جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
ⵜⴰⵙⴷⴰⵡⵉⵜ ⵙⵉⴷⵉ ⵎⵓⵃⴰⵎⵎⴷ ⴱⵏ ⵄⴱⴷⵍⵍⴰⵀ ⴰ ⴼⴰⵙ
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

كلية العلوم ظهر المهراز فاس
ⵜⴰⵖⵢⵍⵓⵎⵜ ⵏ ⵜⵣⵓⵣⵜ ⵎⴷⵓⵔ ⵎⵣⵔⴰⵔ ⴼⴰⵙ
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ FES

N° d'Ordre : **/2021**

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

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie-physique appliquée

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

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Ahmed Slimi

Etude théorique de nouveaux matériaux moléculaires à base de Triphénylamine pour des applications en photovoltaïque

Soutenue le 17 / 07 / 2021 devant le jury composé de :

Pr Mohammed MCHARFI	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès***	***Président***
Pr Mohammed AMMARI	***Faculté des Sciences et Techniques - Tanger***	***Rapporteur***
Pr Laïla BEN ALLAL	***Faculté des Sciences et Techniques - Tanger***	***Rapporteur***
Pr Mouhcine SFAIRA	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès***	***Rapporteur***
Pr Mohammed BENZAKOUR	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès***	**Examinateur**
Pr Menana EL HALLAOUI	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès***	**Examinatrice**
Pr Souad EL KHATTABI	***Ecole Nationale des Sciences Appliquées - Fès***	**Examinatrice**
Pr Mohammed BOUACHRINE	***Ecole Supérieure de Technologie - Khénifra***	**Co-directeur de thèse**
Pr Adil TOUIMI BENJELLOUN	***Faculté des Sciences Dhar El Mahraz - Fès***	**Directeur de thèse**

Année universitaire : 2020-2021

Dédicace

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 mes neveux Anas, Taha et Rahaf, à mon frère et à mes sœurs.

A tous mes Amis (es).

A tous les miens.

Remerciements

Ce travail de thèse de doctorat a été réalisé au sein du laboratoire d'Ingénierie, Modélisation et Analyse des Systèmes (LIMAS), Equipe de Chimie Informatique et de Modélisation (ECIM), à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz (FSDM), Université Sidi Mohammed Ben Abdallah de Fès.

La réalisation de ce travail n'a été possible que grâce à Dieu et à la contribution de plusieurs personnes que je remercie infiniment.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Pr Adil TOUIMI BENJELLOUN, et le co-directeur Pr Mohammed BOUACHRINE qui m'ont soutenu et guidé tout au long de la réalisation de ce travail.

Je voudrais aussi présenter mes sincères remerciements à monsieur le professeur Mohammed MCHARFI pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Mes vifs remerciements vont également aux enseignants Pr Mouhcine SFAIRA, Pr Mohammed BENZAKOUR, Pr Mohammed AMMARI, Pr Laïla BEN ALLAL, Pr Souad EL KHATTABI et Pr Menana EL HALLAOUI d'avoir accepté de juger ce travail.

Cette thèse n'aurait pas été rendue possible sans le soutien moral de mes camarades de promotion notamment, pour leurs conseils, aides, et encouragements.

Que tous ceux que je n'ai pas cités trouvent également l'expression de ma profonde gratitude.

Résumé

Les cellules solaires photovoltaïques organiques présentent des propriétés très intéressantes notamment dans leur flexibilité et la possibilité d'être réalisées avec de grandes surfaces. Au cours des dernières années, les cellules solaires organiques à hétérojonction (BHJ) et les cellules solaires sensibilisés à colorants (DSSC) ont connu d'énormes progrès dans la compréhension et le développement fondamentaux. Cependant leur stabilité et leur rendement doivent être considérablement améliorés.

Ce travail de thèse de doctorat s'intéresse à l'étude théorique de nouveaux semi-conducteurs organiques π-conjugués dérivés de triphénylamine utilisables comme matériaux donneurs dans la couche active des cellules solaires organiques de type hétérojonction donneur/accepteur ou comme des sensibilisateurs potentiels pour les cellules solaires sensibilisées à des colorants (DSSC).

La DFT et TD-DFT comme méthodes ont été utilisé pour décrire les différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et photovoltaïques des séries de molécules étudiées. Les structures optimisées pour tous les colorants montrent qu'ils ont des conformations coplanaires similaires. Ce qui devrait améliorer le transfert d'électrons du donneur vers l'accepteur.

Les gap énergétiques des différentes séries de molécules étudiées ont diminués d'une manière significative et absorbent aussi le mieux dans le domaine UV-visible avec un décalage important vers le rouge montrant que ces classes de molécules à base de triphénylamine sélectionnés pourraient être utilisés comme des candidats potentiels pour les candidatures au BHJ ou DSSC.

Une autre étude a été consacrée à l'adsorption des colorants D-π-A sur la surface du TiO_2 en modifiant le groupement d'ancrage. Les structures électroniques, la densité d'états (DOS), l'analyse de l'orbitale de liaison naturelle (NBO), les spectres UV-Vis, et certains paramètres clés comme l'efficacité de la récolte de la lumière (LHE), et la force motrice de l'injection d'électrons (ΔG^{inject}), ont été calculées pour prédire la plus des colorants appropriés pour l'application du DSSC.

Mots-clés : *DSSC ; dérivés de triphenylamine ; DFT ; TD-DFT ; photovoltaïque, propriétés optoélectroniques.*

Abstract

Organic photovoltaic solar cells present very interesting properties, especially in their flexibility and the possibility to be realized with large surfaces. In recent years, organic heterojunction solar cells (BHJ) and dye-sensitized solar cells (DSSC) have made tremendous progress in fundamental understanding and development. However, their stability and efficiency need to be significantly improved.

This dissertation work focuses on the theoretical study of triphenylamine-derived π-conjugated organic semiconductors that can be used as donor materials in the active layer of donor/acceptor heterojunction organic solar cells or as potential sensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSCs).

DFT and TD-DFT have been used as a method to describe the different electronic, optical and photovoltaic properties of the investigated series of molecules.

The optimized structures for all dyes show that they have similar coplanar conformations. This should improve the electron transfer from donor to acceptor.

The gap energy of the different series of molecules studied decreased significantly and also absorbed best in the UV-visible range with a significant red shift showing that these selected classes of triphenylamine based molecules could be used as potential candidates for BHJ or DSSC applications.

Another study was devoted to the adsorption of D-π-A dyes on the TiO_2 surface by modifying the anchoring group. Electronic structures, density of states (DOS), natural bonding orbital (NBO) analysis, UV-Vis spectra, and some key parameters such as light harvesting efficiency (LHE), and electron injection driving force (ΔG^{inject}), were calculated to predict the most suitable dyes for DSSC application.

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

Production scientifique

Publications :

1- A. Slimi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, Molecular Design of D-*π*-A-A Organic Dyes Based on Triphenylamine Derivatives with Various Auxiliary Acceptors for High Performance DSSCs, Journal of Elec. Materi. 48 (2019) 4452.

2- A. Slimi, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharf, DFT and TD-DFT study of novel triphenylamine based organic dyes for dye-sensitized solar cells. In : 2020 5th International Conference on Renewable Energies for Developing Countries (REDEC). IEEE, 2020. p. 1-6.

3- A. Slimi, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, Theoretical Study of new triphenylamine derivatives containing α, β-diarylacrylonitrile for their use in organic solar cell BHJ. Journal of Applied Science and Environmental Studies, 2 (2019) 37-47.

4- Slimi, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch, I. Zorkani, M. Bouachrine, Effects of electron acceptor groups on triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells: theoretical investigation, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry 398 (2020) 112572.

5- M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, S. ElKhattabi, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, New small organic molecules based on thieno [2,3-b] indole for efficient bulk heterojunction organic solar cells: a computational study, Mol. Phys. 118 (2019) 1–14.

6- Yassir Bouzineb, Ahmed Slimi, Marzouk Raftani, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, Theoretical study of organic sensitizers based on 2, 6-diphenyl-4H-pyranylidene/1, 3, 4-oxadiazole for dye-sensitized solar cells, Journal of Molecular Modeling, 26 (2020).

Participations :

- *Communications Nationales :*

- Ahmed SLIMI, Adil TOUIMI BENJELLOUN, Mohammed BOUACHRINE, Mohammed BENZAKOUR et Mohammed MCHARFI, Etude théorique de nouveaux matériaux moléculaires à base de triphenylamine utilisés comme des colorants dans les cellules solaires sensibilisées à colorant de type DSSC, 2ème Rencontre Nationale des Jeunes Chercheurs en Sciences de l'Ingénieur & la 6eme Edition de la Journée des Doctorants du LSSC FST-Fès 20 Décembre 2016
- Ahmed SLIMI, Adil TOUIMI BENJELLOUN, Mohammed BOUACHRINE, Mohammed BENZAKOUR, Mohammed MCHARFI et Mohammed HAMIDI Etude quantique DFT et TD-DFT des propriétés opto-électroniques des dérivées de triphenylamine utilisés dans les cellules solaires photovoltaïques, Journée de recherche inter-laboratoires *ENSA-Fès 13 mai 2017*
- Ahmed Slimi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Bouachrine, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, ETUDE THEORIQUE DE NOUVEAUX MATERIAUX MOLECULAIRES A BASE DE TRIPHENYLAMINE POUR DES APPLICATIONS EN PHOTOVOLTAÏQUE, Workshop sur les matériaux, modélisation et applications, Faculté polydiciplinaire de Taza, 09 Décembre 2015.
- Ahmed Slimi, Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi , Hsaine Zgou and Mohammed Bouachrine, Theoritical investigation of new triphenylamine-based D-π-A organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells, Journée environnementale « Développement durable, énergie renouvelable et rôle de l'université » FSDM-Fes, October 14, 2016.
- Ahmed Slimi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, and Mohammed Bouachrine, Theoretical study of triphenylamine based π-conjugated organic molecules used as materials in DSSC, 3 ème Rencontre Nationale des Jeunes Chercheurs en Sciences de l'Ingénieur, 29-30 Novembre 2017, FST Fès.
- Ahmed Slimi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, and Mohammed Bouachrine, Nouveaux matériaux à base de triphénylamine avec différents

accepteurs pour applications dans les cellules solaires de type DSSC, Rencontre Nationale des Jeunes Chercheurs en Sciences de l'Ingénieur, FST Fès, 04-05 Décembre 2018.

- *Communications Internationales :*

- Ahmed Slimi, Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi , Hsaine Zgou,Mohammed Bouachrine, Theoretical study on optical and electronic properties of new molecular materials based on triphenylamine, 3 ème Colloque international sur la modélisation et analyse en mécanique énergétique, Faculté polydiciplinaire de Taza, 28-29 Avril 2016.
- Ahmed Slimi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Hamidi and Mohammed Bouachrine, Physicochemical properties of triphenylamine based π-conjugated organic molecules used as materials in DSSC, International Conference on Theoretical Chemistry and Modeling, FS-Kenitra, March 15-17, 2017.
- Ahmed Slimi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Hamidi and Mohammed Bouachrine Theoretical investigation of new triphenylamine-based organic sensitizers for dye-sensitized solar cells, TRANSMEDITERRANEAN COLLOQUIUM ON HETEROCYCLIC CHEMISTRY (TRAMECH IX 2017), 22-25 Novembre 2017
- Ahmed Slimi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, Les propriétés optoélectroniques des matériaux organiques à base de triphénylamine pour des applications en cellules solaires sensibilisées à colorants : études DFT et TD-DFT, Colloque international des jeunes chercheurs, 18-19 décembre 2017, FS-Tétouan.
- Ahmed Slimi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Hamidi, Mohammed BouachrineDFT and TD-DFT studies of new organic dyes based on triphenylamine for solar cells, Congrès International sur l'Energie et l'Environnement, 28,29 Mars 2018, EST Fès.
- Ahmed Slimi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mecharfi, Mohammed Bouachrine, Theoretical design of new molecular materials based on triphenylamine with different acceptor units for dye-sensitized solar cells, 5 ème Symposium international " Energie et ville future", 25-26 Octobre 2018, FSDM fes.
- Ahmed Slimi, Mohamed Hachi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mecharfi. DFT and TD-DFT study of novel triphenylamine based organic dyes for dye-sensitized solar cells; The 5th International Conference on Renewable Energies for Developing Countries; Marrakech; 29-30 Juin2020.

Table des matières

Dédicace i
Remerciements ii
Résumé iii
Abstract iv
Production scientifique v
Table des matières vii
Liste des figures x
Liste des Tableaux xiii
Introduction générale 1
Chapitre I : Généralités sur les cellules photovoltaïques 5
1. Introduction 6
2. Les semi-conducteurs organiques 7
2.1 Un conducteur 7
2.2 Un isolant 8
2.3 Un semi-conducteur 8
2.4 Caractère des semi-conducteurs organiques 8
2.5 Catégories des semi-conducteurs organiques 10
3. Les cellules solaires organiques 12
3.1 Architectures des cellules solaires organiques 12
4. Les cellules solaires à colorants (DSSCs) 17
4.1 Principe de fonctionnement 17
4.2 Les constituants 19
5. Les cellules solaires perovskites 26
6. Caractéristique photovoltaïque d'une cellule solaire 28
6.1 Courant de court-circuit Icc 29
6.2 Tension à circuit ouvert Vco 29
6.3 Facteur de forme FF 29
6.4 Rendement de conversion de la cellule (η) 29
Références 31
Chapitre II : Méthodes et approches théoriques 34
1. Introduction 35
2. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) 36
2.1 La méthode Kohn-Sham 37

2.2 Approximation de la densité locale 38
2.3 Approximation du gradient généralisé 39
2.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) 40
3. Les fonctionnelles et les bases 41
3.1 Les fonctionnelles hybrides 41
3.2 Les fonctionnelles de Minnesota 42
3.3 Les bases d'orbitales 43
4. Les modèles de solvatation 45
5. L'approche du pseudo-potentiel 46
6. Conclusion 46
7. Références 48
Chapitre III : Etude structurale des systèmes dérivés du triphénylamine contenant α,β-diarylacrylonitrile 50
1. Introduction 51
2. SERIE A : Étude théorique de nouveaux dérivés de triphénylamine contenant α, β-diarylacrylonitrile pour leur utilisation dans la cellule solaire organique BHJ 52
2.1 Introduction 52
2.2 Méthodes de calcul 53
2.3 Résultats et discussion 54
3. SERIE B : Etude DFT et TD-DFT des nouveaux colorants organiques à base de triphénylamine pour les cellules solaires sensibilisées à colorants 65
3.1 Introduction 65
3.2 Méthodologie 67
3.3 Résultats et discussion 67
3.4 Conclusion 76
4. Conclusion du chapitre III 77
5. Références 79
Chapitre IV : Conception de petites molécules à base de triphénylamine donneur-accepteur pour les cellules solaires à hétérojonction 82
1. Introduction 83
2. Méthodes de calcul 85
3. Résultats et discussion 86
3.1 Analyse de la structure électronique 86
3.2 Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) 88
3.3 Paramètres chimiques quantiques 89
3.4 Potentiel d'ionisation, affinité électronique et énergie de réorganisation 90

3.5 Propriétés optiques 92
3.6 Propriétés de transfert de charge intramoléculaire (TCI) 95
3.7 Propriétés photovoltaïques 99
4. Conclusion 102
5. Références 102
Chapitre V : Conception des molécules π-conjuguées à base de triphénylamine pour des applications en photovoltaïque 106
1. Introduction 107
2. Construction des molécules de départ 108
3. Méthodologie de calculs 109
4. Résultats et discussions 110
4.1 Géométries optimisées à l'état fondamental 110
4.2 Structures électroniques et propriétés de la densité d'états (DOS) 112
4.3 Spectres d'absorption électronique 117
4.4 Paramètres influençant les performances du DSSC 119
4.5 Adsorption de colorant sur TiO_2 121
5. Construction des molécules de départ 128
6. Détails de calcul 129
7. Résultats et discussion 130
7.1 Géométries de l'état fondamental 130
7.2 Orbitales moléculaires et niveaux d'énergie des colorants conçus 133
7.3 Propriétés d'absorption 137
7.4 Propriétés photovoltaïques 141
8. Conclusion 143
9. Références 144
Conclusion générale 145

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation des bandes de valence et de conduction des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.
Figure I.2 : Illustration de la diminution de Eg avec l'augmentation de longueur de conjugaison.
Figure I.3 : Exemples de polymères conjugués semi-conducteurs
Figure I.4 : Exemples de de petites molécules semi-conductrices
Figure I.5 : Exemple de structure d'une cellule solaire organique type Schottky et son diagramme de bandes d'énergie.
Figure I.6 : Structure d'une cellule hétérojonction PN (à droite). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/Accepteur/Al (à gauche).
Figure I.7 : Architecture d'un dispositif typique d'une cellule OPV de type hétérojonction en volume.
Figure I.8 : Exemple de structure d'une cellule tandem
Figure I.9 : Schéma du fonctionnement général d'une cellule solaire organique
Figure I.10 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une cellule DSSC.
Les équations de (I.1) à (I.4) résument l'ensemble des réactions mises en jeu lors du fonctionnement de la DSSC.
Figure I.11 : Représentation schématique d'une cellule solaire sensibilisée par un colorant.
Figure I.12 : Diagramme de bande d'énergie pour divers semi-conducteurs utilisés dans le DSSC.
Figure I.13 : Exemples de structures chimiques des complexes de ruthénium utilisés dans les DSSC.
Figure I.14 : Structures chimiques des porphyrines CuP, YD2-o-C8 et SM315.
Figure I.15 : Schéma de la structure d'un colorant organique de type donneur-accepteur D-π-A.
Figure I.16 : Structures chimiques de différents colorants organiques utilisés dans une cellule sensibilisée à colorant.
Figure I.17 : (a) Structure normale des CSP (p-i-n) entrante. (b) Structure inversée des PSC (n-i-p) face à la lumière entrante. (c) Mécanisme de fonctionnement en configuration normale et (d) Mécanisme de fonctionnement en configuration inversée.
Figure I.18 : Caractéristique courant-tension et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque
Figure III.1 : Structures chimiques des composés étudiés.
Figure III.2 : Structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d,p) de Mi (i=1,..6).
Schéma III.1 : modèle de structure des molécules étudiées
Figure III.3 : Les niveaux d'énergie (eV) des orbitales HOMO et LUMO des molécules étudiées, calculés au niveau B3LYP/6-31G (d, p).
Figure III.4 : Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO des composés M1 à M6 obtenues au niveau B3LYP/6-31G (d, p).
Figure III.5 : Erreur absolue de l'absorption maximale calculée avec les fonctionnelles CAM-B3LYP et WB97XD.

Figure III.6 : Spectres d'absorption simulés à partir des transitions calculées avec TD-DFT/CAM-B3LYP 6-31G (d, p) dans le solvant THF.
Figure III.7 : Spectres d'absorption simulés à partir des transitions calculées avec TD-DFT/WB97XD 6-31G (d, p) dans le solvant THF.
Figure III.8 : (a) Structures moléculaires des colorants étudiés ; et (b) leurs orbitales HOMO et LUMO frontières optimisées avec la DFT au niveau B3LYP/6-31G(d,p).
Schéma III.2 : Structure générique de la molécule D-π-A
Figure III.9 : Structures optimisées des colorants étudiés obtenues au niveau B3LYP/6-31G(d,p).
Figure III.10 : Diagramme d'énergie des niveaux HOMO, LUMO des colorants étudiés avec la méthode B3LYP/6-31G(d, p).
Figure III.11 : Les spectres d'absorption UV-Visible calculés dans le solvant THF de tous les colorants par : (a) TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p), (b) TD-WB97XD/6-31G(d,p).
Figure IV.1 : Structures chimiques des unités donneur (D) et accepteur (A) isolées utilisées pour construire les molécules D/A étudiées.
Figure IV.2 : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO des molécules étudiées et $PC_{61}BM$ au niveau B3LYP/6-31G(d,p).
Figure IV.3 : Distribution des orbitales moléculaires frontières pour les molécules conçues pour les molécules SMi (i=1-4) évaluées au niveau DFT/B3LYP/6-31G(d,p).
Figure IV.4 : Les PEM simulés des molécules SMi (i=1-4) au niveau B3LYP/6-31G(d,p).
Figure IV.5 : Les niveaux d'énergie du potentiel d'ionisation (PI), de l'affinité électronique (AE) et de l'énergie de réorganisation (λ_e et λ_h) des petites molécules conçues.
Figure IV.6 : Spectres d'absorption simulés des molécules étudiées, calculés par la méthode TD/SOGGA11X /6-31G(d,p) dans le solvant chloroforme.
Figure IV.7 : La différence de densité électronique (EDDM) entre l'état excité et l'état fondamental et les centroïdes des charges avec une valeur d'isocontour de 0,0004 u.a. pour les composés conçus. Les couleurs bleue et violette représentent respectivement les régions d'où viennent les électrons et celles où ils se dirigent.
Figure IV.8 : Les propriétés de transfert de charge calculées des petites molécules conçues.
Figure IV.9 : Contours colorés du localisateur orbital localisé-π (LOL-π) à une hauteur de 1.0 Bohr au-dessus du plan moléculaire des accepteurs, dans lequel les lignes pointillées rouges et jaunes indiquent les voies de transfert d'électrons possibles.
Figure IV.10 : Diagramme de tension en circuit ouvert des molécules donneuses conçues par rapport au $PC_{61}BM$.
Figure IV.11 : Efficacité calculée sous un éclairage AM1.5G pour des dispositifs à simple jonction basés sur des composites qui consistent en un donneur avec une bande interdite et un niveau LUMO variables et un accepteur avec un niveau LUMO variable.
Figure V.1 : Structures moléculaires de la série de molécules de colorants D-π-A étudiées, avec divers groupes d'ancrage.
Schéma V.1 : Modèle de structure des colorants D-π-A.
Figure V.2 : Structures optimisées des colorants étudiés.

Figure V.3 : Représentation schématique des gap énergétiques HOMO-LUMO calculés à l'état fondamental obtenu au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p).
Figure V.4 : Densité d'états autour de la HOMO et de la LUMO pour les molécules conçues (A1 à A6)
Figure V.5 : Densités électroniques des orbitales HOMO et LUMO des colorants organiques dans leur état fondamental, calculées au niveau B3LYP/6-31G(d,p).
Figure V.6 : Spectres d'absorption calculés pour la série de colorants étudiés.
Schéma V.2 : Modes de liaison possibles pour les groupes d'ancrage à la surface du TiO_2 (unité carboxylate dans ce cas)
Figure V.7 : Géométries optimisées à l'état fondamental de colorant-$(TiO_2)_8$ obtenu à l'aide du $DMol^3$.
Figure V.8 : Orbitales moléculaires frontières simulées du cluster colorant-$(TiO_2)_8$ obtenues à l'aide du $DMol^3$.
Figure V.9 : Spectres UV-visible simulés pour les colorants isolés et les complexes colorant-$(TiO_2)_8$.
Figure V.10 : Structures chimiques des colorants étudiés D1-D11.
Figure V.11 : Structure des colorants D-π-A-A (1-3 représentent à la fois l'angle dièdre et la longueur de la liaison).
Figure V.12 : Structures optimisées à l'état fondamental de tous les colorants étudiés Di (i=1-11).
Figure V.13 : Les tracés de contour des orbitales HOMO et LUMO des colorants étudiés.
Figure V.14 : Diagramme énergétique schématique de tous les colorants, du TiO_2 et de l'électrolyte ($\mathbf{I^-/I_3^-}$).
Figure V.15 : Les erreurs absolues des valeurs maximales des longueurs d'onde d'absorption à partir de la valeur expérimentale disponible des fonctionnelles sélectionnées en utilisant différents modèles de solvants pour le colorant D1.
Figure V.16 : Spectres UV-visible d'absorption optiques simulés de tous les colorants avec les données calculées au niveau TD-DFT/BHandHLYP/ 6-31G(d,p) dans le solvant chloroforme.

