. Barone, M. Cossi, J. Phys. Chem. A. 102, 1995–2001(1998).
[58] J. Preat, D. Jacquemin, C. Michaux, E.A. Perpète, Chem. Phys. 376 (1-3) (2010) 56-68.
[59] J. Zhang, H.B. Li, S.L. Sun, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su, J. Mater. Chem. 22, 568-576 (2012).
[60] M. Kurban, T.R. Sertbakan, B. Gündüz, Journal of Molecular Modeling. 26, 1-7 (2020).
[61] M. Snehalatha, C. Ravikumar, I. Hubert Joe, N. Sekar, V.S. Jayakumar, Spectrochim. Acta A. 72, 654-662 (2009).
[62] S. Mandal, R.Vedarajan, N. Matsumi, K.Ramanujam, J. Chemistry Select. 3, 3582 – 3590 (2018).
[63] J. Tomasi, G. Alagona, R. Bonaccorsi, C. Ghio, R. Cammi, Theoretical Models of Chemical Bonding. 545-614 (1991).
[64] F.J. Luque, J.M. Lopez, M. Orozco, Theor. Chem. Acc. 103, 343–345 (2000).
[65] P. Heng, L. Mao, X. Guo, L. Wang, J. Zhang, J. Mater. Chem. C, 8, 2388-2399 (2020).

[66] W. Fan, W. Deng, Commun Comput Chem. 1, 152-170 (2013).
[67] W. Sang-aroon, S. Saekow, V. Amornkitbamrung, J. Photochem. Photobiol. A. 236, 35-40 (2012).
[68] S. ElKhattabi, M. Hachi, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Mol. Model. 25, 9 (2019).
[69] J. B. Asbury, Y.Q.Wang, E. Hao, H. N. Ghosh, T. Lian, Res Chem Intermediat. 27, 393–406 (2001).
[70] P.F. Barbara, T.J. Meyer, M. A. Ratner, J. Phys. Chem. 100, 13148–13168 (1996).
[71] Z.L. Zhang, L.Y. Zou, A.M. Ren, Y.F. Liu, J.K. Feng, C.C. Sun, Dye and Pigment. 96, 349-363 (2013).
[72] J. Zhang, H.-C. Zhu, R.-L. Zhong, L. Wang, Z.-M. Su, Org. Electron. 54, 104–113 (2018).
[73] R. A. Marcus, Rev. Phys. Chem. 15, 155-196 (1964).
[74] W.R. Duncan, O.V. Prezhdo, Annu. Rev. Phys. Chem. 58, 143-184 (2007).
[75] P. Persson, R. Bergström, S. Lunell, J. Phys. Chem. B 104, 10348-10351 (2000).
[76] M. Y. Mehboob, R. Hussain, M. Adnan, Z. Irshad, Physica B: Condensed Matter. 625, 413465 (2022).
[77] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska and M. Grätzel, J. Phys. Chem. B. 107, 8981–8987 (2003).
[78] Y. Li, P. Song, Y. Yang, F. Ma, Y. Lia, New J. Chem. 41, 12808-12829 (2017).

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons cherché théoriquement par utilisation des méthodes quantiques les propriétés optoélectroniques de nouveaux matériaux de type π-conjugués à base de thiénopyrazine utilisables comme matériaux donneurs dans les cellules solaires organiques de type hétérojonction (BHJ) et dans les cellules solaires à colorants (DSSC).

Dans ce travail, nous avons présenté quelques généralités sur les systèmes π-conjugués ainsi que le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques. Nous avons aussi souligné l'intérêt du formalisme DFT, TD-DFT et DFTB comme des méthodes puissantes pour décrire les différentes propriétés des composés π-conjugués dérivés d'indole comme matériaux actifs dans le domaine de l'électronique organique.

Dans un premier temps, nous avons étudié théoriquement par le biais des méthodes quantiques DFT/B3LYP/6-31G (d,p) et TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p), de huit composés à base du thiéno[2,3-b]indole de structure D-π-D (Pi-CN, i=1-8), utilisés comme des additifs dans les cellules de type BHJ, dans le but de déterminer leurs propriétés structurales et optoélectroniques. Nous avons conclu d'après les résultats obtenus que l'augmentation du nombre de thiophène dans l'espaceur π a réduit l'écart d'énergie et la bande interdite de ces huit composés donnant lieu à une augmentation de leur longueur d'onde maximale d'absorption.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié de huit molécules BHJ-i (R, i=1-7) à base de thiéno[2,3-b] indole par le biais des modèles DFT/B3LYP/6-31G (d, p) et TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d, p) destinées pour des applications dans les cellules organiques de type BHJ. En parallèle, nous avons appliqué également le modèle 3D-QSPR pour prédire les propriétés tridimensionnelles les plus importantes des molécules étudiées. Ceci nous permettra de concevoir de nouvelles molécules et d'optimiser leurs propriétés pour un Voc à haute performance. Les résultats indiquent que tous les composés étudiés absorbent dans le visible et présentent un décalage bathochrome et le rendement de conversion de puissance le plus élevé estimé par le modèle de Scharber atteignait 7%. En effet, le composé BHJ-3 présentent une faible bande interdite et la valeur la plus élevée d'absorption maximale, ce qui laisse présager pour des applications en tant que donneur dans les cellules BHJ.

Dans un dernier temps, nous avons étudié les effets de l'architecture des molécules étudiées sur les propriétés géométriques, électroniques et optiques, afin d'établir la relation entre la structure chimique et les performances du dispositif photovoltaïque. D'un autre côté, nous

avons présenté l'interaction de ces colorants organiques étudiés avec la surface de l'oxyde de titane (TiO_2). Nos résultats obtenus ont montré que l'incorporation du deuxième accepteur, dans l'espaceur π, donne de très bons résultats en comparaison avec l'ajout d'un donneur auxiliaire. De plus, nous avons noté que cette incorporation diminue la valeur du gap énergétique, et augmente la valeur de la longueur d'onde maximale d'adsorption λmax conduisant à un effet bathochrome sur les bandes d'absorption et déstabilise le niveau HOMO et stabilise celui de niveau LUMO facilitant l'injection et la régénération des électrons.

Plusieurs perspectives de recherche s'offrent à moi dans le cadre de travaux futurs. Rappelons, que deux catégories de cellules photovoltaïques ont fait l'objet de notre recherche. Il s'agit des cellules photovoltaïques type BHJ et DSSC. Depuis peu, une nouvelle famille de cellules 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