Liste des Tableaux

Tableau III.1 : Paramètres pertinents des structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d, p) des composés étudiés à l'état fondamental (S0).
Tableau III.2 : Valeurs des énergies en eV des orbitales HOMO, LUMO et du gap pour les molécules étudiées au niveau de B3LYP/6-31G (d, p).
Tableau III.3 : Valeurs de l'énergie (en eV) des orbitales HOMO, LUMO et de la tension à circuit ouvert Voc (eV) calculées au niveau B3LYP/6-31G(d,p).
Tableau III.4 : Les valeurs de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{abs} en nm) obtenues par la méthode TD-DFT pour la molécule M1 à géométrie optimisée.
Tableau III.5 : Paramètres sélectionnés parmi les géométries optimisées des colorants étudiés au niveau B3LYP/6-31G(d,p)
Tableau III.6 : Les longueurs d'absorption (λ_{max}), les énergies d'excitation (E), les forces d'oscillateurs (*f*) et la composition principale pour tous les colorants calculées au niveaux TD-CAM-B3LYP et TD-WB97XD dans le solvant THF.
Tableau III.7 : HOMOs, LUMOs et énergies de Voc (en eV) simulées de tous les colorants.
Tableau III.8 : Estimation des paramètres électrochimiques pour tous les colorants.
Tableau III.9 : Données des spectres d'émission obtenues par la méthode TD-DFT pour les colorants optimisés a niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p) dans le solvant THF.
Tableau IV.1 : Valeurs énergétiques (en eV) des orbitales HOMO, LUMO, du potentiel chimique (μ), de la dureté chimique (η), de l'électronégativité (χ), de tous les composés du BHJ.
Tableau IV.2 : Les effets de la fonctionnelle sur la longueur d'onde d'absorption estimée (λ_{abs}) de la molécule D1 avec la base 6-31G(d,p) dans la solution de chloroforme.
Tableau IV.3 : Longueurs d'absorption maximales calculées (λ_{max}), énergies d'excitation (E_{ex}), forces des oscillateurs (*f*), efficacité de la collecte de la lumière (LHE) et natures de transition des petites molécules étudiées dans une solution de chloroforme au niveau TD-IEFPCM-SOGGA11X/6-31G(d,p).
Tableau V.1 : Propriétés géométriques simulées par la méthode DFT/B3LYP/6-31 G(d,p) de tous les colorants
Tableau V.2 : Les niveaux d'énergie HOMO, LUMO et les énergies de gap calculées pour tous les colorants organiques au niveau de la théorie B3LYP/6-31G(d,p) et l'énergie de gap expérimentale du colorant de référence.
Tableau V.3 : La longueur d'onde d'absorption maximale, les forces des oscillateurs, l'efficacité de la collecte de la lumière et la composition des transitions électroniques correspondantes obtenues au niveau TD-DFT/BHandHLYP/6-31G(d,p) dans la solution de $CHCl_3$.
Tableau V.4 : Estimation des paramètres électrochimiques pour tous les colorants.
Tableau V.5 : Longueurs de liaison sélectionnées (Å), moment dipolaire (D) et énergies d'adsorption E_{ads} (eV) des systèmes de colorants/TiO_2.
Tableau V.6 : Analyse NBO du cluster $(TiO_2)_8$ à l'état fondamental en utilisant la méthode B3LYP/6-31G(d,p).

Tableau V.7 : Les propriétés optiques calculées avec TD-DFT/BHandHLYP/6-31G(d,p) de tous les colorants à l'état excité dans le solvant $CHCl_3$ après liaison au cluster TiO_2 .
Tableau V.8 : Paramètres sélectionnés parmi les géométries optimisées dans l'état fondamental des colorants au niveau B3LYP/6-31G(d,p)
Tableau V.9 : Évaluation de la fonctionnelle et du modèle de solvant dans la prédiction TD-DFT du maximum d'absorption UV-Vis (λ_{max}) du colorant D1 dans le solvant chloroforme.
Tableau V.10 : Données de spectres d'absorption obtenues au niveau TD-DFT/BHandHLYP/6-31G(d,p) dans le chloroforme.
Tableau V.11 : Les énergies des HOMOs, LUMOs et V_{oc} simulées de tous les colorants.
Tableau V.12 : Estimation des paramètres électrochimiques pour tous les colorants.

Introduction Générale

Introduction générale

La consommation d'énergie mondiale ne cesse de croître, ainsi que les sources limitées de combustibles fossiles exigent la recherche sur les ressources des énergies durables et renouvelables. La conversion de la transformation de la lumière du soleil en électricité est l'une des études les plus prometteuses pour répondre à la demande croissante d'énergie pour les générations futures sans l'impact négatif du climat mondial. La technologie des cellules solaires offre une voie d'énergie renouvelable et respectueuse de l'environnement pour convertir directement l'énergie des photons en électricité.

Au niveau national, le développement des énergies renouvelables prévoit de réduire la consommation d'énergie de 20% à l'horizon 2030, et s'inscrit au cœur de la politique énergétique nationale, laquelle s'oriente vers une diversification des sources d'approvisionnement en énergie en portant à l'horizon 2030 la participation des énergies vertes à 52% de la puissance électrique installée totale, pour satisfaire la demande croissante en électricité, préserver l'environnement et réduire notre dépendance énergétique vis-à-vis de l'extérieur. Pour relever ces défis, le Maroc a lancé un programme intégré de très grande envergure de production électrique à partir des énergies renouvelables. Il s'agit de la programmation d'une capacité supplémentaire de 3880 mégawatts issue de sources renouvelables pendant la période 2021-2024, ainsi qu'une autre capacité supplémentaire de 5400 mégawatts pour la période 2025-2030.

Encore limitée si on la compare aux autres sources d'énergie, l'énergie solaire est en train de devenir l'une des sources renouvelables majeures, au côté de la biomasse, de l'énergie hydraulique et de l'énergie éolienne. Parmi les avantages de l'énergie solaire on trouve : une énergie propre fournit par les panneaux photovoltaïques, la mise à disposition presque partout où il y a de la lumière du soleil, durée de vie garantie sur 25 ans minimum, le coût d'un panneau solaire photovoltaïque est actuellement sur une voie de réduction rapide, les panneaux photovoltaïques ne produisent aucun bruit sont faciles à installer sur les toits ou au sol [1-2].

Généralement, la cellule photovoltaïque est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique. Le rendement de ce dernier est d'une grande importance, car à surface égale, il peut être diversement intéressant d'un matériau à un autre. Les matériaux utilisés dans un premier temps par les cellules photovoltaïques étaient

essentiellement inorganiques, dont le silicium, présent en quantité à la surface de la Terre, est le plus utilisé.

Ces dernières années, les scientifiques ont l'intention de concevoir des dispositifs photovoltaïques à haut rendement, à faible coût de fabrication et stables. La production d'électricité d'origine photovoltaïque pourrait se baser sur l'utilisation des matériaux organiques en complément du silicium. L'utilisation de matériaux polymères vise à remplacer les matériaux minéraux par des semi-conducteurs organiques, autrement dit des plastiques, pour la fabrication de cellules photovoltaïques.

Les semi-conducteurs organiques, polymères et petites molécules π-conjuguées, sont des matériaux qui peuvent présenter des propriétés optiques et électroniques intéressantes pour des applications dans les domaines de la microélectronique ou de la production d'énergie. Ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir être déposés sur des substrats flexibles et légers, notamment en faisant appel à des techniques d'impression. En parallèle, un certain nombre de technologies basées sur l'utilisation non exclusive de composés organiques ont vu le jour et connaissent un développement très dynamique. On y trouve les cellules solaires hybrides à colorant (*Dye-Sensitized Solar Cells : DSSC*) aussi appelées cellules de Grätzel, les cellules à perovskites qui en sont dérivées, les cellules hybrides organique/inorganique et les cellules solaires organiques (OSC).

Pour maximiser le rendement de conversion énergétique (PCE) des cellules solaires, il faut bien comprendre les processus élémentaires de conversion de l'énergie solaire en électricité et trouver les combinaisons optimales de matériaux donneur-accepteur en termes de propriétés optiques, électroniques et morphologiques, qui peuvent être obtenues par une sélection judicieuse des matériaux existants ou bien de nouveaux matériaux qui peuvent être utilisés dans le domaine du photovoltaïque. L'établissement de méthodes théoriques dans le cadre de la modélisation des propriétés moléculaires joue un rôle essentiel dans la compréhension et la prédiction du comportement des matériaux actifs destinés au photovoltaïque. De plus, la modélisation moléculaire permet aux expérimentateurs de choisir les matériaux en fonction des propriétés prédites avant de passer à l'expérience.

Dans ce contexte, cette thèse de doctorat est consacrée à l'étude des matériaux moléculaires π-conjugués à base de triphénylamine par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT) et la DFT dépendante du temps (TD-DFT). Cette méthode dynamique a été utile dans plusieurs travaux par notre équipe de chimie informatique et de modélisation (ECIM) au sein du laboratoire d'ingénierie, modélisation et analyse des systèmes (LIMAS) [3-7]. La méthodologie employée consiste à étudier l'effet de chaque groupement de l'ensemble de la molécule sur les propriétés géométriques, optiques et électroniques pour leurs applications en photovoltaïque.
Ainsi, ce mémoire s'articule en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons quelques généralités sur les cellules photovoltaïques organiques et inorganiques et sur les matériaux moléculaires de type π-conjugués. Dans un deuxième temps nous présentons les différents types des cellules photovoltaïques organiques en montrant leur principe de fonctionnement, nous finissons ce chapitre par la présentation des paramètres photovoltaïques nécessaires pour évaluer la performance d'une cellule photovoltaïque organique.

Le deuxième chapitre repose sur la présentation des différentes méthodes de la chimie quantique en particulier le formalisme de la théorie de fonctionnelle de la densité avec la fonctionnelle hybride B3LYP d'échange-corrélation en utilisant la base de Pople double Zeta 6-31G (d, p), et aussi en utilisant le formalisme de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) pour le calcul d'absorption UV-visible.

Le troisième chapitre concerne l'étude théorique de deux séries de molécules à base de triphénylamine de type D-π-D et D-π-A. Cette étude théorique s'avère nécessaire pour discuter, d'une part, l'effet des substituants donneur et accepteur sur les propriétés géométriques et électroniques de ces composés. Et d'autre part, pour prévoir leurs structures les plus efficaces à l'utilisation dans les cellules photovoltaïques et aussi pour un bon rendement.
Le chapitre IV présente une étude préliminaire du fonctionnement de la cellule organique de type Bulk à heterojunction (BHJ). Une série de 4 petites molécules a été sélectionnée et les résultats de calculs par la méthode DFT et TD-DFT ont été discutés en détail en étudiant de nouvelles propriétés liées au transfert de charge intramoléculaire et les propriétés photovoltaïques pour prévoir des candidats prometteurs.
Le chapitre V, regroupe les résultats de deux études parallèles de deux séries de molécules de types D-π-A et D-π-A-A pour étudier leur capacité de collecte de la lumière et les performances du DSSC avec les méthodes DFT et TD-DFT soit en changeant le groupement d'ancrage ou bien en

introduisant divers accepteurs auxiliaires au cœur de la molécule. Les propriétés géométriques, électroniques et optiques des systèmes avant et après l'adsorption sur la surface du semi-conducteur ainsi que l'extension de la conjugaison des molécules ont été également étudiés pour compléter ce travail.

Références bibliographiques

[1] http://www.mcinet.gov.ma/fr/content/energies-renouvelables consulté le : 15 Avril, 2021.

[2] http://inac.cea.fr/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=388&id_unit=1147 consulté le : 15 Avril, 2021.

[3] A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, and M. Bouachrine, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 124 (2014) 646.

[4] A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Hamidi, M. Bouachrine, Res Chem Intermed 39 (2013) 2679–2695.

[5] A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, and M. Bouachrine, J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 834-844.

[6] M. Bourass, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, F. Jhilal, M. Bouachrine. New J. Chem. 41 (2017) 13336-13346.

[7] M. Bourass, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, F. Serein-Spirau, T. Jarrosson, J.P. Lère-Porte, J.M. Sotiropoulos, M. Bouachrine, Der Pharma Chem. 5 (2013) 144.

Chapitre I : Généralités sur les cellules photovoltaïques

1. Introduction

L'effet photoélectrique, qui désigne la possibilité de produire de l'électricité à partir de la lumière, a été introduit pour la première fois par Edmond Becquerel en 1839 [1]. En 1873, Willoughy Smith découvre la conductivité dans le sélénium [2]. Après dix ans, Charles Fritts fabriqua le premier dispositif à base de sélénium [3]. Ensuite plusieurs matériaux inorganiques photovoltaïques apparaîtront et donc de nouvelles cellules apparaissaient comme celles basées sur le silicium, le tellurure de cadmium (CdTe), le diséléniure de cuivre et indium (CIGS). La première cellule solaire à base du silicium a été fabriquée en 1954 avec un rendement de conversion de 6% [4].

En ces dernières années, à partir de 2009, il y a eu naissance d'une nouvelle filière appelé filière perovskite. Les rendements de ces dispositifs ont considérablement augmenté, passant de 3,9 % en 2009 [5] à 24,2 % en 2019 [6].

Mais les cellules à perovskite ne peuvent pas concurrencer le silicium car elles se dégradent à partir de 40°C, et aussi elles sont instables lorsque l'humidité dépasse 35 %. Donc l'intérêt des chercheurs n'est pas toujours de trouver des meilleurs rendements, mais de chercher aussi à améliorer la stabilité de ces cellules.

A présent, la plupart des cellules photovoltaïques commercialisées sont à base du silicium cristallin. Le silicium utilisé en photovoltaïque peut se rencontrer sous trois formes :

- Cellule en silicium poly-cristallin : il s'agit du matériau photovoltaïque le plus utilisé (à lui seul plus de 50% du marché mondial). Il offre un bon rendement (de 12% à 14 %) pour des coûts de fabrication maîtrisés.
- Cellule en silicium mono-cristallin : le rendement de ce matériau photovoltaïque (15 % à 17 %) est légèrement supérieur au silicium poly-cristallin, en revanche sa fabrication est plus délicate donc plus coûteuse.
- Cellule en silicium amorphe : le rendement de ce matériau photovoltaïque est bien inférieur à ceux des silicium cristallin (6%) et son coût est proportionnellement inférieur.

Pour ces trois matériaux photovoltaïques, les coûts par unité puissance sont identiques mais les surfaces de capteur nécessaires pour atteindre cette unité de surface varient en fonction du rendement. Les matériaux en silicium cristallin (poly et mono) représentent 90% du marché mondial [7]. Malgré ces avantages, le silicium mono- et polycristallin présentent ainsi des

inconvénients liés au coût de production élevé, l'indisponibilité et à la rigidité et fragilité du matériau. Afin de réduire ce coût élevé, les chercheurs étudient plusieurs voies, comme la technologie basée sur les matériaux organiques. On peut distinguer les cellules à base de photovoltaïque organique, segment sur lequel la recherche s'intensifie dans la perspective de produire des cellules à très bas coût pour des applications nouvelles.

2. Les semi-conducteurs organiques

Il existe trois grandes catégories de matériaux : les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs.

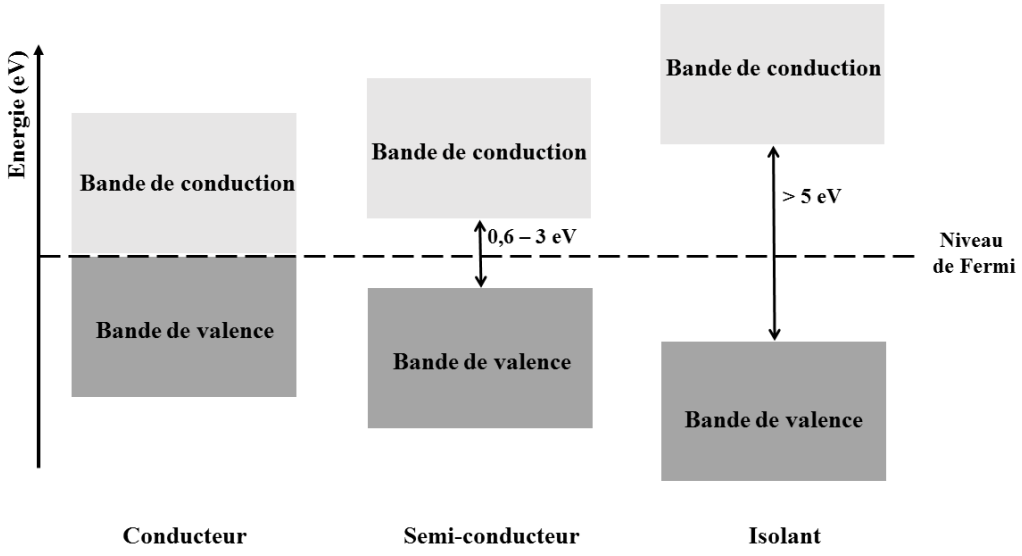


Figure I.1 : Représentation des bandes de valence et de conduction des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

2.1 Un conducteur

Pour un matériau conducteur dont la bande interdite est nulle, les bandes de valence et de conduction se chevauchent ayant pour conséquence que toutes les transitions électroniques sont permises. D'autre part, l'électron peut absorber le photon incident quel que soit sa longueur d'onde et il va être promu par la suite au niveau supérieur libre correspondant. Bien que cette propriété d'absorption soit très importante, les matériaux conducteurs ne sont pas utilisés par les technologies photovoltaïques. En effet, l'électron de la bande de conduction retourne rapidement

à son état fondamental et ceci sans avoir de transition directe. Il préfère redescendre d'états proches en proches en passant par tous les niveaux d'énergie disponibles. L'énergie qui est alors libérée est sous forme de chaleur.

2.2 Un isolant

Un matériau est dit isolant quand la valeur de sa bande interdite est supérieure à 5 eV, ce qui empêche l'électron d'être transféré vers la bande de conduction. Cette énergie correspond à des photons de longueurs d'onde inférieure à 250 nm, c'est-à-dire la limite du spectre d'émission du visible. Cela peut provoquer qu'aucun photon solaire ne pourra donner lieu à la transition d'un électron. La gamme d'absorption du spectre solaire de ces matériaux est donc très limitée, ce qui risque de ne pas être utilisé dans le photovoltaïque.

2.3 Un semi-conducteur

Le matériau semi-conducteur possède une bande interdite comprise entre ~0,1 eV et ~3 eV. Il est donc capable d'absorber un maximum de photons et de promouvoir des électrons dans la bande de conduction, sans qu'il soit désexcité rapidement sous forme de chaleur. Cette excellente propriété d'absorption fait de ce matériel un bon candidat pour des applications en cellule solaire [8].

2.4 Caractère des semi-conducteurs organiques

Un matériau semi-conducteur organique est un composé organique qui présente des propriétés similaires aux matériaux semi-conducteurs inorganiques. Ils sont également caractérisés par la conduction par les électrons et les trous et la présence d'une bande interdite. Ainsi, ces matériaux ont donné naissance à l'électronique organique.

Le caractère semi-conducteur des molécules ou polymères organiques peut être permis par la succession de liaisons π-conjuguées dans leur structure. C'est-à-dire qu'il est dû à l'existence d'une alternance de liaisons simples (σ) et doubles (σ et π). Cette alternance permet une délocalisation des électrons au sein des semi-conducteurs organiques par recouvrement des orbitales π des atomes impliqués comme le carbone, l'azote, l'oxygène et le soufre [9]. Cette délocalisation conduit à une rigidité et une propagation des influences électriques du squelette[10], elle permet également la conductivité électronique dans toute la molécule.

Comme il est mentionné précédemment, la bande interdite d'énergie, notée Eg, doit être suffisamment faible pour permettre l'absorption d'une grande partie du rayonnement solaire. Cette bande interdite est définie par la différence entre l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée

(LUMO pour *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) et celle la plus haute occupée (HOMO pour *Highest Occupied Molecular Orbital*). La différence entre les niveaux HOMO et LUMO diminue d'un système à deux atomes à un système pluriatomique. Plus le nombre d'orbitales moléculaire π ou π* augmente, plus la longueur de conjugaison augmente et par conséquent la différence d'énergie entre deux orbitales se réduit. De plus, si la taille du chemin de délocalisation tend vers l'infini, comme par exemple pour le polyacétylène, les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires deviennent si proches les uns des autres qu'ils finissent par constituer une bande d'énergie [10]. Ces différents cas sont présentés sur la figure I.2.

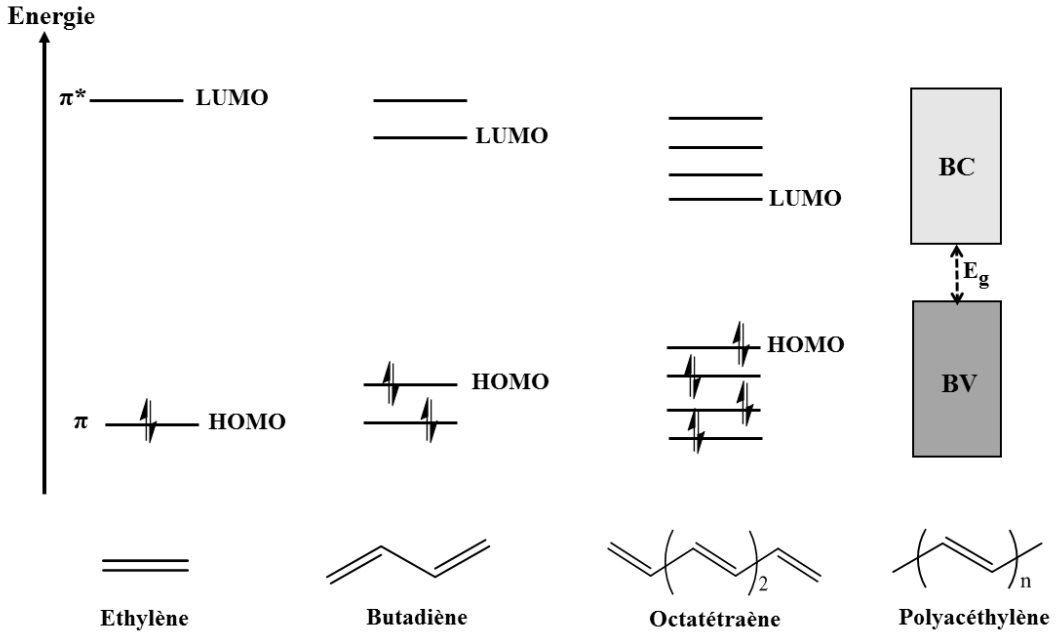


Figure I.2 : Illustration de la diminution de Eg avec l'augmentation de longueur de conjugaison [11].

Le Soleil envoie le plus de rayonnements sur Terre dans le domaine entre 250 nm et 900 nm correspondant à la région de l'ultra-violet et à l'infra-rouge tout en passant par le domaine du visible. Les cellules solaires organiques utilisent des semi-conducteurs qui doivent présenter des propriétés d'absorption intéressantes comme un coefficient d'absorption molaire élevé.

Ainsi, les semi-conducteurs disposent d'un caractère de transport de charges. Les charges peuvent être soit les électrons, ou bien les trous qui correspondent à l'absence d'électron. Le transport de charges peut être exprimé par la mobilité notée μ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$). Cette mobilité est définie comme

étant la vitesse de déplacement des porteurs de charge sous l'application d'un champ électrique. On distingue deux types de transport de charges, intramoléculaire et intermoléculaire, le premier est dû à la délocalisation des électrons π, et le deuxième au recouvrement des orbitales π.
Les semi-conducteurs semblent être favorables au transport des électrons ou des trous en fonction du recouvrement entre les orbitales moléculaires [12].
Ce transport sera impacté par la présence de pièges à électrons ou à trous dans le semi-conducteur. D'autre part, il va être décrit comme un transport par sauts de portées variables entre états localisés dans les semi-conducteurs organiques non dopés [10]. Ce mécanisme de conduction électrique dans un système non-cristallin (organique ou inorganique) a été défini par N. Mott en 1969 [13] et caractérisé par localisation des porteurs de charges sur le semi-conducteur ou une partie de ce dernier, et sautent d'une molécule à une autre. La molécule chargée est ainsi accompagnée d'une déformation de son environnement, on parle alors de polaron.

2.5 Catégories des semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques peuvent être classés en deux catégories : les polymères π-conjugués et les molécules de faible masse molaire appelées petites molécules.

2.5.1. Les polymères

Les polymères semi-conducteurs sont constitués d'un enchaînement d'unités de répétition, d'un ou de plusieurs monomères et qui forment de longues chaînes ayant des masses molaires élevées (>5000 $g.mol^{-1}$). En polymérisation par condensation (polycondensation), le faible contrôle de la masse molaire des chaînes en croissance peut aboutir à un mélange hétérogène en masse décrit par l'indice de polydispersité (IP). Le polymère idéal a un IP proche de 1, indiquant que les chaînes macromoléculaires constituant le matériau seront homogènes en masse. Ces polymères semi-conducteurs ont la particularité d'avoir l'avantage des matériaux plastiques, soit un caractère filmogène très spécifique et de meilleures propriétés mécaniques permettant une facile mise en forme.

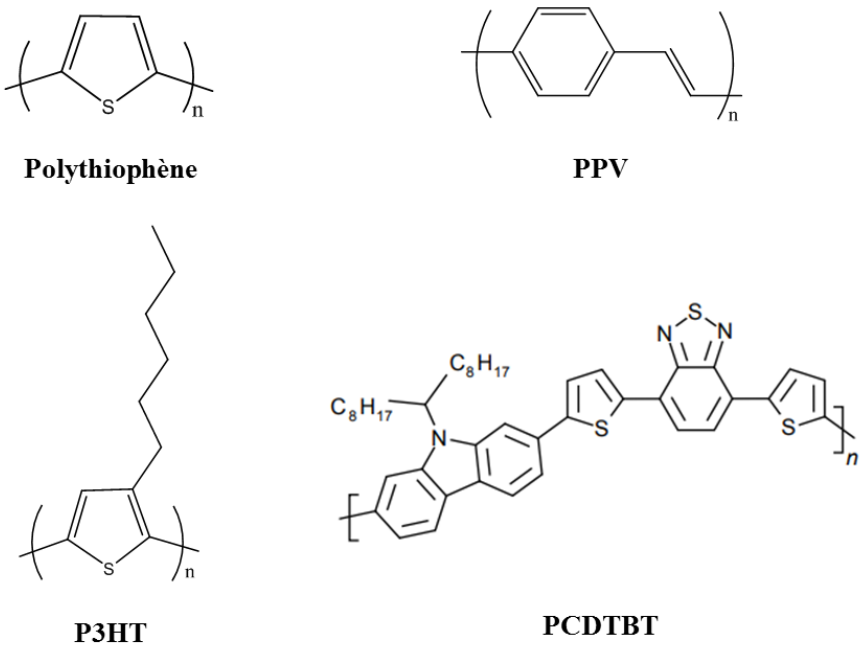


Figure I.3 : Exemples de polymères conjugués semi-conducteurs

2.5.2. Les petites molécules

Les semi-conducteurs organiques moléculaires ou « petites molécules » ont une faible masse molaire (<2000 $g.mol^{-1}$) et sont caractérisés par un enchaînement de quelques unités de conjugaison seulement. Ces matériaux présentent l'avantage d'avoir une structure bien définie, facilitant la reproductibilité de leur synthèse, et un caractère intrinsèquement mono-dispersé.
De plus, l'étape de purification peut parfois être plus aisée bien que plus technique (cristallisation, précipitation contrôlée etc…). Contrairement aux polymères, les petites molécules organiques semi-conductrices présentent un caractère mono-dispersé associé à leur petite taille leur donnant souvent un caractère cristallin ou mésomorphe qui mène à des mobilités de charges généralement supérieures à celles des matériaux polymères.

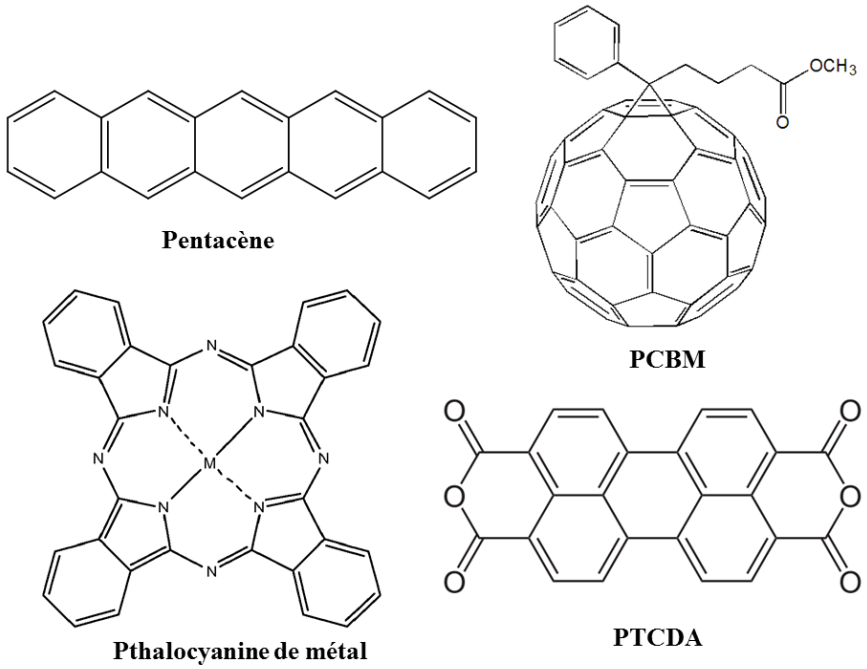


Figure I.4 : Exemples de de petites molécules semi-conductrices

3. Les cellules solaires organiques

En ces dernières années, les cellules solaires organiques (OPV) suscitent un intérêt croissant en tant qu'un bon choix de remplacement possible à celles à base de silicium et pourraient apporter de significatives réductions de coût. Plusieurs structures de cellules photovoltaïques organiques ont été développées pour avoir des rendements de conversion optimaux. Ces cellules dépendent pour certaines de la morphologie de la couche active, et pour d'autres de l'assemblage des différentes couches.

3.1 Architectures des cellules solaires organiques

3.1.1 Structure monocouche (jonction Schottky)

Ce type de cellule est constitué d'un seul matériau photoactif qui peut être un semi-conducteur de type p ou de type n. La couche active est intercalée entre deux électrodes métalliques [14]. Cette cellule, appelée aussi cellule de type Schottky, utilise souvent l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) pour collecter les trous et l'aluminium pour collecter les électrons.

La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe à l'interface entre une des électrodes et le semi-conducteur. Le champ électrique généré à l'interface, forme une barrière de potentiel qui est responsable de la dissociation des excitons.

Ce type de cellule est limité par la faible valeur de la longueur de diffusion des excitons, qui ne peuvent pas traverser toute l'épaisseur de la couche active pour arriver au site de dissociation. Les performances de ce type de cellules restent très faibles avec un rendement maximal obtenu de 0.004 % [15].

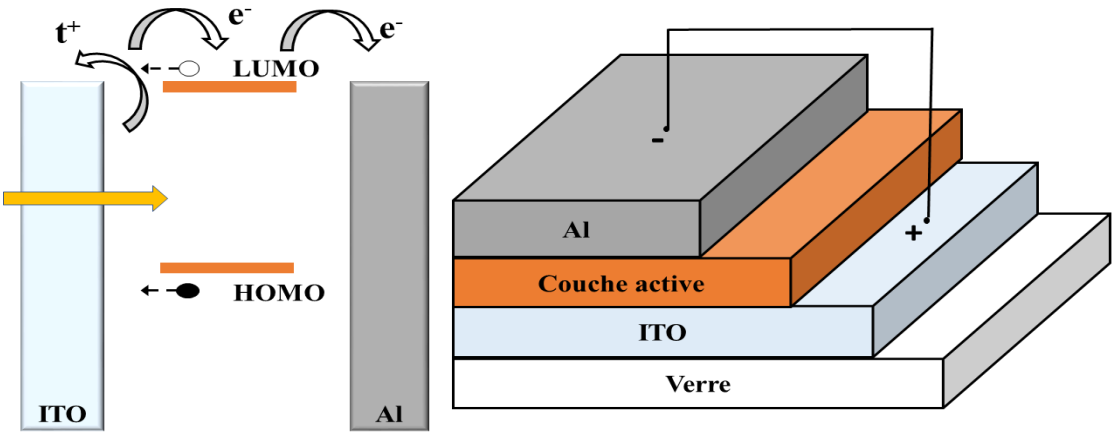


Figure I.5 : Exemple de structure d'une cellule solaire organique type Schottky et son diagramme de bandes d'énergie.

3.1.2 Structure Bicouche

Appelée aussi structure hétérojonction PN, elle est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électron) mis en contact entre deux électrodes.

Les interfaces donneur/anode (ITO) et accepteur /cathode (Al) sont ohmiques.

Dans ce cas, la zone active pour la conversion photovoltaïque se trouve à l'interface entre le donneur et accepteur.

Le champ électrique crée à cette interface est dû à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur, il permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons par l'accepteur vers la cathode et les trous par le donneur vers l'anode (figure I.6).

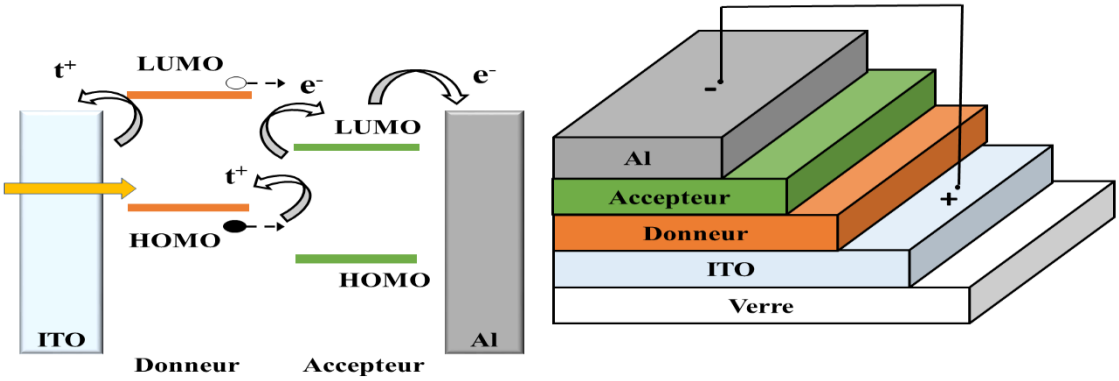


Figure I.6 : Structure d'une cellule hétérojonction PN (à droite). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/Accepteur/Al (à gauche) [16].

3.1.3 Structure de type hétérojonction en volume

Pour améliorer le système à hétérojonction est de redéfinir son architecture en élaborant des films fins constitués par un mélange intime des molécules donneuses D et acceptrices A. Ainsi, tout le volume organique déposé est susceptible de collaborer à la conversion photovoltaïque du fait que tout exciton généré se trouve proche d'une zone de séparation [17], et ceci quel que soit la direction prise durant sa diffusion. La figure I.7, représente un système composite de 2 phases p et n interpénétrées.

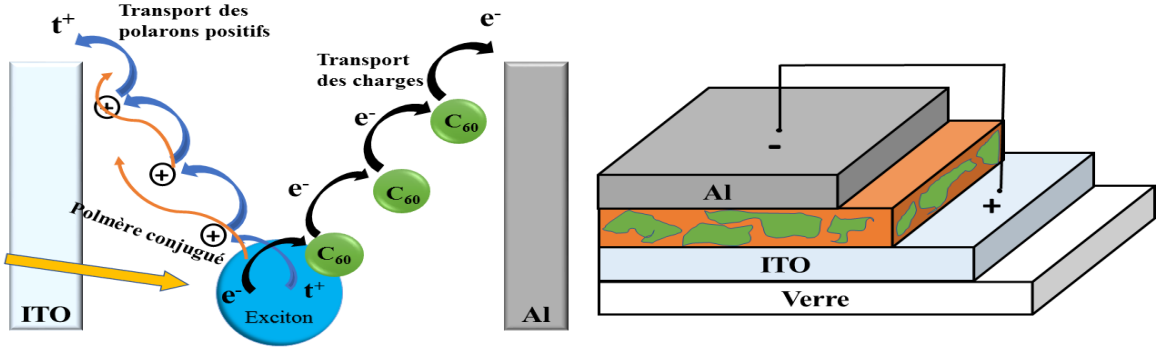


Figure I.7 : Architecture d'un dispositif typique d'une cellule OPV de type hétérojonction en volume.

Un fragment de la couche active est également montré, illustrant la séparation de phases des matériaux donneur et accepteur. Le matériau donneur sert à transporter les trous chargés positivement tandis que les électrons chargés négativement transitent via le matériau accepteur. Une hétérojonction bicouche est également présentée [18].

3.1.4 Cellules Tandem

La structure dite tandem consiste à l'empilement de deux cellules l'une sur l'autre (en bicouche ou hétérojonction). Cette structure présente l'avantage de pouvoir posséder des absorptions complémentaires grâce aux deux matériaux utilisés dont les bandes interdites diffèrent et donc la possibilité de collecter un maximum de photons du spectre solaire.

Une structure composée d'une cellule P3HT/PCBM et d'une cellule PCPDTBT/PCBM séparées par une couche d'oxyde de titane sol-gel (TiOx), présentant un rendement de conversion énergétique de 6,5 % sous éclairement de 100 mW/cm², a été obtenu par Kim et al en 2007 [19]. Théoriquement, de telles structures devraient permettre d'atteindre des rendements de conversion de l'ordre de 15% [20].

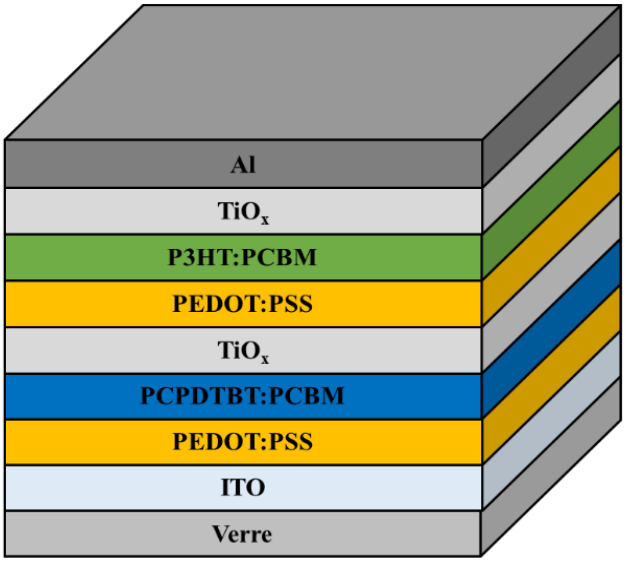


Figure I.8 : Exemple de structure d'une cellule tandem

3.2 Principe de fonctionnement des cellules solaires organiques

Nous détaillerons ici le processus de la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique dans le cas des cellules organiques de type hétérojonction. Le mécanisme de fonctionnement fait intervenir plusieurs étapes (Figure I.9) :

i. L'absorption de photon et la génération d'exciton :

Les photons incidents sont absorbés par les matériaux de la couche active. Pour avoir une efficacité maximum, il faut que le matériau actif ait un spectre d'absorption qui couvre au mieux le spectre d'irradiation solaire. L'absorption de photons par le matériau provoque l'excitation des molécules (avec le passage d'un électron de l'état fondamental à l'état excité). Dans cet état excité, la molécule peut se désexciter de manière radiative (fluorescence S1 → S0 ou phosphorescence T1 → S0) ou non radiative. Si tel n'est pas le cas, le photon absorbé donne lieu à un exciton, qui peut conduire à une paire électron-trou.

ii. La diffusion de l'exciton :

L'exciton créé diffuse dans le matériau. Pour pouvoir conduire ensuite à la génération d'électricité, cet exciton va devoir se dissocier à une interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. Sinon, il va se désexciter de manière radiative ou non radiative. La durée de vie d'un exciton est limitée et varie d'un matériau à l'autre. Sa longueur de diffusion varie de 5 à 20 nm en fonction de la nature du matériau et de la présence ou non de pièges dans le matériau.

iii. La dissociation de l'exciton :

La dissociation des excitons en charges libres nécessite un champ électrique fort. Un tel champ peut être obtenu en appliquant une tension externe ou grâce à la différence de potentiel rencontrée à l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. En effet, ces deux matériaux possèdent des niveaux énergétiques différents, induisant un champ électrique local. Si l'exciton atteint cette interface, sa dissociation peut alors être observée.

iv. Le transport de charges et leur collecte :

Les charges libres créées migrent à travers les matériaux actifs. Lors du transport, les charges peuvent se recombiner. Les charges ayant atteint les électrodes y sont collectées, générant ainsi un courant électrique. La mobilité des porteurs de charge doit être importante pour avoir une bonne efficacité de cellule. Dans le cas des polymères conjugués, la mobilité des porteurs de charge est assez faible ce qui nécessite d'utiliser des dispositifs de faible épaisseur. L'efficacité de la collecte de charges dépend, entre autres, de la nature de l'électrode utilisée (adéquation entre les niveaux d'énergie du métal et du semi-conducteur) [21].

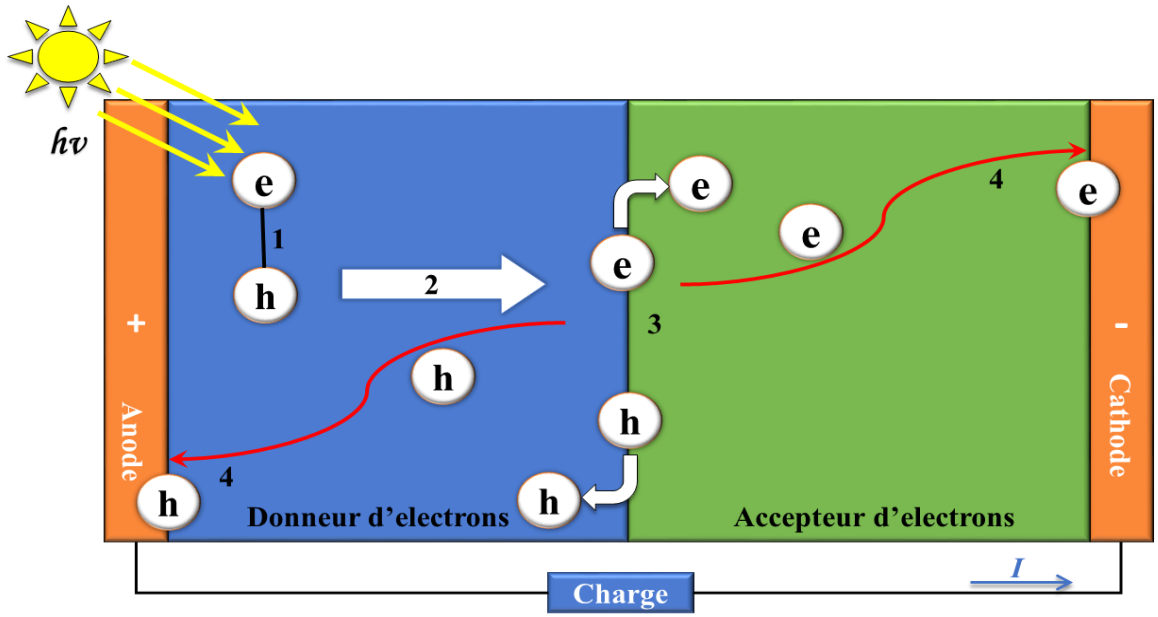


Figure I.9 : Schéma du fonctionnement général d'une cellule solaire organique

4. Les cellules solaires à colorants (DSSCs)

4.1 Principe de fonctionnement

Les cellules solaires à colorants sont composées d'un semiconducteur à large gap (comme TiO_2, ZnO…) possédant une grande surface spécifique et sensibilisée par un colorant (tel qu'un complexe de ruthénium ou un colorant organique) et en contact avec un électrolyte contenant un couple redox (typiquement I^-/I_3^-), fermées par une contre électrode (généralement du platine). Le principe de fonctionnement d'une telle cellule est le suivant (Figure I.10).

① La photo-excitation du colorant permet la promotion d'un électron vers l'état excité.

② l'électron est alors injecté dans la bande conduction du semi-conducteur TiO_2. Ce processus est bien plus rapide (de l'ordre de la picoseconde) que la désexcitation du colorant avec le retour de son électron à l'état fondamental (de l'ordre de la nanoseconde), d'où une injection dans le TiO_2 thermodynamiquement favorisée. La recombinaison des charges entre l'électron dans le TiO_2 et le colorant oxyde possède une cinétique encore plus lente (de l'ordre de la milliseconde) et est donc encore moins favorisée.

③ Le colorant oxydé est ensuite réduit par le couple redox se trouvant dans l'électrolyte afin d'être régénéré.

④ L'électron injecté dans la bande de conduction du TiO_2 passe par le circuit extérieur jusqu'à la contre électrode où la forme réduite du couple redox est régénérée.

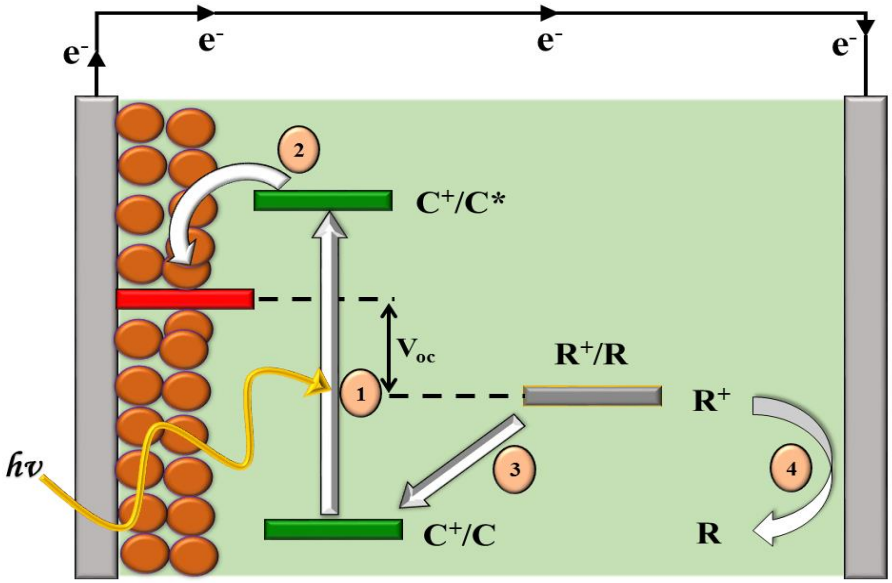


Figure I.10 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement d'une cellule DSSC.

Les équations de (I.1) à (I.4) résument l'ensemble des réactions mises en jeu lors du fonctionnement de la DSSC [8].

1) $C + hv \rightarrow C^*$ (I.1)

2) $C^* \rightarrow C^+ + e^-$ (I.2)

3) $2C^+ + 3I^- \rightarrow 2C + I_3^-$ (I.3)

4) $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ (I.4)

4.2 Les constituants

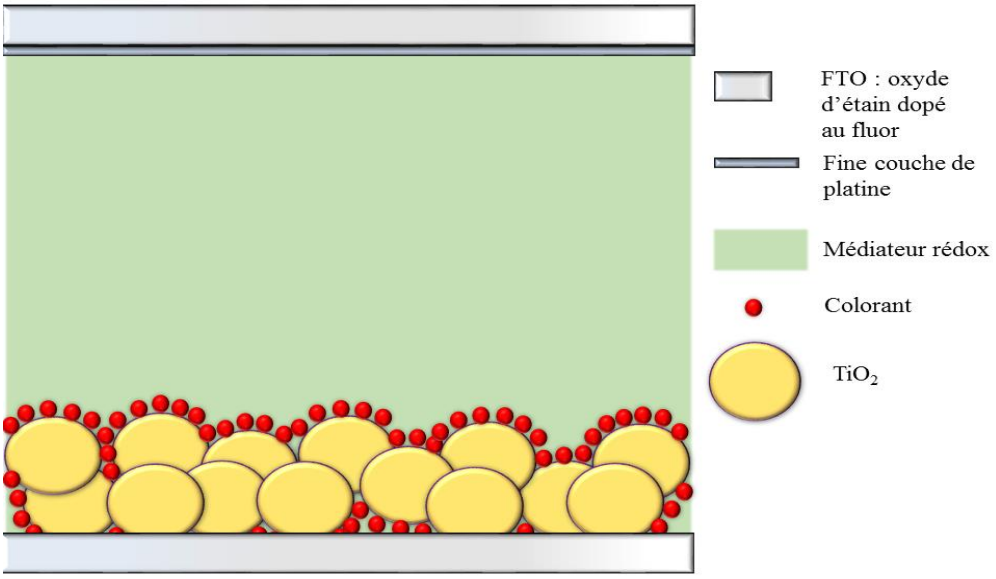


Figure I.11 : Représentation schématique d'une cellule solaire sensibilisée par un colorant.

4.2.1 La photoanode

Située en bas du schéma représenté sur la figure I.11, la photoanode correspond au substrat où est déposé la couche de semi-conducteur. Dans le domaine des DSSCs, elle est constituée d'un verre rendu conducteur par dépôt d'une couche d'oxyde conducteur transparent (TCO pour « *Transparent Conductive Oxide* »). Deux types d'oxyde conducteur sont principalement utilisés : l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) (In_2O_3:Sn) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) (SnO_2:F). Cette photoanode doit avoir une transparence maximale pour assurer le passage le plus possible de la lumière dans la cellule et doit également posséder une conductivité électrique élevée pour être susceptible de transporter le courant électrique. En fait, plus la couche d'oxyde conducteur est épaisse, plus elle sera plus conductrice. De ce fait, le verre ITO est plus conducteur que le verre FTO [22] malgré la meilleure stabilité thermique de ce dernier. Basé sur cette contrainte, on trouve souvent que les cellules solaires à colorants sont constituées d'un substrat de verre conducteur de type FTO. De nombreuses recherches sont actuellement en cours pour mettre au point de nouveaux TCO. Dans ce contexte, il semblerait que l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (ZnO:Al) soit un TCO d'avenir [23, 24]. D'autre part, des photoanodes de type polyéthylène téréphtalate-ITO (PET-ITO) ou polyéthylène naphtalate-ITO (PEN-ITO) sont ainsi généralement employées pour la mise en forme de cellules solaires à colorant sur support plastique [25, 26].

4.2.2 Le semi-conducteur

L'efficacité d'une cellule solaire sensibilisée par colorant dépend largement des propriétés du semiconducteur employé comme avoir une large bande interdite pour éviter l'absorption dans la région visible et une bande de conduction ayant un écart approprié avec l'état excité du colorant pour permettre une injection rapide d'électrons sans endommager la valeur de la tension de circuit ouvert (V_{OC}). Ainsi, le semiconducteur doit avoir une très grande surface spécifique afin d'adsorber une très grande quantité de colorants. La figure I.12 présente les niveaux de BC et BV de différents semiconducteurs [27]. Il apparaît que TiO_2 et ZnO ont, de ce point de vue, des structures électroniques très proches, mais de nombreux autres oxydes métalliques ont été testés tels que le ZnO, SnO_2, Nb_2O_5 et Zn_2SnO_4.

D'autres paramètres comme la mobilité de la charge et la durée de vie dans l'oxyde métallique peuvent également influencer le choix du matériau.

Lors du procédé de mise en forme des substrats, un traitement par $TiCl_4$ est réalisé avant sensibilisation de l'oxyde métallique par le colorant. Il a été démontré que ce deuxième traitement $TiCl_4$ permettait d'obtenir un facteur de rugosité de surface plus élevé, ce qui a permis d'améliorer l'adsorption du colorant [28]. Le semiconducteur le plus utilisé est très largement l'oxyde de titane (TiO_2) sous forme d'anatase.

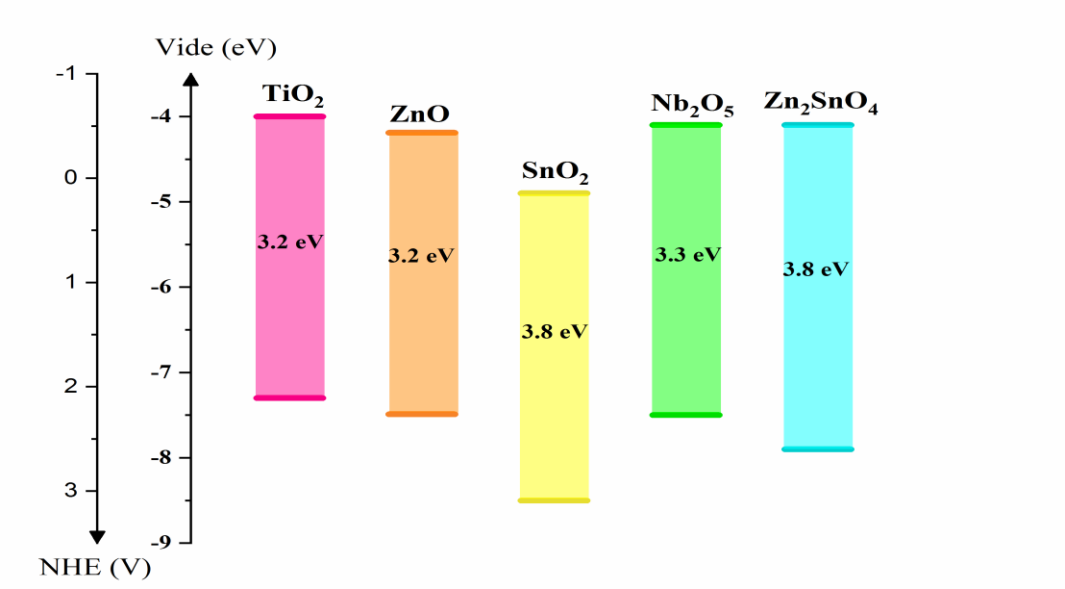


Figure I.12 : Diagramme de bande d'énergie pour divers semi-conducteurs utilisés dans le DSSC.

4.2.3 Le colorant

Le colorant peut être considéré comme le cœur du système DSSC, car il a la capacite d'absorber les photons de manière efficace ce qui améliore le rendement total de la cellule photovoltaïque. Ce colorant doit satisfaire certaines propriétés essentielles.

- Le colorant doit posséder une longueur d'absorption maximale dans le domaine du visible jusqu'au proche infrarouge, car plus de 40 % de la lumière solaire étant émise dans cette région.
- Le coefficient d'absorption du colorant doit être élevé pour limiter les pertes par transmission du spectre solaire.
- Le niveau d'énergie à l'état excité du colorant doit être au-dessus de la bande de conduction du semi-conducteur.
- Porter un groupement lui permettant de se fixer sur la surface du semi-conducteur tels que le groupement acide carboxylique (-COOH), l'acide phosphorique ($-H_2PO_3$), l'acide sulfonique ($-SO_3H$), etc. le groupement acide carboxylique possède différentes façons de lier la surface du semi-conducteur qu'on va discuter par la suite.
- Avoir un potentiel d'oxydation supérieur à celui de l′électrolyte pour que la recombinaison entre le colorant oxydé et l'électron injecté par l'oxyde n'aura pas lieu afin que la régénération du colorant soit efficace.
- Le colorant doit être léger et posséder une stabilité électrique et photochimique, et doit également être thermiquement résistant à environ 20 ans.

De très nombreux exemples de colorants pour les cellules sensibilisées à colorant existent dans la littérature, les trois principales familles représentées étant les colorants à base de complexes de coordination de ruthénium, les porphyrines et les colorants organiques.

4.2.3.1 Complexes de ruthenium

Plusieurs types de colorants au ruthénium ont été développés pour les DSSC depuis la première publication de O'Regan et Grätzel en 1991 [29], ou un complexe comportant trois atomes de ruthénium II est greffé grâce à l'une des fonctions -COOH sur du dioxyde de titane mésoporeux. Jusqu'à présent, les meilleures performances photovoltaïques ont été rapportées pour les complexes de ruthénium polypyridines avec des groupes d'ancrage acide carboxylique. Ces

complexes présentent une large gamme d'absorption s'étendant du visible au proche infrarouge (NIR) avec des coefficients d'extinction molaire élevés (ε) [30]. Les colorants à base du Ruthénium les plus performants utilisés dans les DSSCs sont N3 [31], N749 appelé aussi « *black dye* » [32], N719 [33] et TUS-38 [34] (figure I.13). Ces colorants ont pu atteindre des rendements de conversion de 10, 10.3, 11.2, 11.88%, respectivement.

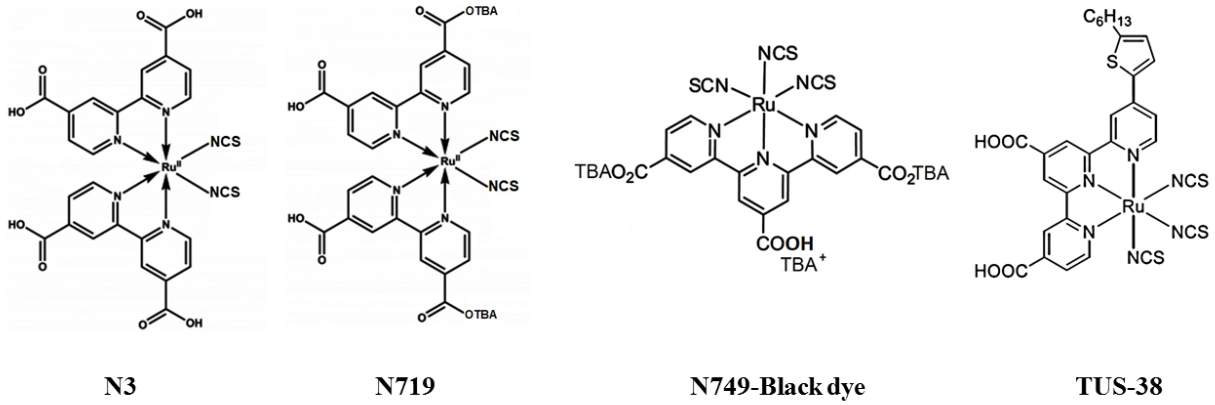


Figure I.13 : Exemples de structures chimiques des complexes de ruthénium utilisés dans les DSSC.

4.2.3.2 Les porphyrines

Les chercheurs ont ensuite essayé d'envisager de nouveau métaux moins nobles et plus abordables afin de remplacer le ruthénium. Ils ont pu atteindre à trouver des complexes organométalliques appelés porphyrines possédant une structure moléculaire rigide et des coefficients d'absorption élevés ($\varepsilon > 10^5$ $M^{-1}.cm^{-1}$). En 1993, Kay et Grätzel proposent la première porphyrine pour sensibiliser le TiO_2 avec CuP, donnant un rendement de photo-conversion de 2,6% [35]. En 2012, le colorant YD2-o-C8 (λ_{max} = 645 nm, ε = 31000 $M^{-1}.cm^{-1}$) dérivé de porphyrine, dont la structure est présentée sur la figure I.14, a permis d'atteindre un rendement de conversion de plus de 12% [36]. Afin d'augmenter l'absorption de ces colorants, Mathew et al. [37] ont proposé la porphyrine SM315 qui dispose d'une bande à transfert de charge supplémentaire apportée par l'introduction du cycle benzothiadiazole dans la structure a abouti à un rendement record de 13%.

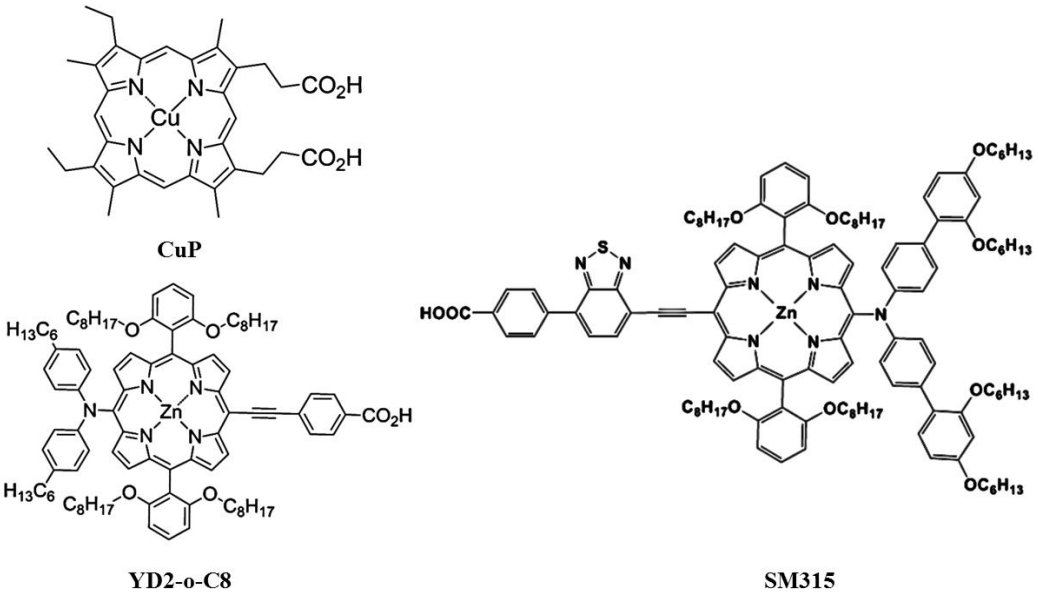


Figure I.14 : Structures chimiques des porphyrines CuP, YD2-o-C8 et SM315.

4.2.3.3 Les colorants organiques

De nouvelles cellules DSSC à base de colorant organique ont aussi été développées afin de diminuer les coûts de production liés au ruthénium, ce qui a conduit à des PCE proches de ceux des colorants Ru-polypyridines.

Les colorants organiques présentent de nombreux avantages par rapport aux complexes métalliques. Tels que les faibles coûts de fabrication, et ils possèdent des éléments non polluants pour l'environnement, ils possèdent également des coefficients d'extinction molaire plus élevés et ils présentent des structures très variées et facilement modulables.

En général, un colorant organique présente une structure "D-π-A" où D signifie le groupement donneur d'électrons (électro-riche), π est une chaîne conjuguée et A désigne le groupement accepteur (électro-déficient) (Figure I.15).

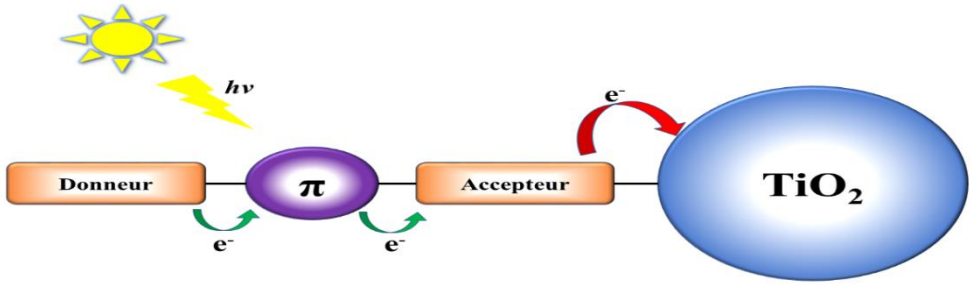


Figure I.15 : Schéma de la structure d'un colorant organique de type donneur-accepteur D-π-A.

Dans ce design, il est possible d'apporter des modifications sur chacun des trois composants pour améliorer les propriétés du colorant. Lors de l'absorption d'un photon par le colorant, un transfert électronique intramoléculaire se fait entre le donneur et l'accepteur via la chaîne conjuguée. Cet électron sera finalement injecté par l'accepteur (portant le groupement d'encrage) dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur (TiO_2).

De nombreux composés organiques ont été utilisés comme des groupements donneurs dans la littérature pour l'élaboration des colorants destinés aux DSSC. On trouve les indoles, les triphénylamines, les coumarines, les carbazoles… [38].

Les colorants organiques ont progressivement rattrapé les colorants organométalliques en atteignant un rendement de 13% avec le colorant C281 [39] Kakiage et al. [40] ont montré qu'en utilisant le colorant ADEKA-1 avec le colorant LEG-4 (Figure I.16) on peut augmenter la densité de courant de 16.10 $mA.cm^{-2}$ à 18.36 $mA.cm^{-2}$ mais aussi la V_{OC} en passant de 0,85 V à 1V (avec un couple redox au Cobalt). Cet effet synergique permet d'améliorer le rendement global de la cellule à 14,3% après optimisation de l'électrolyte et de la contre électrode. Plus récemment, Eom et al. [41] ont réalisé une cellule tandem avec le colorant SGT137 absorbant efficacement aux faibles longueurs d'onde. Cette cellule tandem permet d'obtenir une densité de courant de 22.06 $mA.cm^{-2}$, une V_{OC} de 0,88V (couple redox au Cobalt), un facteur de forme de 0,75 et un rendement de conversion de 14,64%. Ce rendement de conversion est à ce jour le plus haut rendement publié dans le domaine des cellules solaires à colorants [42].

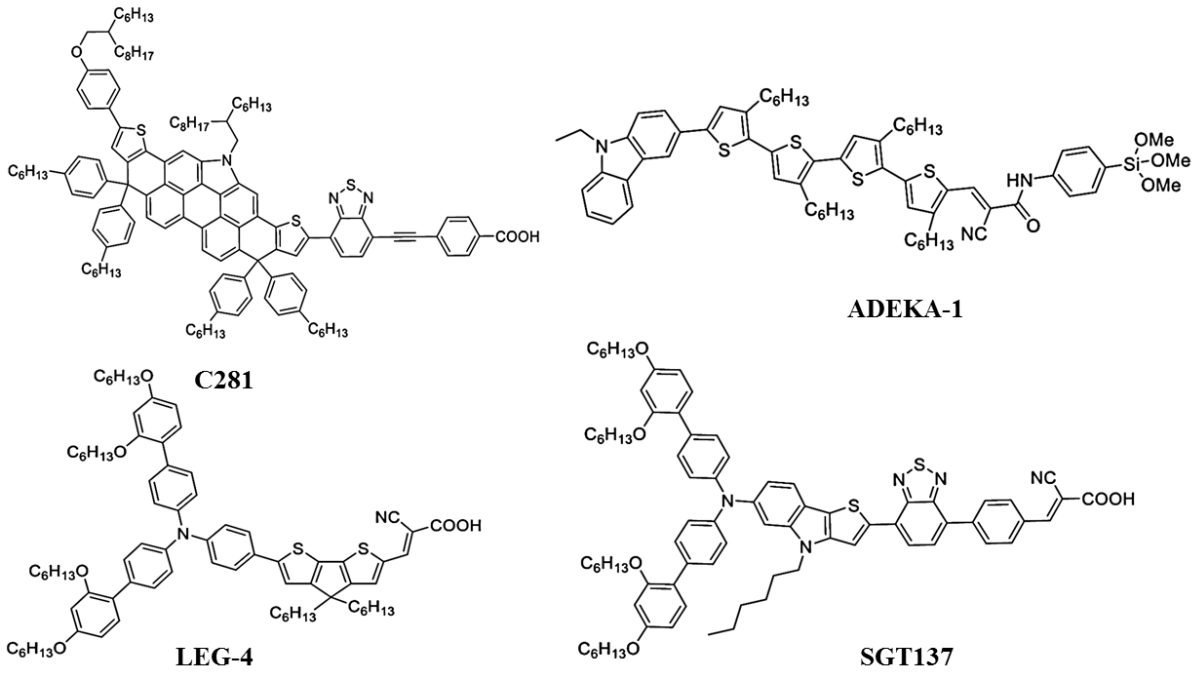


Figure I.16 : Structures chimiques de différents colorants organiques utilisés dans une cellule sensibilisée à colorant.

4.2.4 L'électrolyte

Comme le colorant, l'électrolyte joue un rôle important dans le fonctionnement de la cellule solaire. Il assure la régénération du colorant après l'injection de la charge dans la bande de conduction du TiO_2. La modification du couple redox affecte directement la régénération du colorant, la cinétique de diffusion dans l'électrolyte, les phénomènes de recombinaison et la cinétique de transfert de charge.

L'électrolyte est constitué d'un couple redox en solution dans un solvant auquel on ajoute, parfois, des additifs.

L'électrolyte doit présenter différentes propriétés :

i- Avoir une conductivité électrique élevée pour une diffusion rapide des charges,

ii- Présenter une bonne interface de contact avec le semi-conducteur sensibilisé et la contre électrode,

iii- Ne pas provoquer la désorption ou la dégradation du colorant,

iv- Ne pas présenter d'absorptions dans le domaine visible qui risquerait de ne pas avoir lieu à l'absorption du colorant.

Il existe d'autres électrolytes qui ont été testés tels que les électrolytes à base de disulfure/thiolate, de ferrocène (Fc/Fc^+), de brome Br^-/Br_3^-, de cobalt$^{(III/II)}$, de cuivre$^{(II/I)}$ et de nickel$^{(IV/III)}$ [43, 36, 44, 45, 46, 47].

Le couple redox le plus utilisé est le couple I^-/I_3^- (équation (I.4)) car il possède un potentiel d'oxydation adapté à la régénération du colorant et que la capture par I_3^- d'électrons injectés dans l'oxyde est un processus faisant intervenir deux électrons, donc peu probable.

De plus, les additifs ajoutés au sein de l'électrolyte ont plusieurs objectifs. On peut par exemple ajouter des liquides ioniques afin de stabiliser les ions iodures en solution et améliorer la stabilité du dispositif [48].

4.2.5 La contre électrode

C'est à la contre-électrode que se produit la régénération de la forme réduite du couple redox à partir de la forme oxydée venant elle-même de régénérer le colorant.

Différentes contre électrodes ont été développées et étudiées. Le platine est le matériau principalement utilisé comme contre électrode car il présente en effet une forte conductivité et une cinétique d'échange électronique élevée avec le médiateur redox, notamment lorsqu'un électrolyte de type iode/iodure est employé.

La contre électrode d'un système DSSC est constituée d'un verre conducteur de type FTO recouvert d'une fine couche de platine, déposée par voie thermique. Le platine est cependant un matériau relativement coûteux, ce qui fait appel au développement de contre-électrodes de substitution. Les contre électrodes à base de carbone (sous forme pyrolytique ou de nanotubes) semblent être les candidats les plus prometteurs pour cette substitution bien qu'ils soient moins onéreux et présentant de plus une grande stabilité chimique [49, 50].

5. Les cellules solaires perovskites

Récemment, le rendement des cellules solaires à base de la pérovskite a largement augmenté et ils ont pu dépasser les 20 %. Ces cellules sont basées sur un matériau hybride inorganique/organique qui est défini par sa structure cristalline dite « pérovskite ».

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 et leurs propriétés optiques-électriques seraient ajustées. Les cellules solaires pérovskites sont représentées par deux configurations : la configuration normale (structure p-i-n) et la configuration inversée (structure n-i-p) (Figure I.17). Le mécanisme de transport des porteurs de charge dans chaque structure est illustré sur la figure I.17. Par exemple, les cellules solaires 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 appareils.

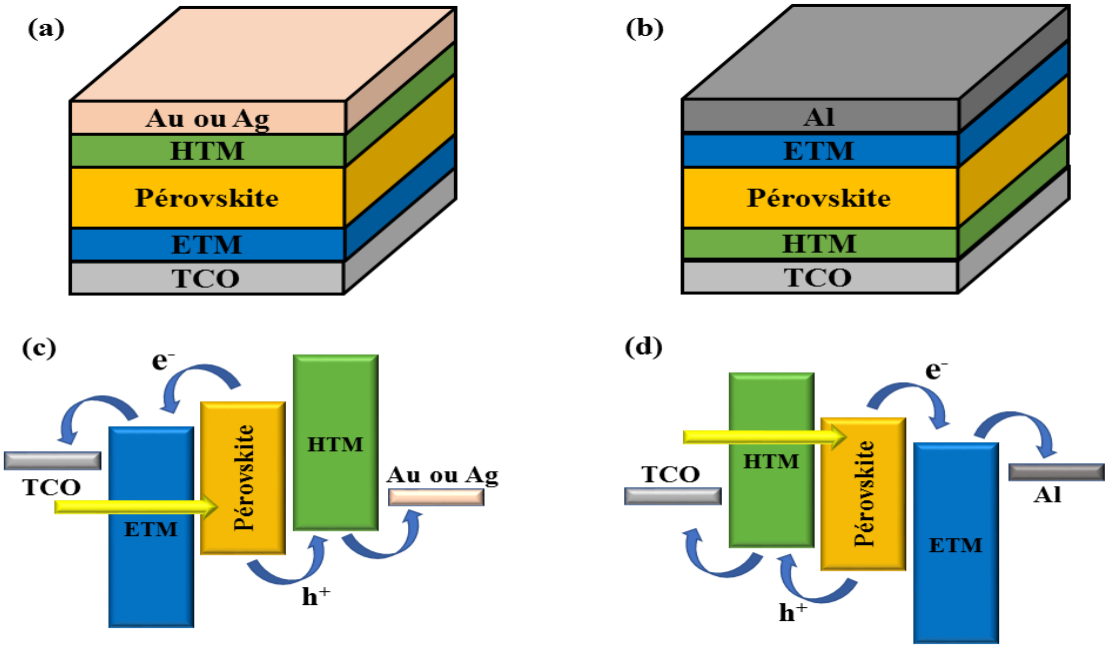


Figure I.17 : (a) Structure normale des CSP (p-i-n) entrante. (b) Structure inversée des PSC (n-i-p) face à la lumière entrante. (c) Mécanisme de fonctionnement en configuration normale et (d) Mécanisme de fonctionnement en configuration inversée.

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 ($PC_{61}BM$) et l'indène-C60-bisadduct (ICBA) [51]. À ce jour, l’ETM le plus couramment utilisé dans les CSP est le TiO_2 mésoporeux.

Les performances des PSC 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 [52]. Ses 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 [53]. 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.

6. Caractéristique photovoltaïque d’une cellule solaire

La capacité d’une cellule à produire de l’énergie est mesurée grâce à sa caractéristique courant-tension (Figure I.18). Le tracé de cette courbe permet d’accéder à un bon nombre de paramètres physiques caractéristiques du composant. Les premiers paramètres qui apparaissent sur la caractéristique courant-tension d’une cellule photovoltaïque sont le courant de court-circuit (Icc), la tension à circuit ouvert (Vco) et le facteur de forme (FF) du composant.

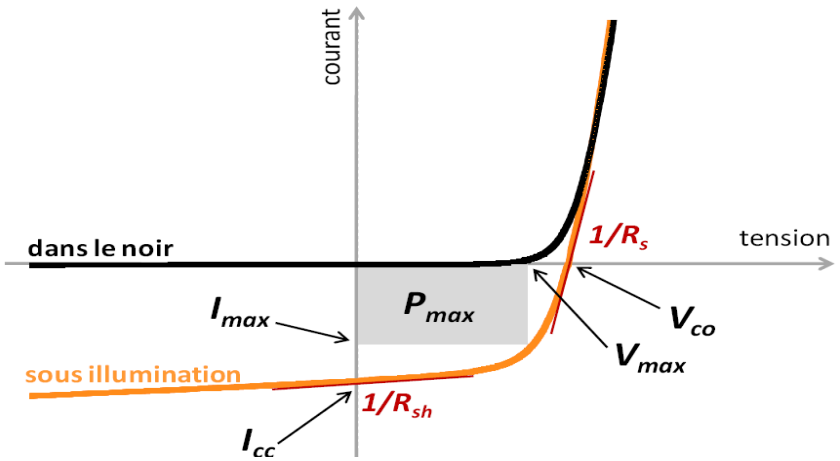


Figure I.18 : Caractéristique courant-tension et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque

6.1 Courant de court-circuit Icc

Il s'agit du courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule (V = 0 V dans le schéma équivalent). Il s'agit du courant le plus important que l'on puisse obtenir avec une cellule solaire. Il croît linéairement avec l'intensité d'illumination de la cellule et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs et de la température.

6.2 Tension à circuit ouvert Vco

La tension à circuit ouvert est obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Il s'agit d'un paramètre cinétique dont la valeur peut être déterminée par l'équation suivante :

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

où E_{CB} est le niveau de la bande de conduction du SC, q la charge de l'électron, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, n le nombre d'électrons dans le SC, N_{CB} la densité effective d'état de la bande de conduction et $E_{(M+/M)}$ le potentiel du couple redox. Ainsi, on peut définir la V_{OC} maximale du système par la différence entre le niveau de la bande de conduction et celui du potentiel du médiateur redox employé (Figure I.18). Pour le couple I^-/I_3^-, la V_{OC} maximale est en général entre 0,8 et 0,9 V.

6.3 Facteur de forme FF

Le facteur de forme (FF) est le rapport entre la puissance maximale (P_{max}) et la puissance maximale théorique de sortie :

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{cc} V_{oc}} = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{cc} V_{co}}$$

Ce facteur permet d'évaluer la qualité de la caractéristique courant-tension. Plus sa valeur est grande, plus les caractéristiques I (V) ressemblent à celles d'une source idéale. Il peut être influencé par les résistances séries de la cellule telle que la résistance de la couche active et la résistance de contact.

6.4 Rendement de conversion de la cellule (η)

Le rendement de conversion photovoltaïque peut être exprimé par le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

Où P_{in} est la puissance lumineuse incidente.

La lumière incidente est standardisée à 100 mW/cm² sous un nombre d'air masse AM1.5.

Ce sont les résistances série et shunt ainsi que la réflexion à la surface de la cellule qui abaissent la valeur de ce facteur.

Le terme AM1.5 désigne la masse d'air rencontré par la lumière arrivant obliquement (48,2°) sur la surface de la terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande [54].

Références

[1] A. E. Becquerel, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, (1839) 145.

[2] W. Smith, *Nature*, 7 (1873) 303.

[3] C. E. Fritts, *Amer. J. Sci.*, 26 (1883) 465-472.

[4] C. S. F. G. L. P. D. M. Chapin, *J. Appl. Phys.*, 25 (1954) 676-677,

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

[6] NREL Efficiency Chart. This Plot Is Courtesy of the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO. , [En ligne]. Available: https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/best-research-cell-efficiencies-190416.pdf.

[7] [En ligne]. Available: https://www.les-energies-renouvelables.eu/conseils/photovoltaique/comment-fonctionne-le-panneau-solaire-photovoltaique/fonctionnement-cellule-photovoltaique/.

[8] A. MIRLOUP, Ingénierie moléculaire de nouveaux composants, thèse, (2015).

[9] M. Defranceschi, «Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration,» *Tech. l'ingénieur,* 33 (2013) 27.

[10] A. J. Attias, «Polymères conjugués et électronique organique,» *Tech. l'Ingénieur,* vol. E1862 v2, (2017) 1-24.

[11] J. L. R. e. J. R. Reynolds, «Molecular Engineering of π-Conjugated Polymers,» *Radic. Polym. Polyelectrolytes*, 145 (1999) 57-122.

[12] P. Destruel, Les cellules photovoltaïques organiques par, 33 (2008) 1-11.

[13] N. F. Mott, «Conduction in non-crystalline systems,» *Philos. Mag.*, 17, n° %1150, (1968) 1259-1268.

[14] N. S. H. Hoppe, *J. Mater. Res.*, 19 (2004) 1924-1945.

[15] S.R. Forrest, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1793-1896.

[16] S. Alem-Boudjemline, thèse de doctorat « Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïque plastiques, Université d'Angers, (2004).

[17] G. H. P. F. Van Hutten, The role of interfaces in photovoltaic devices, in Molecular Materials and functional polymers, Ed. W. J. Blau, P. Lianos, U.Schubert, Springer, (2001).

[18] F. Nemmar, Etude et réalisation des cellules solaires photovoltaïques à base de matériaux organiques, thèse de Doctorat, (2009).

[19] J. Y. e. a. Kim, «Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing,» *Science*, 317 (2007) 222-225.

[20] G. D. C. L. C. J. B. T. Ameri, «Organic tandem solar cells : A review,» *Energy and Environmental Sciences*, 2 (2009) 347-363.

[21] Q. BRICAUD, Nouveaux polymères π-conjugués pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, Thèse de Doctorat, (2008).

[22] [En ligne]. Available: http://www.solems.com.

[23] T. Minami, *Semicond. Sci. Tech.* 20 (2005) 35-S44.

[24] C. Granqvist, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 91 (2007) 1529-1598.

[25] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, H. Arakawa, *Chem. Commun. (*2007) 4767.

[26] T. Yamaguchi, N. Tobe, D. Matsumoto, T. Nagai, H. Arakawa,, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 94 (2010) 812.

[27] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49-68.

[28] S. Ito, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, P. Péchy, Md. K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel. Chem. Commun. (2005) 4351.

[29] B. O'Regan, M. Gratzel,. Nature 353 (1991) 737.

[30] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin and M. Grätzel,. Thin Solid Films 516 (2008) 4613.

[31] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humpry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Grätzel. J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 6382.

[32] M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Gratzel,. Chem. Commun. (1997) 1705.

[33] M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C. H. Fischer and M. Grätzel. Inorg. Chem. 38 (1999) 6298.

[34] H. Ozawa, T. Sugiura, T. Kuroda, K. Nozawaa and H. Arakawa. *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 1762-1770.

[35] A. Kay, M. Grätzel,. The Journal of Physical Chemistry 97 (1993) 6272.

[36] J.H. Yum, E. Baranoff, F. Kessler, T. Moehl, S. Ahmad, T. Bessho, A. Marchioro, E. Ghadiri, J.E. Moser, C. Yi, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel. Nat Commun 3 (2012) 631.

[37] S. Mathew, A.Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, , M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nat. Chem.* 6 (2014) 242.

[38] X. Y. Y. N. a. L. H. S. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 1443.

[39] Z. Yao, H. Wu, Y. Li, J. Wang, J. Zhang, M. Zhang, Y. Guo et P. Wang, «Dithienopicenocarbazole as the Kernel Module of Low-Energy-Gap Organic Dyes for Efficient Conversion of Sunlight to Electricity.,» *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 3192–3197.

[40] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. Fujisawa et M. Hanaya, «Highly-Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-Anchor and Carboxy-Anchor Dyes,» *Chem Commun* , 51 (2015) 15894–15897.

[41] Y. K. Eom, S. H. Kang, I. T. Choi, Y. Yoo, J. Kim et H. K. Kim, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 2297–2308.

[42] C. AUMAITRE, Synthèse et études de matériaux organiques absorbeurs visible-proche infrarouge pour la réalisation de cellules solaires hybrides., thèse de doctorat, (2016).

[43] A. Nattestad, A. J. Mozer, M. K. R. Fischer, Y. B. Cheng, A. Mishra, P. Bauerle et U. Bach, *Nat Mater*, 9 (2010) 31-35.

[44] K. Kakiage, H. Osada, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, S. Iwamoto, J. Fujisawa et M. Hanaya, *Sci. Rep.* 6 (2016) 35888.

[45] T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach et L. Spiccia, *Nat. Chem.* 3 (2011) 213–217.

[46] A. Apostolopoulou, M. Vlasiou, P. A. Tziouris, C. Tsiafoulis, A. C. Tsipis, D. Rehder, T. A. Kabanos, A. D. Keramidas et E. Stathatos, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 3979–3988.

[47] M. Wang, N. Chamberland, L. Breau, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, B. Marsan, S. M. Zakeeruddin et M. Grätzel, *Nat. Chem.* 2 (2010) 385–389.

[48] M. Gorlov et L. Kloo, «Ionic Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells,» *Dalton Trans.*, (2008) 2655.

[49] S.-Y. L. T.-Y. T. C.-T. Hsiao, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 1358.

[50] F. W. Q.-w. W. X.-p. G. P.-w. S. G.-r. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 3653.

[51] K. Mahmood, S. Sarwar et M. T. Mehran, «Current Status of Electron Transport Layers in Perovskite Solar Cells: Materials and Properties.,» *RSC Adv.* 7 (2017) 17044–17062.

[52] N.-G. Park, «Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell,» *The Journal of Physical Chemical Letters*, 4 (2013) 2423-2429.

[53] G. e. a. Grancini, «One-Year stable perovskite solar cells by 2D/3D interface engineering,» *Nat. Commun.* 8 (2017) 15684.

[54] A. Fitri, Nouveaux matériaux organiques pi-conjugués à base de, Thèse de doctorat, (2019).

Chapitre II : Méthodes et approches théoriques

1. Introduction

L'objectif de cette thèse est d'étudier les différents propriétés géométriques, optiques et électroniques des molécules organiques utilisées dans les cellules solaires photovoltaïques de types BHJ ou DSSC.

Du point de vue de la modélisation, ces études ont été réalisées par des méthodes de calculs permettant de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de l'expérimental. Ces méthodes essaient de résoudre l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps qui permet de décrire de manière quantique la structure électronique des atomes et des molécules.

L'équation de Schrödinger est au cœur de la chimie quantique. Les problèmes que nous considérons sont stationnaires (le temps ne modifie pas les orbitales du système), on cherche donc à résoudre, en se plaçant dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad \text{(Eq. II.1)}$$

Où l'opérateur $\hat{H}$ est l'Hamiltonien d'une molécule comportant (N) noyaux et (n) électrons, E l'énergie totale de la molécule et Ψ étant la fonction d'onde de la molécule.

Pour les systèmes polyatomiques et multiélectroniques, l'Hamiltonien peut être exprimé en unités atomiques par :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{A}^{\text{noyaux}}\frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2}\sum_{i}^{\text{électrons}}\nabla_i^2 + \sum_{A}^{\text{noyaux}}\sum_{B>A}^{\text{noyaux}}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{A}^{\text{noyaux}}\sum_{i}^{\text{électrons}}\frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_{i}^{\text{électrons}}\sum_{j>i}^{\text{électrons}}\frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{(Eq. II.2)}$$

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \qquad \text{(Eq. II.3)}$$

Dans cette équation, le premier terme correspond à l'énergie cinétique des noyaux, le second à l'énergie cinétique des électrons, le troisième à la répulsion coulombienne des noyaux, le quatrième à l'attraction coulombienne des électrons et des noyaux et le dernier à la répulsion coulombienne des électrons.

Afin de rendre cette équation plus aisée à résoudre, L'Equation II.1 peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux [1] :

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{élec} \times \Psi_{noyaux} \qquad \text{(Eq. II.4)}$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faible que celle des protons (M_P = 1836 m_e), on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position des noyaux donnée. Ainsi,

pour les deux termes de l'Equation II.3 ne dépendant que des noyaux, $\hat{T}_N$ peut être négligé et $\hat{V}_{NN}$ est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux.
Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$\hat{H} = \hat{H}_{élec} + \hat{H}_{noyaux} \quad \text{(Eq. II.5)}$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\sum_i^{électrons} \nabla_i^2 - \sum_A^{noyaux} \sum_i^{électrons} \frac{Z_A}{R_{iA}} + \sum_i^{électrons} \sum_{j>i}^{électrons} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{(Eq. II.6)}$$

L'énergie totale du système est alors la suivante :

$$E_{tot} = E_{el}^{R_A} + \sum_A^{noyaux} \sum_{B>A}^{noyaux} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{(Eq. II.7)}$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de 3n coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin.
A partir de maintenant, nous nous placerons systématiquement dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer. L'Hamiltonien du système sera l'Hamiltonien électronique et la fonction d'onde sera la fonction d'onde multiélectronique.
De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique, faisant appel à différents types d'approximations. Elles peuvent être classées en deux catégories : les méthodes fondées sur la théorie Hartree-Fock et les méthodes fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ce sont ces dernières que nous avons utilisées lors des différentes études présentées dans ce document.

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

La DFT est une méthode quantique permettant d'étudier la structure électronique des systèmes. Elle diffère des méthodes dites post-Hartree-Fock par la prise en considération de la densité électronique du système et non de sa fonction d'onde multiélectronique.
Le principe initial de la DFT vient, historiquement, du modèle élaboré en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [2]. En 1928, Dirac ajouta une énergie d'échange ne dépendant elle aussi que de la densité électronique du système. Cela permettait de s'affranchir d'une fonction d'onde, Ψ, dépendante des 3N coordonnées cartésiennes des N électrons d'un système en la remplaçant par la densité électronique, ρ($\vec{r}$), qui ne dépend que de 3 variables. La densité électronique et la fonction d'onde sont reliées par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \int_{\vec{r}_2} \dots \int_{\vec{r}_N} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)\, \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)\, d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad \text{(Eq. II.8)}$$

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) [3] légitiment l'utilisation de la densité électronique comme fondement de calculs quantiques. Ils ont démontré qu'à un état fondamental non dégénéré sous un potentiel extérieur $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ donné, on ne peut associer qu'une unique densité électronique $\rho(\vec{r})$. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(\vec{r})$. Cette énergie peut être exprimée comme suit :

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{\hat{F}_{HK}[\rho]} + \underbrace{\hat{V}_{Ne}[\rho]}_{\int \rho(\vec{r})\hat{v}_{ext}(\vec{r})d\vec{r}} \qquad \text{(Eq. II.9)}$$

Le terme $\hat{F}_{HK}[\rho]$ est indépendant du potentiel externe $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(\vec{r})$. Le terme $\hat{T}[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{V}_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction électrons / noyaux.

2.1 La méthode Kohn-Sham

Kohn et Sham [4] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie s'écrit sous la forme :

$$F[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \qquad \text{(Eq. II.10)}$$

Où : (T_0) est l'énergie *cinétique* du système sans interactions (gaz d'électrons non interagissant). (V_H) désigne le terme de *Hartree* (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge). (V_{xc}) le terme qui comprend les effets de l'échange et de corrélation (est fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction interélectronique) et (V_{ext}) inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres, ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$H_{KS}\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \qquad \text{(Eq. II.11)}$$

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|}d\vec{r'} + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho(\vec{r})] \qquad \text{(Eq. II.12)}$$

$$\nu_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad \text{(Eq. II.13)}$$

Le premier terme de l'Hamiltonien est un terme d'énergie cinétique, le second représente la partie classique de l'interaction coulombienne entre les électrons, le troisième est le potentiel externe (c-à-d l'interaction avec les noyaux) et le dernier, ν_{xc}, représente le potentiel d'échange-corrélation et E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation. Cette dernière énergie s'exprime de la manière suivante.

$$E_{xc} = T_{réelle} - T_S + \left(\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} d\vec{r'}\right) \quad \text{(Eq. II.14)}$$

Cette relation permet de corriger le remplacement de l'énergie cinétique réelle par l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interactions et permet de prendre en compte (seconde parenthèse) les interactions non classiques entre les électrons.

Ainsi, Kohn et Sham, en remplaçant la densité électronique d'un système réel par celle d'un système d'électrons sans interaction, ont mis en place une méthode pour calculer l'énergie d'un système dans son état fondamental. Cette méthode est en théorie exacte si le potentiel d'échange-corrélation est connu. Hélas, il ne l'est pas. Il faut donc développer des fonctionnelles d'échange-corrélation approchées.

Ces équations seraient exactes si le potentiel d'échange-corrélation (V_{xc}) était connu.

La précision de la méthode réside donc dans le choix des fonctionnelles d'échange-corrélation.

2.2 Approximation de la densité locale

L'approximation la plus utilisée en physique est l'approximation de la densité locale (LDA) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation est évaluée pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ.

L'approximation LDA consiste à diviser l'espace en éléments de volume infinitésimaux dans lesquels la densité est considérée comme constante. On peut exprimer cette énergie d'échange-corrélation comme [4] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho)dr \quad \text{(Eq. II.15)}$$

Où ε_{xc} est l'énergie d'échange corrélation.

Cette énergie peut être séparée en deux composantes :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}(\rho) + E_c^{LDA}(\rho) \quad \text{(Eq. II.16)}$$

Avec $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{1/3}$ d'après la fonctionnelle de Dirac.

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta)dr \qquad \text{(Eq. II.17)}$$

Où α et β sont les spins des électrons.

2.3 Approximation du gradient généralisé

La fin des années 1980 a vu le développement des fonctionnelles dites GGA (pour Approximation du Gradient Généralisé) dans lesquelles les fonctionnelles dépendent non seulement de la densité mais aussi de son gradient (dérivée première de la densité par rapport à l'espace) ;

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(\vec{r})$ est introduit afin de rendre compte de la non homogénéité de la densité électronique réelle :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta)dr \qquad \text{(Eq. II.18)}$$

De même, on peut également séparer les termes d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \qquad \text{(Eq. II.19)}$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [5] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [6] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [7,8] qui ont été utilisées ici. L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques. Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement.

Le niveau d'amélioration suivant consiste à utiliser en plus de la densité et de son gradient, le laplacien de la densité (dérivée seconde de la densité par rapport à l'espace) [9]. Pour des raisons techniques, il a été préféré à ces méthodes l'utilisation de la densité d'énergie cinétique des électrons qu'on nomme fonctionnelles méta-GGA.

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

A l'origine, la DFT a été développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (TD-DFT) pour (*Time Dependent Density Functional Theory*) et au domaine relativiste [10-12].

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

Puisque l'équation de Schrödinger dépendante du temps est une équation différentielle du premier ordre, il est néssaire de connaître les conditions initiales pour la résoudre .

Au temps $t=t_0$, le système se trouve dans un état initial bien déterminé et décrit par les orbitales de Kohn-Sham.

Il est donc possible d'étendre les équations de Kohn-Sham en fonction du temps :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[\rho(r,t)]\right]\phi_i(r,t) = i\hbar\frac{\delta}{\delta t}\phi_i(r,t) \qquad \text{(Eq. II.20)}$$

ce qui amène à écrire la densité de la façon suivante :

$$\rho(r,t) = \sum_i^N |\phi(r,t)|^2 \qquad \text{(Eq. II.21)}$$

Le potentiel externe effectif $v_{eff}[\rho(r,t)]$ peut s'écrire comme la somme du potentiel statique des noyaux figés et d'un potentiel dynamique induit par une perturbation dépendante du temps, telle que l'application d'un champ électromagnétique oscillant. Pour déterminer les propriétés optiques d'une molécule telles que les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur associées, il est suffisant d'évaluer la réponse linéaire de la densité à la perturbation extérieure. En considérant un potentiel externe de la forme :

$$v_{eff}[\rho(r,t)] = v^{(0)}[\rho(r,t)] + v^{(1)}[\rho(r,t)] \qquad \text{(Eq. II.22)}$$

Par conséquent, un calcul des excitations dans le formalisme TD-DFT est mené après une optimisation de la structure et l'obtention des orbitales électroniques grace à un calcul DFT.

3. Les fonctionnelles et les bases

3.1 Les fonctionnelles hybrides

En plus de ces trois niveaux d'approximation est apparue une autre famille de fonctionnelles : les fonctionnelles hybrides [13]. Il s'agit ici de décomposer l'énergie d'échange en une partie calculée de manière similaire à la méthode Hartree-Fock (qu'on appelle échange exact) et une partie issue des fonctionnelles précédemment citées. Parmi les premières formulations efficaces on trouve une écriture de la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme : $E_{XC} = aE_X^{HF} + bE_{XC}^{DFT}$ où a et b sont fixés [14]. Cependant si les énergies relatives obtenues sont correctes, les énergies absolues sont très mauvaises. Becke a donc proposé une formulation plus élaborée qui dépend de trois coefficients semi-empiriques pour donner lieu à la fonctionnelle B3PW91 dans laquelle la part d'échange exacte est de 20% [15].

L'échange DFT vient de la fonctionnelle B88 proposée par Becke et ajustée sur l'énergie d'échange des gaz rares [16] alors que la corrélation est celle de la fonctionnelle PW91 [17,18].

Les trois paramètres ont été choisis pour reproduire au mieux les énergies d'atomisation, les potentiels d'ionisation, les affinités protoniques et les énergies atomiques d'un ensemble de molécules. En remplaçant la fonctionnelle PW91 par LYP (développée par Lee, Yang et Parr et basée sur l'énergie de corrélation de l'hélium [19]), Stephens et Coll. ont proposé la fonctionnelle hybride B3LYP qui est assurément la fonctionnelle la plus connue [20].

En effet, on calcule ici un terme d'échange exact comparable à l'échange Hartree-Fock mais calculé à partir des orbitales Kohn-Sham. Les fonctionnelles hybrides contiennent un terme d'échange LDA et le terme d'échange exact. Le bon comportement de la fonctionnelle B3LYP est attribué aux compensations d'erreurs entre les composantes HF et BLYP de la fonctionnelle. Le modèle B3LYP est défini par :

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0.2E_{XC}^{HF} + 0.8E_X^{LSDA} + 0.72E_X^B + 0.19E_C^{VMN} + 0.81E_C^{LYP} \qquad \text{(Eq. II.23)}$$

L'idée consiste à faire varier le pourcentage entre l'échange HF et DFT en fonction de la distance inter-électronique, en raison du fait qu'à longue distance les phénomènes dûs à l'échange deviennent prépondérants. Dans les fonctionnelles hybrides LC, le terme d'échange est donc découpé en deux termes : un à courte portée et un à longue portée. Chacun de ces deux termes présente un pourcentage d'échange Hartree-Fock différent.

La fonctionnelle CAM-B3LYP [21] en est un exemple des fonctionnelles « LC » où la proportion d'échange exacte HF est de 65% pour les interactions à grande distance alors qu'elle est seulement de 19% pour celles à courte distance.

Comme on peut le voir, la fonctionnelle B3LYP combine l'échange et les fonctions de corrélation de la LDA et de la GGA avec l'échange exact de la HF. Une autre fonction de corrélation d'échange est la fonction BHandHLYP, qui mélange la corrélation Lee-Yang-Parr fonctionnelle avec la moitié et la moitié de l'échange Becke fonctionnelle et l'échange HF exact.

$$E_{XC}^{BHandHLYP} = 0.5E_{XC}^{HF} + 0.5E_{X}^{LSDA} + 0.5\Delta E_{X}^{Becke88} + E_{C}^{LYP} \qquad \text{(Eq. II.24)}$$

3.2 Les fonctionnelles de Minnesota

Le groupe de Truhlar a développé une série de fonctionnelles du Minnesota (M06, M06-2X, M06-L, M06-HF, M05, M05-2X). Ces fonctionnelles ont été paramétrisées sur un grand nombre d'espèce chimiques, et chacune d'entre elles possède une valeur différente d'échange Hartree-Fock : 28% pour M05 [22], 56% pour M05-2X [23] (2X signifie le double d'échange HF), 27% pour M06 [24], 54% pour M06-2X [25] et 100% pour M06-HF [26].

Notant qu'à l'exception de M06-HF, qui est une fonctionnelle d'échange pur HF, on peut considérer M06-L comme fonctionnelle entièrement locale (absence d'échange HF).

Cette famille de fonctionnelles type méta-GGA a été développée à l'université du Minnesota (d'où le M), respectivement en 2005 et 2006 (d'où leurs noms). Contrairement aux fonctionnelles citées précédemment, les fonctionnelles du Minnesota peuvent décrire une partie des interactions à courte et moyenne distance [27-28]. Celles-ci, quand regroupées avec les interactions à longue distance, sont appelées forces de dispersion. La dispersion joue un rôle très important dans les systèmes chimiques et biologiques, et de façon plus générale dans tout système pouvant donner lieu à des interactions non-covalentes.

Les fonctionnelles (M05-2X, M06-2X) ont montré de très bonnes performances dans de nombreux domaines de chimie en particulier la chimie supramoléculaire où dominent les interactions non covalentes [29-32].

3.3 Les bases d'orbitales

3.3.1 Position du problème

Les orbitales moléculaires (OM) sont donc décomposées sur une base constituée des orbitales 1s, 2s, 2p ... Pour l'hydrogène, les écritures mathématiques de ces orbitales atomiques (OA) sont connues avec exactitude puisque l'équation de Schrödinger est soluble dans ce cas précis. Une orbitale $2p_z$ a ainsi pour écriture en coordonnées sphériques :

$$2p_z = \frac{1}{8\pi}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{5/2} e^{-\frac{r}{2a_0}}.r\,cos\theta \qquad \text{(Eq. II.25)}$$

Les orbitales pour les autres atomes sont ensuite adaptées à partir de ces écritures. Mais une difficulté technique majeure apparaît : les orbitales sont proportionnelles à $e^{-\zeta r}$. Quelle que soit la méthode utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger, des intégrations seront nécessaires. Or intégrer des fonctions de cette forme n'est pas toujours aisé, il est donc préférable d'utiliser une autre pour décomposer les OM.

3.3.2 Fonctions gaussiennes

Une solution particulièrement efficace pour résoudre ce problème est l'utilisation de fonctions gaussiennes du type $e^{-\zeta r^2}$ [33]. Les gaussiennes étant assez différentes des exponentielles, pour mimer une OA qui varie comme $e^{-\zeta r}$, il faudra utiliser plusieurs gaussiennes. On va donc écrire les OA χ_i sous la forme :

$$\chi_i = f_i(\vec{r}).\sum_j N_j.A_{ij}.e^{-\zeta r^2} \qquad \text{(Eq. II.26)}$$

$f_i(\vec{r})$ est une fonction de l'espace qui peut s'écrire soit en coordonnées sphériques (et on retrouve alors les harmoniques sphériques de l'atome d'hydrogène) soit en coordonnées cartésiennes ; Nj est une constante de normalisation qui dépend de ζ_{ij} et Aij le coefficient de pondération de la gaussienne. Le terme en $e^{-\zeta r^2}$ s'appelle une primitive et une somme de primitives est nommée une contraction.

Une base d'orbitales est donc un ensemble de coefficients (Aij, ζ_{ij}) fixés au cours du calcul qui permettent de décrire les OA χ_i. Une base contient les coefficients pour les OA des différents atomes. Procéder ainsi est parfaitement valable au niveau mathématique et n'implique pas d'erreurs puisqu'on a juste choisi une autre base que les OA pour décomposer les OM. C'est à nouveau la troncature de la base qui constitue une approximation. Afin de pouvoir continuer à utiliser notre sens chimique pour savoir où tronquer la base, les contractions ont souvent des formes proches des

OA. On peut donc continuer de parler en termes d'orbitales atomiques bien que numériquement on n'utilise pas ces fonctions.

3.3.3 Bases de Pople

Pople et coll. ont proposé une famille de bases d'orbitales notées N-MLG [34], particulièrement utilisées pour les molécules organiques. Dans ces familles, chaque orbitale de cœur (peu importantes lors des processus chimiques telles que la formation ou la rupture de liaisons) est représentée par une contraction de N gaussiennes. Les orbitales de valence sont quant à elles par deux contractions, une de M gaussiennes proches du noyau et une de L gaussiennes plus loin du noyau, le G signifiant que les primitives sont des gaussiennes. La base 6-31G est un exemple très connu de cette famille [35]. Plutôt que d'écrire une OM ϕ sous la forme $a_1 1s_C + a_2 2s_C + \ldots$ on écrira donc :

$\approx a_1 1s_C$

$$\Phi = b_i(A_1 N_1 e^{-\zeta_1 r^2} + A_2 N_2 e^{-\zeta_2 r^2} + A_3 N_3 e^{-\zeta_3 r^2} + A_4 N_4 e^{-\zeta_4 r^2} + A_5 N_5 e^{-\zeta_5 r^2} + A_6 N_6 e^{-\zeta_6 r^2})$$

$$+ b_j(A_7 N_7 e^{-\zeta_7 r^2} + A_8 N_8 e^{-\zeta_8 r^2} + A_9 N_9 e^{-\zeta_9 r^2}) + b_k\left(A_{10} N_{10} e^{-\zeta_{10} r^2}\right)$$

$+\ldots$

$\approx a_2 2s_C$

où les inconnues sont b_i, b_j, b_k car tous les autres coefficients (A_i, N_i, ζ_i) ont été préalablement calibrés [36]. Le fait que les orbitales de valence soient représentées par deux contractions vaut à cette base le nom de double-zeta. Des bases du type N-MLKG ont ensuite été développées (comme la base 6-311G [37]) et portent le nom de bases triple-zeta. Plus la base utilisée est grande, plus on diminue les erreurs numériques dûes à la troncature, mais plus long est le calcul.

3.3.4 Orbitales de polarisation et orbitales diffuses

Prises telles quelles, ces bases ne permettent pas de retrouver des résultats quantitatifs. L'orbitale 1s d'un hydrogène par exemple a une forme sphérique contrainte ; on va chercher à la déformer afin de lui donner une forme ovoïde. Ceci est fait en ajoutant des orbitales dites de polarisation à la base considérée [38] : ce sont des orbitales de nombre quantique secondaire supérieur (OA p pour l'hydrogène ou OA d pour les éléments de la deuxième période). Le premier niveau d'amélioration se note 6-31G(d) (ou 6-31G*) et ajoute ces orbitales de polarisation sur tous les atomes autres que l'hydrogène ; le second niveau (noté 6-31G(d,p) ou 6-31G**) ajoute ces orbitales sur tous les atomes. La base 6-31G n'est en fait que peu utilisée, 6-

31G(d) étant celle de référence car elle reproduit mieux les géométries, en particulier angles. On peut ajouter plus d'une orbitale de polarisation, on rencontre ainsi des bases du type 6-311G(3df,3pd) dans laquelle par exemple on ajoute aux hydrogènes trois jeux d'orbitales p et un jeu d'orbitales d.

Le deuxième type d'augmentation de base est l'introduction d'orbitales diffuses [39] : une base qui décrit bien les molécules neutres décrira bien les cations (car on enlève un électron) mais ne décrira pas forcément bien les anions. Les orbitales diffuses ajoutées sont du même type que les orbitales de valence, mais ont une extension spatiale plus grande permettant alors de mieux décrire les anions. Là aussi, deux niveaux d'amélioration sont possibles : avec le premier (noté par +, 6-31+G(d) par exemple) on ajoute ces orbitales sur les atomes lourds, avec le deuxième (noté 6-31++G(d)) on les ajoute aussi sur l'hydrogène.

4. Les modèles de solvatation

Afin de pouvoir comparer plus précisément les propriétés moléculaires mesurées expérimentalement, souvent réalisées dans un solvant, il est nécessaire de tenir compte des effets de solvant dans les calculs de DFT et de TD DFT. Il existe deux manières de décrire les effets de solvant. La première consiste à ajouter explicitement des molécules de solvant au système étudié, et d'effectuer le calcul sur le système ainsi formé. Cette méthode permet de rendre compte des interactions spécifiques entre soluté et solvant, telles que les interactions hydrogène. Cependant, cette approche peut s'avérer complexe en raison des multiples conformations que les molécules de solvant peuvent adopter autour du soluté, et induit une augmentation significative du temps de calcul.

La seconde approche, plus simple, consiste à décrire les interactions soluté/solvant de manière implicite. Dans cette approche, le solvant est considéré comme un continuum diélectrique dans lequel est creusée une cavité de la forme du système. La surface de cette cavité est alors divisée afin de constituer un maillage. Sur chacun des noeuds de ce maillage, on dispose une charge électrique, qui est déterminée de manière auto-cohérente avec la densité électronique du soluté et décrit l'influence électrostatique produit par le solvant sur ce dernier. Il s'agit du principe du champ de réaction auto-cohérant SCRF (Self-Consistent Reaction Field) dont une implémentation efficace est PCM [40,41]. Par cette approche, le champ de réaction du solvant est exprimé en

fonction de densités de charges situées à la surface de la cavité. Cette densité de charges de surface est obtenue à l'aide d'une méthode numérique, IEF [42] (pour *Integral Equation Formalism*).

5. L'approche du pseudo-potentiel

La methode du pseudo-potentiel peut être utilisée afin de simplifier la résolution des équations de Kohn-Sham. Elle a fait ses preuves en donnant des résultats efficaces ces dernières années dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental des solides [43-44].

Ce succès est surtout attribué à l'introduction des potentiels à normes conservées (Hamann et al, 1979, Bachlet et al, 1981, 1982) [45-47] qui possèdent une propriété désirée de transférabilité. En effet, il est possible d'obtenir des résultats qui s'accordent avec l'expérience en utilisant les approximations LDA ou GGA pour l'échange et la corrélation. Les pseudo-potentiels remplacent le fort potentiel de Coulomb produit par les noyaux et les électrons de cœur par un potentiel ionique effectif agissant sur les électrons de valence. Les calculs employant ces pseudo-potentiels permettent donc de représenter les électrons de cœur des systèmes tout en menant à des résultats précis, car les états liés aux électrons de cœur d'un atome sont peu influencés par l'environnement de l'atome et les propriétés électroniques des systèmes dépendent principalement des états de valence. Les pseudo-potentiels permettent de simplifier les calculs, car l'influence d'un potentiel local sphérique sur des fonctions d'ondes à l'extérieur de ce potentiel peut être reproduite par d'autres potentiels. Les pseudo-potentiels peuvent donc être construits de façon à produire des fonctions d'ondes relativement lisses dans le cœur des atomes pouvant être décrites par un petit nombre de fonctions de base.

6. Conclusion

Les développements théoriques ont permis de faire de la physique quantique appliquée à la chimie un outil indispensable associé à la chimie expérimentale.
Plusieurs outils de calculs théoriques permettent de sonder les propriétés des matériaux parmi eux les méthodes empiriques, semi-empiriques et les méthodes de la dynamique moléculaire.
Une méthode intéressante pour résoudre l'équation de Schrödinger est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn, qui stipule que n'importe quel observable du système, peut être exprimé en tant que fonctionnelle de la densité de l'état fondamental grâce à un principe de minimisation de l'énergie.

Cependant, les méthodes DFT et TD DFT reposent sur un certain nombre d'approximations (fonctionnelles d'échange-corrélation, bases d'orbitales, modèles de solvatation) qu'il est nécessaire de valider en les confrontant à des résultats expérimentaux avant de pouvoir les utiliser dans un but prédictif. Ce sont des outils performants permettant la détermination des propriétés structurales, électroniques et optiques de différents systèmes qui ont fait l'objet de plusieurs études dans le domaine de photovoltaïque.

Ceci est l'objet des prochains chapitres, reportant l'étude des propriétés électroniques et optiques de plusieurs séries de molécules modèles de type D-π-D, D-π-A, D-π-A-A et D-A par le biais des méthodes DFT et TD-DFT à l'aide du logiciel Gaussian 09, afin de déterminer les meilleurs matériaux candidats pour l'utilisation en photovoltaïque.

7. Références

[1] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84 (1927) 457-484.

[2] (a) L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73-79.

[3] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871.

[4] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A, 140 (1965) 1133-1138.

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

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

[7] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.

[8] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671-6687.

[9] Emil I. Proynov, A. Vela et Dennis R. Salahub, Chem. Phys. Lett. 230 (1994) 419–428.

[10] a) E. Runge, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett. 55 (1984) 997; b) M.E. Casida, C. Jamorski, F.Bohr, J.Guan, D.R.Salahud,D.C. Washington: ACS Press. (1996) 145.

[11] a) E.K.U. Gross,W. Kohn, Phys. Rev. Lett., 55 (1985) 2850; b) E. Runge, E.K.U. Gross, Phys. Rev. Lett., 52 (1984) 997;

[12] a) E.K.U. Gross, Adv. Quant.Chem. 21 (1990) 255; b) R.Bauernschmitt, R.Ahlrichs, Chem. Phys. Lett., 256 (1996) 454.

[13] Stefan Grimme, J. Chem. Phys. 124 (2006) 034108.

[14] Axel Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 1372–1377.

[15] Axel Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648–5652.

[16] Axel Becke, Phys. Rev. A, 38 (1988) 3098–3100.

[17] J. P. Perdew, Akademie Verlag, Berlin, 91 (1991) 11.

[18] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B, 45 (1992) 13244– 13249.

[19] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37 (1988) 785–789.

[20] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, J. Phys. Chem. 98 (1994) 11623– 11627.

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

[22] Y. Zhao, N. E Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 123 (2005**)** 161103.

[23] Y. Zhao, N. E Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 364.

[24] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Acc. Chem. Res*, 41 (2008) 157-167.

[25] Y. Zhao, D. G. Truhlar. *Chem. Acc*, 120 (2008) 215.

[26] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem*, A110 (2006)13126.

[27] E. G. Hohenstein, S. T. Chill, C. D. Sherrill, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (2008) 1996.

[28] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* 3 (2006) 289.

[29] A. Bouzitoun, D. Khatmi, O. Attoui-Yahia, *J. Comput.Theory. Chem*, 1100, (2016) 18.

[30] M. Rahim, F. Madi, L. Nouar, D. Khatmi, *J. Mol. Liq*. 199 (2014) 501.

[31] Y. Sert, A. Asim, N. Ozturk, F. Ucun, G. El-Hiti, , *Mol.Biomol. Spectrosc.*, 131 (2014) 502.

[32] V.K. Shukla, M.A. Al-Alshaikh, A.A., El-Emam, *J. Mol. Struct*., 1108 (2016) 112.

[33] S. Francis Boys, Proc. R. Soc. Lond. A, 200 (1950) 542–554.

[34] W. J. Hehre, R. F. Stewart et J. A. Pople. J. Chem. Phys. 51 (1969) 2657–2664.
[35] W. J. Hehre, R. Ditchfield et J. A. Pople. J. Chem. Phys. 56 (1972) 2257–2261.
[36] EMSL Basis Set Exchange : https://bse.pnl.gov/bse/portal
[37] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger et J. A. Pople. J. Chem. Phys. 72 (1980) 650–654.
[38] P. C. Hariharan et J. A. Pople . Theor. Chim. Act. 28 (1973) 213–222.
[39] J. Chandrasekhar, J. G. Andrade et P. von R. Schleyer. J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 5609–5612.
[40] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chemical Reviews*, *105 (*2005**)** 2999.
[41] J. Tomasi, M. Persico, *Chemical Reviews 94 (*1994) 2027.
[42] B. Mennucci, Cancès, E.; Tomasi, J. *The Journal of Physical Chemistry B 101 (*1997) 10506.
[43] M. T. Yin and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 24 (1981) 6121.
[44] O. H Nielsen, and R. M Martin, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 697.
[45] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter, Phys. Rev. N 26 (1982) 4199.
[46] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
[47] G. B. Bachelet, H. S. Greenside, G. A. Bara and M. Schlüter, Phys. Rev. B 24 (1981) 4745.

Chapitre III : Etude structurale des systèmes dérivés du triphénylamine contenant α,β-diarylacrylonitrile

1. Introduction

Au cours des dernières années, les cellules solaires organiques à hétérojonction (BHJ) et les cellules solaires sensibilisés à colorants (DSSC) ont connu d'énormes progrès dans la compréhension et le développement fondamentaux [1-4]. Il est bien connu que les triphénylamines ont été largement utilisées comme colorants [5-7], ainsi que dans les matériaux diodes électroluminescentes organiques (OLED) en raison de leur excellente solubilité, de leur stabilité thermique [8,9] et une excellente capacité à donner des électrons [10] comme ainsi qu'une luminescence élevée et une efficacité de transport des trous [11,12].

En outre, les groupements α,β-diarylacrylonitriles ont un avantage économique considérable puisque les nitriles servent d'intermédiaires polyvalents dans la synthèse de divers produits tels que les parfums, les phéromones, la vitamine A et les pigments [13,14].

Yue et al. [15] ont mis au point de nouveaux matériaux à base de triphénylamine avec un α,β-diarylacrylonitrile qui contiennent à la fois un groupe nitrile et la triphénylamine et pour des applications comme les matériaux OLED [16,17].

Ce chapitre présente la conception et l'étude théorique en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT de deux séries moléculaires en se basant sur les nouveaux dérivés de la triphénylamine avec un α,β-diarylacrylonitrile dans le but de trouver des matériaux potentiels pouvant être utilisés dans les cellules de type BHJ et DSSC.

2. SERIE A : Étude théorique de nouveaux dérivés de triphénylamine contenant α, β-diarylacrylonitrile pour leur utilisation dans la cellule solaire organique BHJ

2.1 Introduction

Récemment, des efforts importants ont été consacrés à la mise au point de méthodes de contrôle des positions de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) des matériaux, combinées à l'objectif de produire des polymères à faible bande technologiquement utiles. Un niveau de HOMO profond est souhaitable pour obtenir une haute tension à circuit ouvert (Voc), car la valeur maximale de la Voc est déterminée par la différence d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur.

Un effort considérable a été fait pour améliorer les performances des cellules solaires organiques (OSC) afin d'atteindre un rendement de conversion de l'énergie (PCE) de 10% [18-20]. Plusieurs stratégies ont été adoptées à cette fin comme le développement de matériaux photosensibles tels que les polymères semi-conducteurs π-conjugués et les fullerènes [21]. L'un des résultats les plus prometteurs de ces stratégies est l'utilisation de polymères semi-conducteurs à faible bande interdite (gap), notamment le thiéno[3,4-b]thiophène et le benzodithiophène (poly [3,4-b] thiophène alt-benzodithiophène) (PTB)). Les cellules solaires à hétérojonction (BHJ OSC) ont été fabriquées en utilisant du [6,6]-phényl-C61-butanoite méthyle ($PC_{61}BM$) et des PCE jusqu'à 7,4 % ont été obtenus [22].

Les états fondamentaux de toutes les molécules sont optimisés en utilisant la méthode DFT-B3LYP et les trois premiers états excités sont recherchés en utilisant le TD-DFT avec la base 6-31G(d,p). En outre, une étude théorique sur la détermination de l'énergie d'HOMO, LUMO et de l'énergie de gap (la différence d'énergie entre HOMO et LUMO) de ces molécules peut aider à guider la synthèse expérimentale de matériaux ayant les propriétés souhaitées dans des applications spécifiques tel que le photovoltaïque.

Dans ce travail, nous présentons une étude théorique de six molécules conjuguées à base de triphénylamine (Figure III.1) en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT pour réduire les propriétés optoélectroniques (E_{HOMO}, E_{LUMO}, gap, Voc, λ_{abs}, ...).

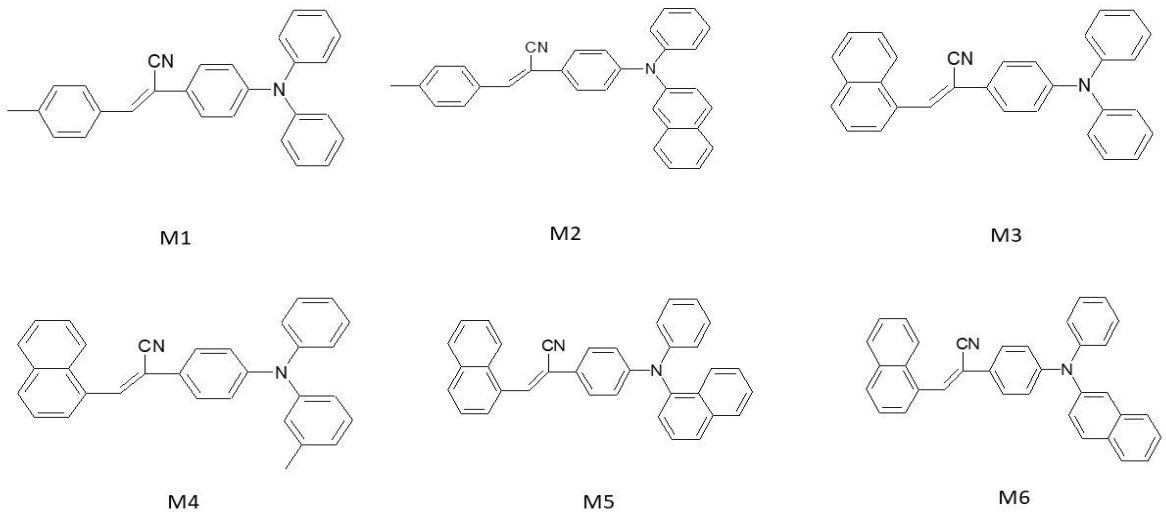


Figure III.1 : Structures chimiques des composés étudiés.

2.2 Méthodes de calcul

Tous les calculs moléculaires ont été effectués en phase gazeuse en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonction d'échange et de corrélation B3LYP (trois paramètres de Becke Lee-Yang-Parr). L'ensemble de base de Pople 6-31G (d, p) a été utilisé pour tous les atomes. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09 [23]. Il a été démontré que le niveau DFT-B3LYP/ 6-31G (d, p) est un modèle précis et suffisant pour déterminer les propriétés géométriques et énergétiques, la structure électronique, et les spectres d'absorption de nombreuses molécules organiques π-conjuguées [24-27]. Nous avons examiné les énergies des orbitales HOMO, LUMO et l'énergie de gap, à partir des conformations les plus stables des molécules étudiées dans leur état fondamental. Les énergies à l'état excité et les forces des oscillateurs (OS) ont été calculées par la méthode TD-DFT [29] à partir de la structure entièrement optimisée de l'état fondamental. Selon les résultats obtenus, les spectres d'absorption UV-Visible ont été simulés à l'aide du logiciel GaussView 5.0.8 [28]. Nous avons également examiné l'effet du choix des fonctionnelles d'échange pour reproduire les données expérimentales d'absorption.

2.3 Résultats et discussion

2.3.1 Propriétés géométriques et électroniques

Dans ce travail, les résultats de l'optimisation des structures chimiques des semi-conducteurs organiques planaires (M1-M6) à l'état fondamental (S0) sont présentés sur la figure III.2. Toutes les géométries moléculaires ont été calculées avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G(d,p).

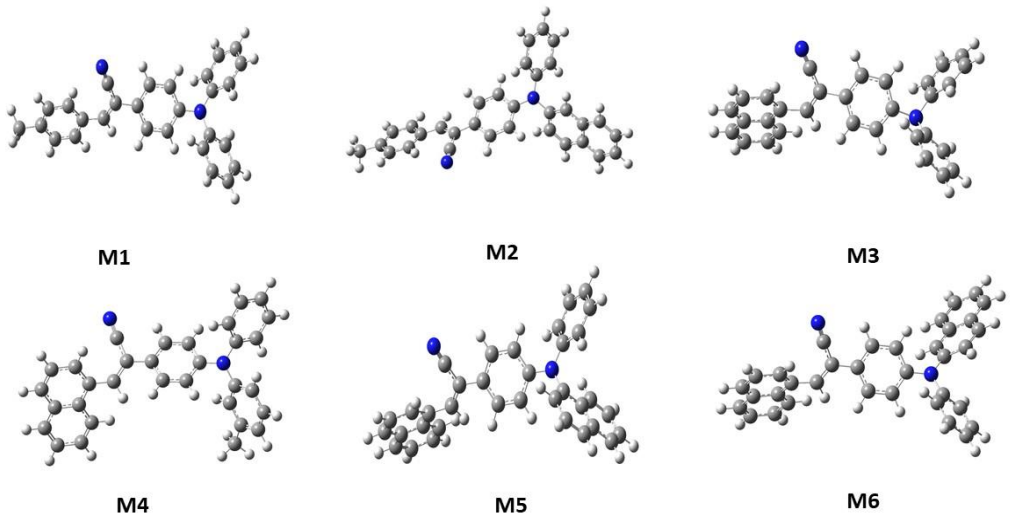


Figure III.2. Structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d,p) de Mi (i=1,..6).

Les paramètres géométriques pertinents de ces molécules optimisées dans l'état fondamental (S0) sont énumérés dans le tableau III.1. Les molécules étudiées sont considérées comme un système D-π-D, la partie π-conjuguée est utilisée comme pont de transfert de charge intramoléculaire (TCI), de sorte que le lien entre le pont (bridge) et le premier groupe donneur (D-π-conjugué) et le lien entre le pont et le second groupe donneur sont respectivement d_1 et d_2 permettent de rendre compte de l'interaction entre eux [29].

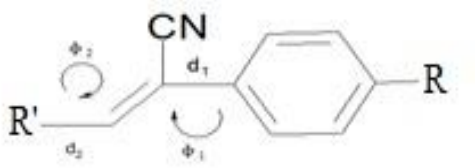


Schéma III.1 : modèle de structure des molécules étudiées

Tableau III.1 : Paramètres pertinents des structures optimisées au niveau B3LYP/6-31G (d, p) des composés étudiés à l'état fondamental (S0).

Composé	d_1 (Å)	d_2 (Å)	ϕ_1 (°)	ϕ_2 (°)
M1	1.485	1.458	25.385	5.173
M2	1.485	1.458	26.278	6.778
M3	1.483	1.463	26.021	35.513
M4	1.482	1.463	25.074	34.813
M5	1.483	1.463	25.768	35.213
M6	1.483	1.463	25.253	35.035

Dans le tableau III.1, nous constatons que les valeurs des longueurs de liaison d_1 et d_2 sont d'environ 1,458-1,485 Å. Pour les valeurs d_1 des molécules M1, M2, M3, M4, M5, M6 (1,485-1,485-1,485-1,483-1,482-1,483-1,483 Å) sont très voisines. En ce qui concerne les valeurs de d_2 pour les molécules M3, M4, M5, M6 (1.463- 1.463-1.463-1.463-1.463-1.463 Å) sont égales, la seule petite différence est notée pour les molécules M1 et M2 (1.458 Å) en raison de la taille du groupe donneur qui réduit la distance au bridge.

Nous notons que les valeurs de ϕ_1 sont les mêmes pour toutes les molécules M1 à M6 et sont respectivement (25.385º-26.278º-26.021º-25.074º-25.768º-25.253º), mais les valeurs de ϕ_2 sont différentes. Nous avons constaté que les valeurs de M3, M4, M5 et M6 sont presque égales (35. 513º-34.813º-35.213º-35.035°) et que les valeurs de M1 et M2 sont également égales (5.173º-6.778º), ces différences observées sont dûes aux modifications présentées au niveau du groupement donneur.

2.3.2. Orbitales moléculaires frontières (FMO)

La connaissance théorique des niveaux d'énergie de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute (HOMO) et de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) est importante pour l'étude des cellules solaires organiques. En outre, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO du donneur et de l'accepteur des dispositifs photovoltaïques sont des facteurs très importants pour déterminer si

le transfert de charge entre le donneur et l'accepteur est efficace [30]. Ces composés ont une grande mobilité des porteurs de charge et une excellente stabilité [22]. Le tableau III.2 indique les valeurs des énergies HOMO (eV), LUMO (eV) et le gap énergétique (eV) de tous les composés étudiés Mi (i=1 à 6) et optimisés par la méthode B3LYP/6-31G (d, p).

Tableau III.2 : Valeurs des énergies en eV des orbitales HOMO, LUMO et du gap pour les molécules étudiées au niveau de B3LYP/6-31G (d, p).

Composé	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{gap}
M1	-5.032	-1.914	3.117
M2	-5.008	-1.928	3.080
M3	-5.074	-2.018	3.056
M4	-5.039	-2.012	3.028
M5	-5.094	-2.007	3.088
M6	-5.039	-2.037	3.002

On remarque que les énergies de gap diminuent de M1 à M6 avec une augmentation pour M5 et on remarque également que l'énergie de gap de toutes ces molécules est proche de 3 eV suggérant que ces molécules peuvent être utilisées dans les cellules solaires photovoltaïques.

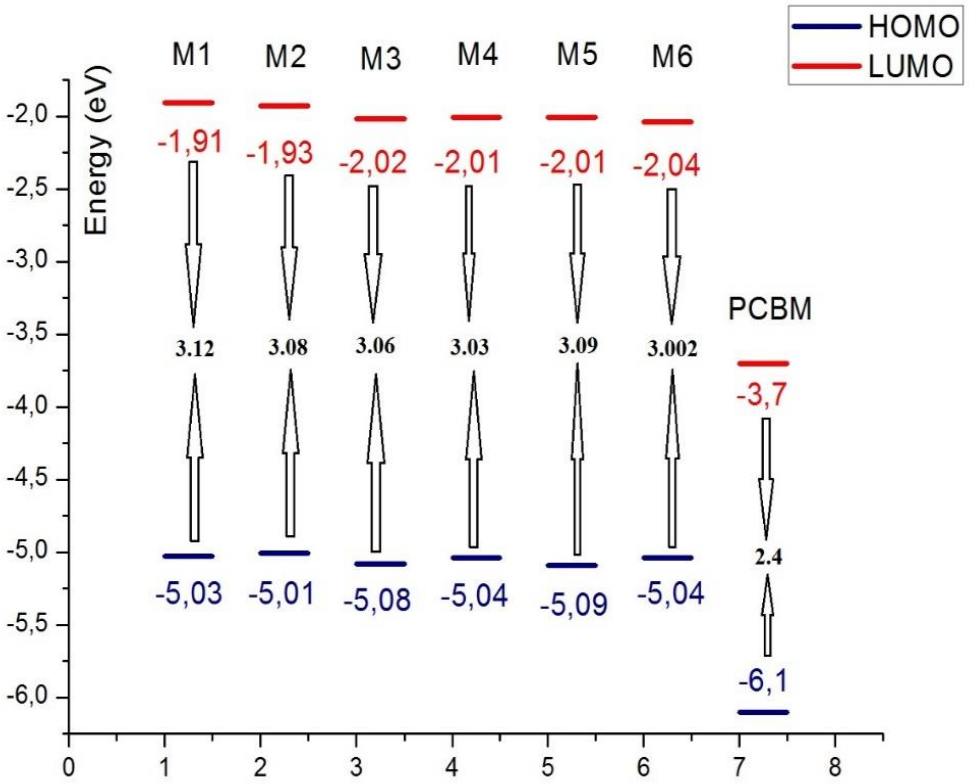


Figure III.3 : Les niveaux d'énergie (eV) des orbitales HOMO et LUMO des molécules étudiées, calculés au niveau B3LYP/6-31G (d, p).

Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des composés donneurs et accepteurs sont des facteurs très importants pour déterminer si le transfert de charge qui aura lieu entre le donneur et l'accepteur est efficace. Pour évaluer le potentiel de transfert d'électrons des molécules excitées étudiées vers la bande de conduction de l'accepteur PCBM; il est important de noter que les niveaux de LUMO pour les composés donneurs sont plus élevés que ceux de la bande de conduction des PCBM (-3,7 eV) (Figure III.3) [24]. Cela suggère que le transfert de l'électron photo-excité du Mi au PCBM peut être suffisamment efficace pour être utile dans les dispositifs photovoltaïques [29].

Sur la figure III.4, nous avons présenté les orbitales frontières HOMO et LUMO des composés étudiés Mi (i=1, ..., 6). Cette figure nous montre que la densité électronique est située sur le groupement donneur pour la HOMO et sur le groupement accepteur pour la LUMO ce qui confirme que le transfert de charge s'effectue entre l'ensemble des unités de la molécule.

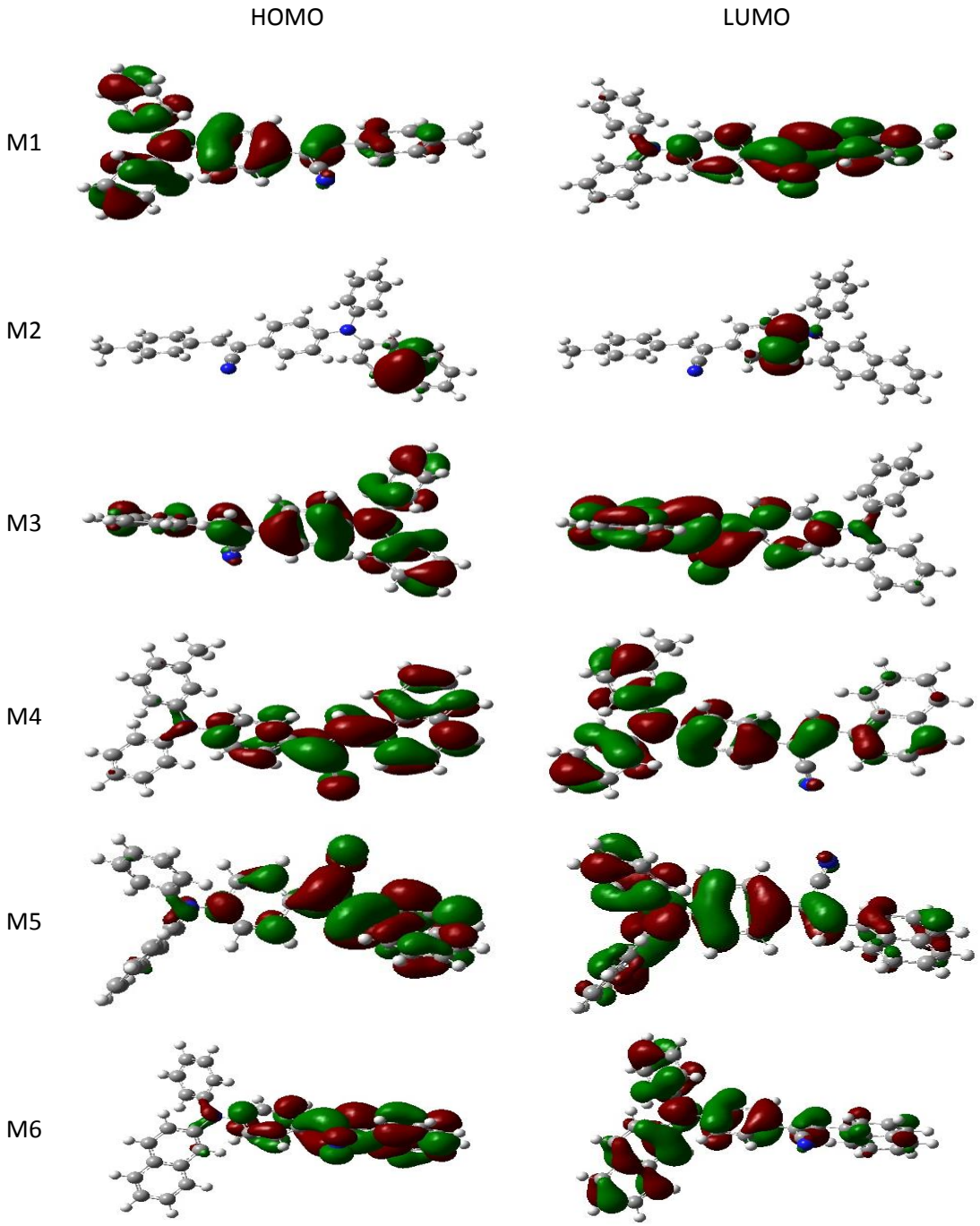


Figure III.4 : Représentation des orbitales frontières HOMO et LUMO des composés M1 à M6 obtenues au niveau B3LYP/6-31G (d, p).

2.3.3. Propriétés photovoltaïques

La cellule solaire photovoltaïque organique de type BHJ (Bulk-heterojunction), est composée d'un mélange de deux matériaux de nature différente (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes [31]. Nous étudions ici les propriétés photovoltaïques des composés Mi comme matériaux donneurs et de l'ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl-C61-butyrique (PCBM) comme matériau accepteur. La différence d'énergie LUMO entre les composés Mi étudiés et le PCBM (Notée αi=ELUMO (D) - ELUMO (A)) doit être positive [32].

Il est important de noter que les niveaux d'énergie LUMO de tous les composés Mi étudiés sont supérieurs à ceux de la bande de conduction de l'accepteur PCBM (figure III.3). Le tableau III.3 montre que l'énergie LUMO de toutes les molécules étudiées Mi est comprise entre -1.93 et -2.04 eV. Les valeurs de αi, se situent dans la plage de 1.66 à 1.79 eV, ce qui montre que le transfert d'électrons des composés Mi vers les PCBM est suffisamment efficace pour leur utilisation dans le domaine photovoltaïque. D'autre part, pour évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque, le rendement de conversion de conversion de l'énergie (PCE) est déterminé selon l'expression suivante :

$$\mathrm{PCE} = \frac{\mathrm{FF}\times \mathrm{V_{oc}}\times \mathrm{J_{sc}}}{\mathrm{P_{in}}} \qquad \text{(Eq. III.1)}$$

où Pin est la densité de puissance incidente, Jsc est le courant de court-circuit, Voc est la tension à circuit ouvert et FF est le facteur de remplissage.

Cette efficacité est directement proportionnelle au Voc délivré par l'appareil. Pour avoir un rendement de photoconversion élevé, il faut un Voc élevé.

Toutefois, celui-ci peut être calculé à partir de l'expression suivante :

$$\boldsymbol{Voc} = (\boldsymbol{E_{LUMO}}(\boldsymbol{accepteur}) - \boldsymbol{E_{HOMO}}(\boldsymbol{donneur})) - \mathbf{0,3}\ \ \text{(eV)} \qquad \text{(Eq. III.2)}$$

Les valeurs théoriques de la tension à circuit ouvert pour les composés Mi étudiés et les PCBM sont données dans le tableau III.3. Quant aux valeurs de Voc par rapport aux PCBM, elles sont comprises entre 1.01 eV et 1.09 eV, ces valeurs sont suffisantes pour une injection efficace d'électrons.

Tableau III.3 : Valeurs de l'énergie (en eV) des orbitales HOMO, LUMO et de la tension à circuit ouvert Voc (eV) calculées au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

Composé	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Voc	$\boldsymbol{\alpha i}$
M1	-5.032	-1.914	1.032	1.79
M2	-5.008	-1.928	1.008	1.77
M3	-5.074	-2.018	1.074	1.68
M4	-5.040	-2.012	1.040	1.69
M5	-5.094	-2.007	1.094	1.69
M6	-5.040	-2.037	1.040	1.66
PCBM	-6.1	-3.7	-	-

2.3.4. Propriétés d'absorption

Les spectres UV-visible des composés étudiés Mi (i=1 à 6) ont été obtenus à partir de la structure la plus stable de chaque composé par des calculs TD-DFT. Nous avons essayé de le minimiser en utilisant d'autres fonctionnelles pour la molécule M1. Ces résultats sont résumés dans le tableau III.4. En calculant le pourcentage d'erreur avec la relation $\frac{|\lambda_{th}-\lambda_{exp}|}{\lambda_{exp}} \times 100$, nous avons constaté que les fonctionnelles CAM-B3LYP et WB97XD ont les taux d'erreur les plus faibles (19% et 16% respectivement), ce qui les rend les plus appropriées pour nos systèmes. Ces deux fonctionnelles ont été choisies pour le calcul des différents paramètres de toutes les autres molécules.

Tableau III.4 : Les valeurs de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{abs} en nm) obtenues par la méthode TD-DFT pour la molécule M1 à géométrie optimisée.

Fonctionnelle d'échange-corrélation	En phase gazeuse	Dans THF (%Erreur*)
B3LYP	444.1	464.8 (52.19)
CAM-B3LYP	351.9	363.4 (18.99)
WB97XD	343.3	354.3 (16.00)
MPW1PW91	422.2	440.3 (44.17)
HSEH1PBE	446.2	466.9 (52.91)
TPSSTPSS	548.2	583.6 (91.09)
HCTH	559.2	595.6 (95.02)
M062X	356.1	367.8 (20.43)
BHANDHLYP	350.1	361.5 (18.37)
BMK	371.2	388.6 (27.24)
Exp.	**	305.4

* erreur absolue de la longueur d'onde d'absorption.

** Pas de données disponibles

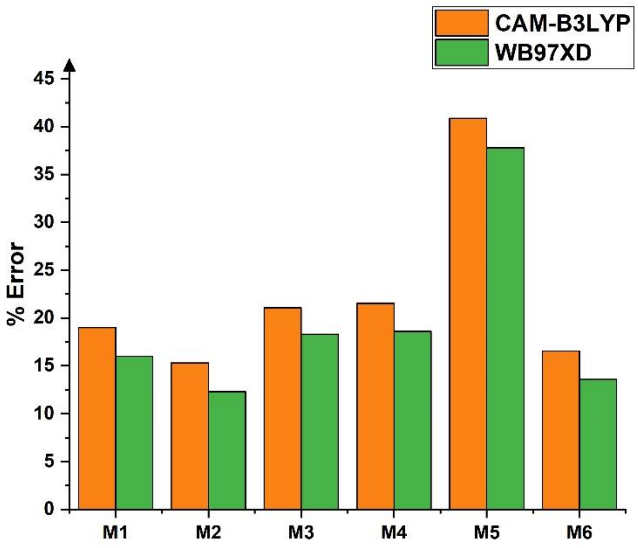


Figure III.5 : Erreur absolue de l'absorption maximale calculée avec les fonctionnelles CAM-B3LYP et WB97XD.

D'après la figure III.5, nous constatons que la molécule M6 a le plus petit taux d'erreur (16.56%) lorsque nous avons appliqué la fonctionnelle CAM-B3LYP et que les molécules M2 et M6 ont les plus petits pourcentages d'erreur (12.3% et 13.6% respectivement) lorsque nous avons utilisé la fonctionnelle WB97XD. Les spectres d'absorption obtenus de tous les composés calculés avec TD-DFT/CAM-B3LYP 6-31G (d, p) en présence du solvant THF (Tétrahydrofurane) sont présentés sur la figure III.6, et ceux calculés avec TD-DFT/WB97XD 6-31G (d, p) en présence du solvant THF sont présentés sur la figure III.7.

D'après les figures III.6 et III.7, on remarque que toutes les longueurs d'onde d'absorption maximales des composés étudiés, calculées soit avec CAM-B3LYP ou WB97XD en présence de THF, sont proches de 400 nm, ce qui indique qu'ils absorbent tous dans l'UV-visible.

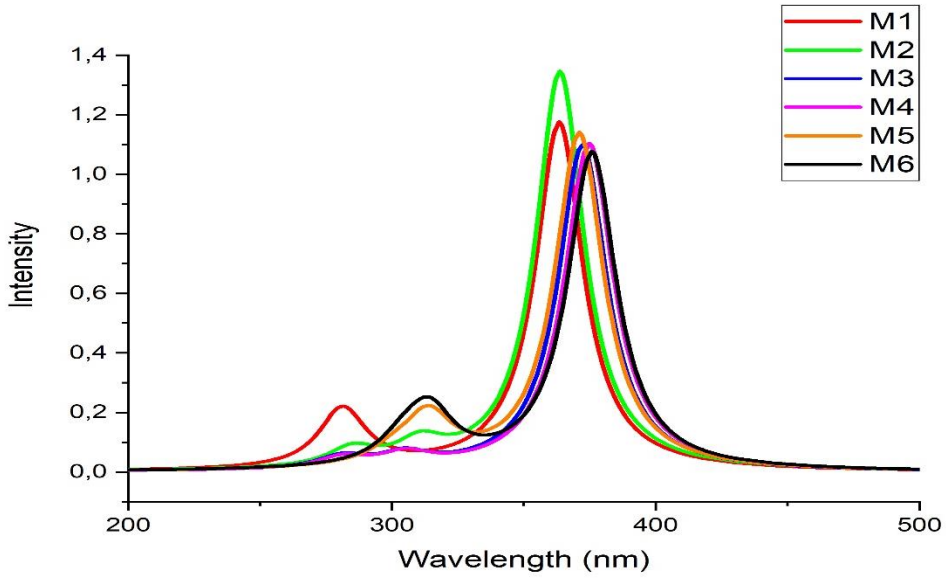


Figure III.6 : Spectres d'absorption simulés à partir des transitions calculées avec TD-DFT/CAM-B3LYP 6-31G (d, p) dans le solvant THF.

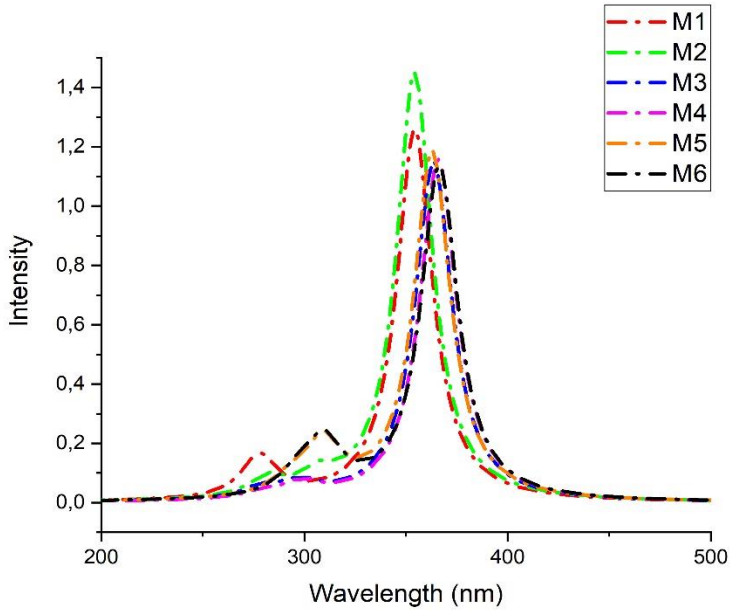


Figure III.7 : Spectres d'absorption simulés à partir des transitions calculées avec TD-DFT/WB97XD 6-31G (d, p) dans le solvant THF.

2.3.5 Conclusion

Dans ce travail, en utilisant des méthodes de chimie quantique telles que la DFT et la TD-DFT, nous avons étudié l'effet de différentes substitutions sur les propriétés électroniques et optiques de six composés à base de triphénylamine. Les calculs ont été effectués en utilisant la fonctionnelle hybride d'échange et de corrélation B3LYP et la base 6-31G(d,p). Ce modèle nous a permis de déterminer les structures optimisées et les propriétés électroniques et optiques (E_{HOMO}, E_{LUMO}, Egap, λ_{abs}, Voc, ...) des composés étudiés. Nous avons également simulé le spectre UV-visible en utilisant le TD-DFT avec différentes fonctionnelles en introduisant l'effet de solvant (THF). De cette étude, il ressort les conclusions suivantes qui sont prises en compte : Les structures optimisées des six composés ont des conformations coplanaires, ce qui conduit à un bon transfert d'électrons du donneur vers l'accepteur PCBM ; La différence d'énergie des orbitales HOMO et LUMO des composés étudiés est de l'ordre de 3 eV, ce qui montre qu'ils peuvent jouer le rôle de groupes donneurs dans les cellules solaires organiques de type BHJ ; Les valeurs calculées par rapport au groupe accepteur PCBM de la tension en circuit ouvert (Voc) des molécules étudiées sont de l'ordre de 1.01 à 1.09 eV ; ces valeurs sont suffisantes pour une injection d'électrons efficace ; Les longueurs d'onde d'absorption maximales des composés étudiés, calculées au niveau TD-DFT en présence de THF, avoisinent les 400 nm, ce qui montre qu'ils absorbent tous dans l'UV, en bon accord avec les résultats expérimentaux. Enfin, nos résultats suggèrent que la molécule M6 pourrait être utilisée comme donneur d'électrons dans les cellules photovoltaïques qui présentent une absorption à basse énergie.

3. SERIE B : Etude DFT et TD-DFT des nouveaux colorants organiques à base de triphénylamine pour les cellules solaires sensibilisées à colorants

3.1 Introduction

Ces dernières années, le développement des ressources énergétiques renouvelables est devenu le premier intérêt du monde, en particulier l'énergie solaire comme alternative aux combustibles fossiles [33]. Depuis 1991, la photo-conversion de l'énergie solaire en courant électrique à l'aide des cellules solaires sensibilisées à des colorants (DSSC) a été rapportée pour la première fois par O'Regan et Grätzel et a suscité une attention considérable dans la recherche scientifique [34]. Les DSSC ont atteint un rendement de conversion d'énergie (PCE) remarquable de plus de 14% [35]. Les principaux avantages des sensibilisateurs organiques sont leur faible coût, leur synthèse et leur fabrication facile, leur flexibilité, leur coefficient d'extinction molaire élevé, leur absorption facile et leurs propriétés électrochimiques grâce à une conception moléculaire adaptée [36]. Ces cellules solaires fonctionnent grâce à l'utilisation d'un colorant qui est ancré à la surface d'un semi-conducteur de dioxyde de titane (TiO_2). Le colorant, également appelé métal libre, absorbe les photons, puis les électrons photoexcités sont injectés dans le semi-conducteur TiO_2, qui peut passer par un circuit externe. Ces électrons sont récupérés à la contre-électrode par un médiateur redox et restitués au colorant oxydé pour régénérer le photosensibilisateur à l'état de masse. En outre, les colorants organiques à base de métaux libres ont récemment suscité un immense intérêt en raison de leur faible coût, de leur synthèse simple, de leur purification et de leur respect de l'environnement [37].

La majorité de ces colorants métalliques libres ont une structure donneur-π-accepteur (D-π-A), où le groupement donneur est généralement une unité riche en électrons comme l'indoline [38], la triphénylamine [39], la phénothiazine [40], la thiénopyrazine [41], et le groupement accepteur qui est connecté au groupement donneur par un pont π-conjugué [42,19,20]. Les colorants à base de triphénylamine sont largement utilisés dans les DSSC en raison de leurs très bonnes propriétés de transport des trous et de leurs rendements de conversion élevés [43]. L'unité triphénylamine a été introduite pour la première fois par Yanagida et ses collègues comme donneur d'électrons dans les colorants organiques et a atteint des rendements globaux de 3.3 %, 5.3 % [44] respectivement (7.7 % pour le colorant connu sous le nom de N719 [45]).

En 2009, Y. Yue et ses collègues [15] ont synthétisé une nouvelle série de colorants organiques contenant de la triphénylamine comme groupe donneur. En effet, lors de recherches récentes, l'utilisation de l'acide benzoïque comme groupe d'ancrage est devenue plus intéressante en raison de ses meilleures performances, car il peut exercer un décalage vers le rouge du spectre d'absorption en raison de l'extension du système électronique π [46,47]. Dans ce contexte, nous avons conçu une gamme de colorants en introduisant l'acide benzoïque comme groupe accepteur et en appliquant certaines substitutions sur les groupements donneurs et accepteurs pour étudier leurs effets sur les propriétés optiques et photovoltaïques. Les structures des colorants sont illustrées à la figure III.8 (a).

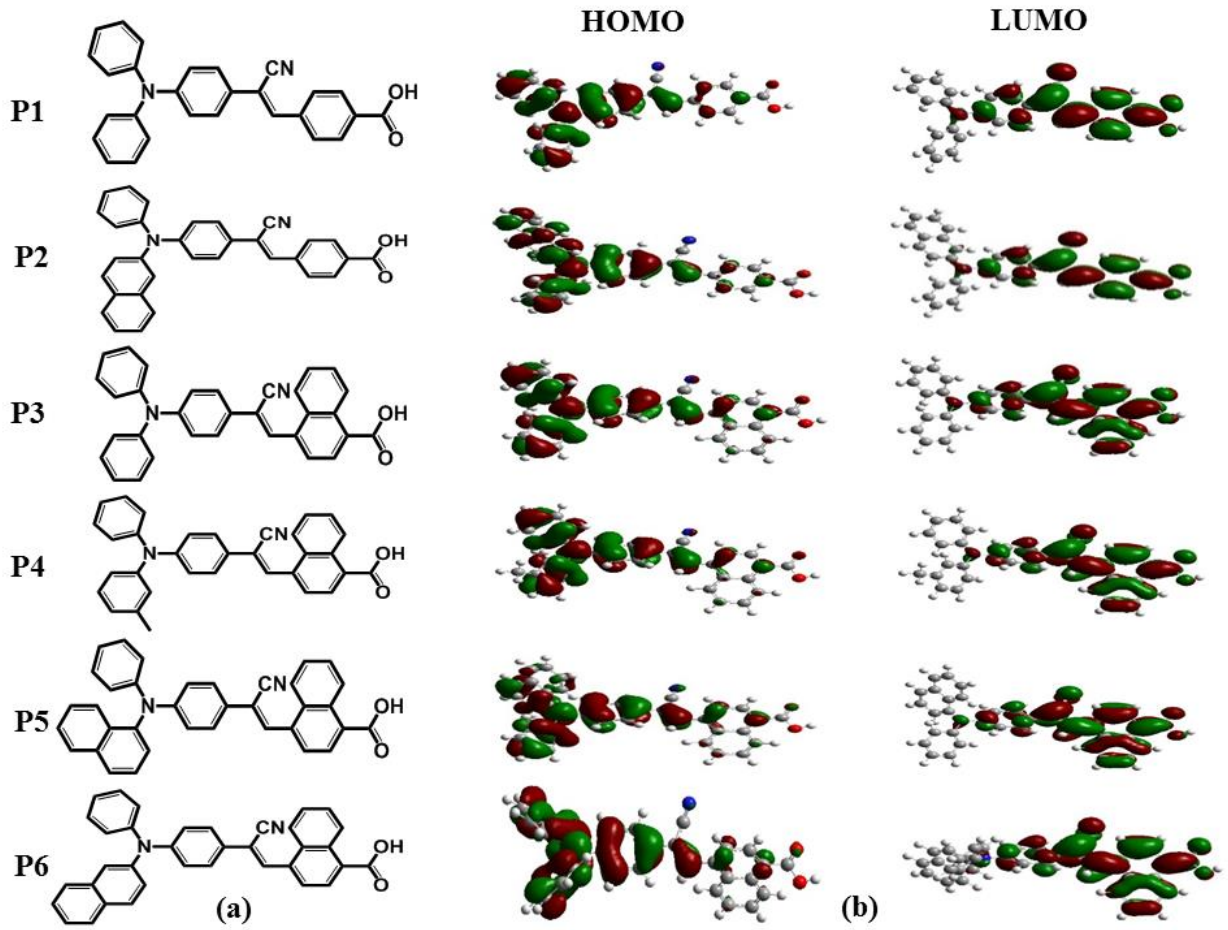


Figure III.8 : (a) Structures moléculaires des colorants étudiés ; et (b) leurs orbitales HOMO et LUMO frontières optimisées avec la DFT au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

3.2 Méthodologie

Les géométries de l'état fondamental des colorants étudiés étaient entièrement optimisées grâce à la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [48] avec la fonctionnelle de corrélation et d'échange B3LYP [49,50] et la base 6-31G(d,p). Des calculs de fréquence ont été effectués sur chaque structure pour s'assurer qu'il n'y a pas de fréquences imaginaires. Les méthodes DFT standard, en fait, sont incapables de prévoir correctement les bandes d'excitation des transferts de charges en raison de l'analyse incorrecte de l'échange pour un potentiel à longue distance [51]. Par conséquent, WB97XD (fonctionnelle hybride corrigée à longue distance) a été utilisée en raison de son excellente performance pour applications [52], contenant les propriétés électroniques et optiques [53]. En outre, la fonctionnelle de Coulomb possédant une atténuation à longue distance (CAM-B3LYP) [54] a démontré sa capacité à prédire l'excitation et les spectres d'absorption des molécules D-π-A [55].

Pour tenir compte de l'effet de solvant sur les composés sélectionnés, nous avons choisi le modèle du continuum polarisable avec le formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM) [56,57] en utilisant le tétrahydrofuranne (THF) comme solvant dans le calcul des spectres d'absorption. Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du code Gaussian 09 [23].

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Géométrie de l'état fondamental

Pour étudier l'effet du groupement donneur et accepteur sur la molécule précisément, nous avons comparé le colorant non substitué (P1) avec ceux substitués (P2-P6) [42,15]. Les structures des molécules étudiées sont présentées sur la figure III.8. Les structures optimisées de tous les colorants étudiés obtenus au niveau B3LYP/6-31G(d,p) sont représentées sur la figure III.9. Les longueurs de liaison et les angles dièdres de tous les colorants sont regroupées dans le tableau III.5. Nous définissons L_1 et Φ_1, respectivement, comme la longueur de liaison et l'angle dièdre entre le donneur et l'espaceur, L_2 et Φ_2 comme la longueur de liaison et l'angle dièdre entre l'espaceur et l'accepteur, respectivement (schéma III.2).

Les résultats des structures optimisées de tous les colorants montrent qu'ils ont une conformation similaire. L'augmentation de la valeur de Φ_2 de P1-P6 est due à l'encombrement stérique provoqué par le groupe biphényle dans l'accepteur, alors que Φ_1 garde presque la même valeur car l'espaceur

de tous les colorants est lié au même groupement donneur (triphénylamine). Les valeurs des longueurs de liaison de six molécules optimisées sont les mêmes que ce soit la valeur de L_1 (1.46 Å) ou de L_2 (1.48 Å) montrent clairement que ces liaisons ont caractère de double liaison (C=C) qui favorise le transfert de charges intramoléculaire (TCI). Ces résultats montrent que la connexion entre la partie donneuse (D) et le groupe accepteur (A) via l'espaceur-π est importante pour renforcer le caractère TCI et rendre les spectres d'absorption avec un décalage vers le rouge.



Schéma III.2 : Structure générique de la molécule D-π-A

Tableau III.5 : Paramètres sélectionnés parmi les géométries optimisées des colorants étudiés au niveau B3LYP/6-31G(d,p)

Colorant	L_1 (Å)	L_2 (Å)	Φ_1 (degré)	Φ_2 (degré)
P1	1.48	1.46	-24.88	-6.89
P2	1.48	1.46	-25.97	-8.13
P3	1.48	1.46	-23.93	-36.33
P4	1.48	1.46	-24.20	-36.92
P5	1.48	1.46	-24.36	-37.10
P6	1.48	1.46	-23.99	-36.99

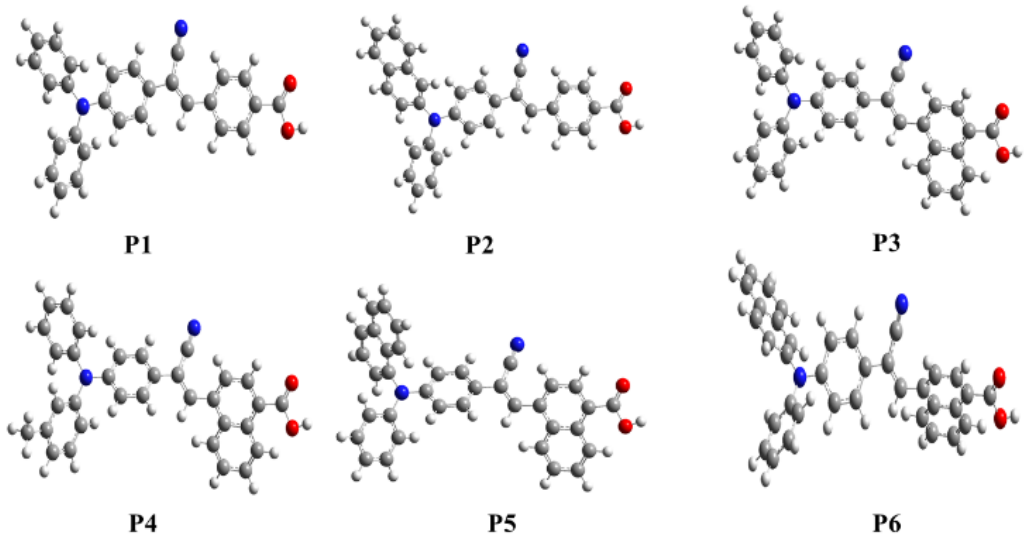


Figure III.9 : Structures optimisées des colorants étudiés obtenues au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

3.3.2 Orbitales moléculaires frontières et énergie de gap

Connaître les niveaux d'énergie de la HOMO et la LUMO est très important pour l'étude des cellules solaires organiques car cela permettra de déterminer si le transfert de charge effectif se fera entre le donneur et l'accepteur ou non. La distribution des orbitales moléculaires frontières (FMOs) des photo-sensibilisateurs a une influence importante sur le caractère de transition de charge du colorant. Les FMOs calculés de tous les colorants en utilisant B3LYP/6-31G(d,p) sont présentés sur la figure III.8. Cette dernière montre que les niveaux d'énergie de la LUMO de ces molécules sont supérieurs à la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 (-4.0 eV) [58], ce qui signifie que les électrons à l'état excité peuvent être injectés dans la bande de conduction de TiO_2 avec succès. Les niveaux d'énergie de la HOMO de tous les colorants sont inférieurs au potentiel couple redox de l'électrolyte I^-/I_3^- (-4.8 eV) [58], ce qui implique une force motrice suffisante de tous les colorants pour régénérer à partir de l'électrolyte redox. Les valeurs des énergies de HOMO/LUMO sont de -5.208/-2.409 eV pour P1, -5.161/-2.415 eV pour P2, -5.194/-2.421 eV pour P3, -5.160/-2.393 eV pour P4, -5.225/-2.374 eV pour P5 et -5.154/-2.424 eV pour P6. Alors que les énergies de gap des colorants sont dans l'ordre de P6 (2.729 eV) < P2 (2.747 eV) < P4 (2.767 eV) < P3 (2.773 eV) < P1 (2.798 eV) < P5 (2.851 eV). Les valeur calculées des énergies de gap des colorants étudiés sont inférieures à 3 eV, ce qui suggère que tous les colorants P1-P6 peuvent injecter des électrons dans la bande de conduction du TiO_2.

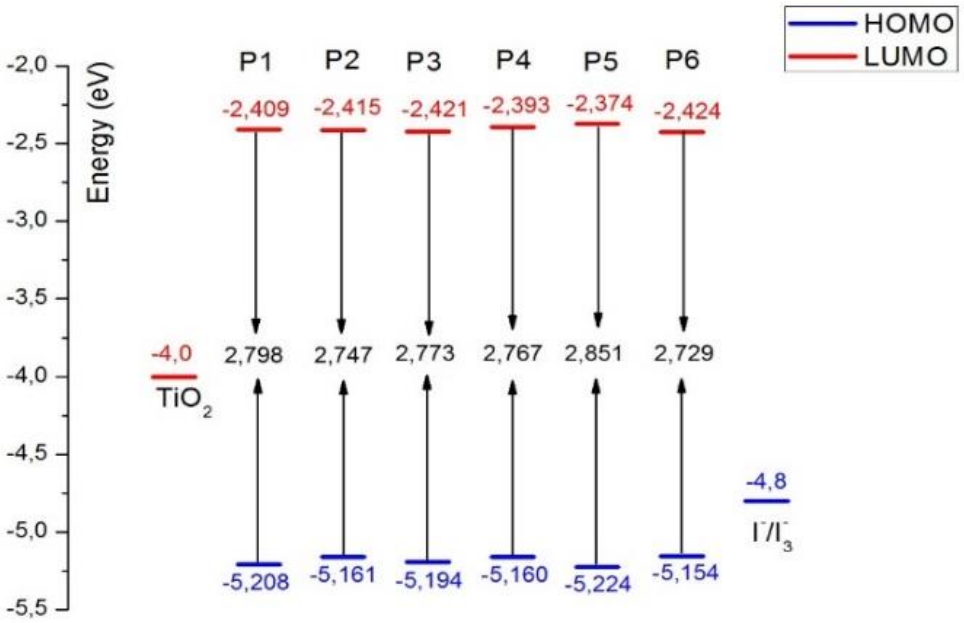


Figure III.10 : Diagramme d'énergie des niveaux HOMO, LUMO des colorants étudiés avec la méthode B3LYP/6-31G(d, p).

La distribution des électrons des HOMO et des LUMO des colorants étudiés est présentée sur la figure III.8. Il est bien clair que la densité des électrons pour la HOMO de ces composés est située au niveau du groupement donneur (triphénylamine) et sur le groupement accepteur (acide benzoïque) pour la LUMO à travers l'espaceur π ce qui indique qu'il y a une délocalisation des électrons pour l'ensemble de la molécule conjuguée. D'autre part, la HOMO présente un caractère anti-liant entre les deux fragments adjacents, tandis que la LUMO de tous les colorants possède un caractère liant entre les fragments adjacents ce qui signifie que les états singulet les plus bas correspondent à la transition électronique typique π- π*.

3.3.3 Spectres d'absorption électronique

Pour une meilleure compréhension des transitions électroniques de nos colorants, les calculs TD-DFT sur l'absorption électronique dans le solvant (THF) ont été réalisés en utilisant les fonctionnelles CAM-B3LYP et WB97XD avec la base 6-31G(d,p). Les valeurs calculées des longueurs d'onde d'absorption (λ_{max}), les énergies d'excitation (E) et les forces d'oscillateurs (*f*) de tous les colorants dans le solvant (THF) sont représentés dans le tableau III.6 et les spectres d'absorption simulés correspondants illustrés sur la figure III.11. Le spectre montre un profil

similaire pour tous les colorants, que ce soit pour ceux calculés avec la fonctionnelle CAM-B3LYP ou WB97XD. Les spectres présentent une bande principale intense à de grandes longueurs d'onde, de 389 à 398 nm pour ceux calculés par CAM-B3LYP et de 375 à 384 nm pour ceux réalisés avec WB97XD. Comme nous le savons, la portée du visible ou bien la lumière s'étend de 380 à 780 nm. Ainsi, nous pouvons supposer que tous les colorants absorbent dans le visible et soient attribués aux transitions des TCI. D'après le tableau III.6, nous pouvons constater que, comme les substitutions entre le groupement donneur et accepteur sont en train de changer, les énergies d'excitation (E) ont été modifiées par ordre décroissant : P1>P2>P5>P6>P3>P4 pour la CAM-B3LYP, et P1>P2>P5>P3>P4>P6 pour la WB97XD, présentant un effet bathochromique lors du passage de P1 à P4. Toutes les valeurs des énergies d'excitation calculées avec WB97XD sont plus élevées que celles obtenues avec CAM-B3LYP. D'autre part, on remarque que l'absorption électronique correspondant à la transition du HOMO vers la LUMO qui est une transition typique π-π^*. En outre, le colorant P4 présente une valeur supérieure de λ_{max}, ce qui est bénéfique pour augmenter encore la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique des cellules solaires correspondantes.

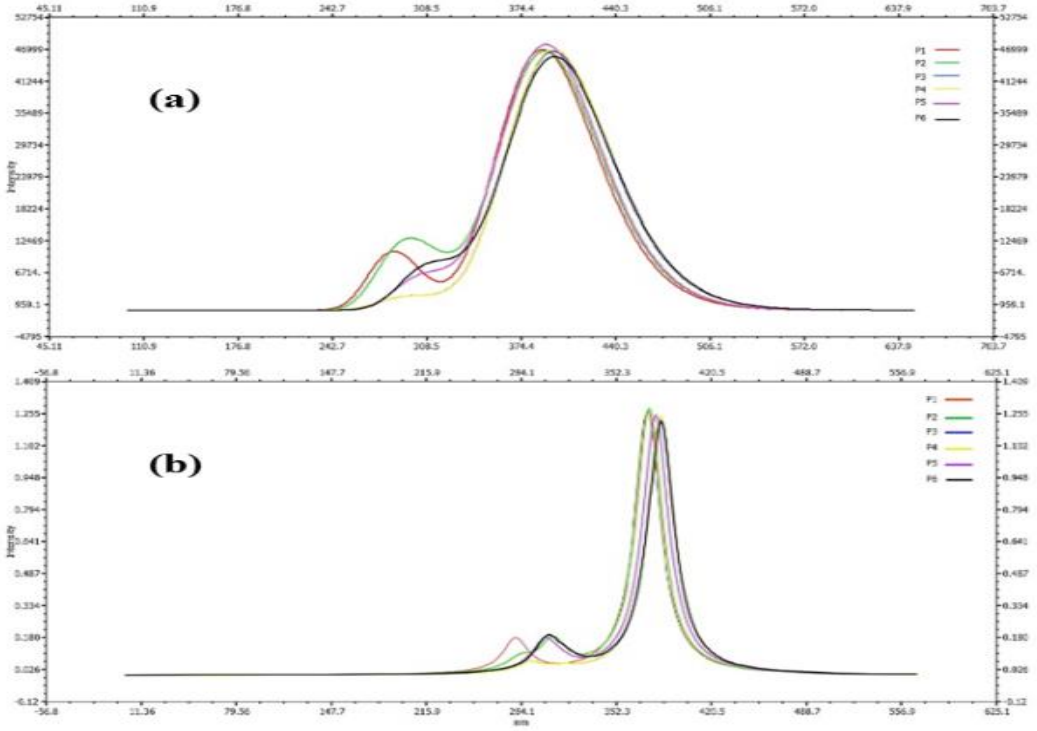


Figure III.11 : Les spectres d'absorption UV-Visible calculés dans le solvant THF de tous les colorants par : (a) TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p), (b) TD-WB97XD/6-31G(d,p).

Tableau III.6 : Les longueurs d'absorption (λ_{max}), les énergies d'excitation (E), les forces d'oscillateurs (*f*) et la composition principale pour tous les colorants calculées au niveaux TD-CAM-B3LYP et TD-WB97XD dans le solvant THF.

Colorant	CAM-B3LYP				WB97XD			
	λ_{max} (nm)	E (eV)	*f*	Composition	λ_{max} (nm)	E (eV)	*f*	Composition
P1	389	3.184	1.162	HOMO -> LUMO	375	3.307	1.271	HOMO -> LUMO
P2	391	3.166	1.153	HOMO -> LUMO	376	3.296	1.277	HOMO -> LUMO
P3	397	3.121	1.152	HOMO -> LUMO	384	3.225	1.231	HOMO -> LUMO
P4	398	3.119	1.161	HOMO -> LUMO	384	3.225	1.244	HOMO -> LUMO
P5	391	3.163	1.183	HOMO -> LUMO	380	3.257	1.249	HOMO -> LUMO
P6	394	3.144	1.053	HOMO -> LUMO	384	3.224	1.219	HOMO -> LUMO

On peut supposer qu'en comparant toutes les valeurs des différents paramètres obtenus avec les deux fonctionnelles que la CAMB3LYP a donné des résultats meilleurs et raisonnables et qu'elle est très performante pour prédire les énergies d'excitation et les forces des oscillateurs. Dans ce contexte, nous procédons à tous les calculs en utilisant cette fonctionnelle au lieu de WB97XD.

3.3.4 Propriétés photovoltaïques

Comme nous le savons, le rendement de conversion de l'énergie (PCE) est communément utilisé pour comparer les performances de diverses cellules solaires, et peut être déterminé par certains paramètres importants tels que la densité de courant de court-circuit (Jsc), le circuit ouvert (Voc), le facteur de forme (FF) et la puissance de la lumière incidente (Pinc). Le rendement de conversion de l'énergie (PCE) peut être exprimé comme suit [59] :

$$PCE = \frac{J_{sc}V_{oc}FF}{P_{inc}} \qquad \text{(Eq. III.1)}$$

Le PCE est principalement déterminé par le Voc et le Jsc, où la tension maximale en circuit ouvert (Voc) du DSSC est déterminée par la différence entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur. Les valeurs théoriques du Voc (en eV) du DSSC ont été calculées à partir de la relation analytique suivante [60] :

$$V_{oc} = E_{LUMO} - E_{CB} \qquad \text{(Eq. III.3)}$$

où E_{LUMO} est l'énergie de LUMO du colorant et E_{CB} est la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 (-4.0 eV). Les valeurs théoriques de la tension à circuit ouvert Voc des colorants étudiés vont de 1.576 à 1.626 eV (tableau III.7). Ces valeurs obtenues sont suffisantes pour une injection efficace de l'électron dans la LUMO de TiO_2.

Tableau III.7 : HOMOs, LUMOs et énergies de Voc (en eV) simulées de tous les colorants.

Composé	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Voc
P1	-5.208	-2.410	1.590
P2	-5.161	-2.415	1.585
P3	-5.194	-2.421	1.579
P4	-5.160	-2.393	1.607
P5	-5.225	-2.374	1.626
P6	-5.154	-2.424	1.576
TiO_2		-4.00	

D'autre part, le Jsc peut être déterminé par l'équation suivante [61] :

$$J_{sc} = \int LHE(\lambda)\Phi_{inj}\eta_{coll}d\lambda \qquad \text{(Eq. III.4)}$$

où LHE (λ) représente l'efficacité de la collecte de la lumière à une longueur d'onde donnée, η_{coll} est l'efficacité de la collecte de charges et Φ_{inj} est l'efficacité d'injection d'électrons. Pour les DSSC avec différents sensibilisateurs, la η_{coll} est considérée comme une constante, parce que la solution I^-/I_3^- est généralement utilisée comme électrolyte [62]. La Jsc est estimée par le courant maximum circulant dans l'appareil sous éclairage lorsque aucune tension n'est exercée et afin d'améliorer encore la Jsc de la DSSC, des calculs théoriques des paramètres clés contrôlant la densité de courant de court-circuit (Jsc) ont été réalisés dans ce travail.

3.3.4.1 Force motrice d'injection ΔG^{inject}

La force motrice d'injection (ΔG^{inject}) est un paramètre très important pour mieux étudier le les propriétés électrochimiques du colorant à l'état excité. Il est lié à l'efficacité d'injection d'électrons

injectés de l'état excité au semi-conducteur qui pourrait influencer la densité de courant de court-circuit Jsc. ΔG^{inject} peut être exprimée par [63] :

$$\Delta G^{inject} = E^{dye*} - E_{CB} \quad \text{(Eq. III.5)}$$

où E^{dye*} est le potentiel d'oxydation du colorant dans le et E_{CB} est la bande de conduction du TiO_2 (-4.0 eV). Dans ce travail, nous avons utilisé E_{CB} = - 4.00 eV (en fonction du vide) pour TiO_2 qui est obtenu expérimentalement et largement utilisé dans certains travaux [62,64]. De même, l'E^{dye*} peut être estimé [66] par :

$$E^{dye*} = E^{dye} - E_{00} \quad \text{(Eq. III.6)}$$

où E^{dye} est le potentiel d'oxydation du colorant à l'état naturel et E_{00} est l'énergie d'absorption la plus faible associée à la valeur maximale de l'énergie d'absorption. D'après le tableau III.8, on constate que les valeurs de ΔG^{inject} des colorants sont négatives, ce qui indique que la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 est située sous l'état excité du colorant, favorisant ainsi l'injection d'électrons et ce qui implique que son processus est spontané. La ΔG^{inject} augmente de l'ordre de P2(-2.005 eV) < P6(-1.990 eV) < P1(-1.976 eV) < P4(-1.959 eV) < P5(-1.938 eV) < P3 (-1.927 eV). Par conséquent, l'ordre de la force motrice des colorants est P2 > P6 > P1 > P4 > P5 > P3.

3.3.4.2 Efficacité de la collecte de la lumière

En se basant sur l'équation (Eq. III.4), et afin d'obtenir une Jsc élevée, l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) des colorants doit être aussi grande que possible. La LHE peut être calculée de la manière suivante [65] :

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad \text{(Eq. III.7)}$$

où f est la force d'oscillation du colorant associé à la longueur d'onde λ_{max}. Comme on l'a fait remarquer, lorsque la plus grande force d'oscillation est obtenue, nous aurons une meilleure efficacité de collecte de la lumière.

Les valeurs de la force d'oscillation obtenues avec la méthode TD-CAM-B3LYP/6-31G(d,p) pour tous les colorants ont changé légèrement, tout comme les valeurs de la LHE qui sont dans l'ordre de (0.911-0.934) indiquant que tous les photosensibilisateurs donnent un photocourant similaire.

Tableau III.8 : Estimation des paramètres électrochimiques pour tous les colorants.

Colorant	E^{dye}	E^{dye*}	ΔG^{inject}	f	LHE
P1	5.208	2.024	-1.976	1.162	0.931
P2	5.161	1.995	-2.005	1.153	0.930
P3	5.194	2.073	-1.927	1.152	0.930
P4	5.160	2.041	-1.959	1.161	0.931
P5	5.225	2.062	-1.938	1.183	0.934
P6	5.154	2.010	-1.990	1.053	0.911

3.3.5 Spectres d'émission électroniques

La méthode TD-DFT/CAM-B3LYP a été utilisée pour simuler les spectres d'émission de tous les colorants et les premiers états d'excitation singulet sont résumés dans Tableau III.9. Cependant, les calculs pour P2 et P5 n'ont pas abouti. D'après les résultats obtenus, il est clair que les colorants présentent une forte luminescence dans la région de 504-567 nm. Dans les spectres d'émission, comme dans les spectres d'absorption, les pics de fluorescence S1→ S0 ont la plus grande force d'oscillation dans tous les colorants et proviennent d'une transition électronique π*→ π. En outre, lors du passage de P1 à P6, nous remarquons une émission décalée vers le rouge de la photoluminescence (PL) qui est en bon accord avec les résultats obtenus de l'absorption.

Une analyse théorique des colorants a été utilisée pour calculer le déplacement de Stokes qui est défini comme la différence entre les positions des bandes d'absorption et d'émission maximales. On constate que des valeurs relativement élevées sont obtenus à partir des colorants P1(115.94 nm), P3(170.03 nm), P4(169.21 nm), P6(150.87 nm). Ces valeurs obtenues indiquent que les colorants qui ont un faible déplacement de Stokes montrent une réorganisation conformationnelle minimale entre l'état fondamental et l'état excité.

Les durées de vie radiative (en ns) ont été calculées pour l'émission spontanée en utilisant la transition d'Einstein selon la formule [66] :

$$\tau = \frac{c^3}{2(E_{Flu})^2 f} \qquad \text{(Eq. III.8)}$$

où *c* est la vitesse de la lumière, E_{Flu} représente l'énergie d'excitation et *f* est la force de l'oscillateur. Les valeurs de la durée de vie radiative obtenues pour tous les colorants sont résumées dans le tableau III.9. Comme nous le savons, une courte durée de vie radiative entraîne une grande efficacité d'émission de lumière, alors que les longues durées de vie radiative facilitent le transfert d'électron et d'énergie. Les durées de vie radiative des colorants étudiés varient de 2.39 jusqu'à 2.52 ns et augmentent dans l'ordre suivant : P5<P1<P2=P6<P4<P3. Ce résultat est suffisant pour obtenir une meilleure efficacité d'émission de la lumière.

Tableau III.9 : Données des spectres d'émission obtenues par la méthode TD-DFT pour les colorants optimisés a niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p) dans le solvant THF.

Colorant	Etat excité	Composition	λ_{max} emis (nm)	E (eV)	*f*	Durée de vie radiative (ns)	Déplacement de Stokes
P1	S1 → S0	LUMO HOMO	504.94	3.184	1.162	2.40	115.94
P2	S1 → S0	LUMO HOMO	-----	3.166	1.153	2.45	-----
P3	S1 → S0	LUMO HOMO	567.03	3.121	1.152	2.52	170.03
P4	S1 → S0	LUMO HOMO	567.21	3.119	1.161	2.51	169.21
P5	S1 → S0	LUMO HOMO	-----	3.163	1.183	2.39	-----
P6	S1 → S0	LUMO HOMO	544.87	3.144	1.169	2.45	150.87

3.4 Conclusion

Dans ce travail, l'étude quantique en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), des géométries et des propriétés électroniques de divers colorants (D-π-A) à base de triphénylamine a été réalisée afin de présenter l'effet de la structure moléculaire sur les propriétés optoélectroniques de ces matériaux. La modification des structures chimiques peut moduler et améliorer les propriétés électroniques et optiques des colorants étudiés, en particulier celles qui concernent la densité de courant a court-circuit (Jsc) et la tension maximale en circuit ouvert (Voc) de la cellule. Les longueurs d'onde d'absorption de ces colorants sont dans la gamme de 389 nm à 398 nm pour le TD-CAM-B3LYP, et 375 nm-384 nm pour WB97XD, qui indique également que ces matériaux sont appropriés pour une collecte efficace de la lumière.

On peut remarquer que :

- Les résultats des structures optimisées pour tous les colorants montrent qu'ils ont des conformations coplanaires similaires. Ceci devrait améliorer le transfert d'électrons du donneur vers l'accepteur en passant par l'unité d'espacement.

- Les énergies calculées des orbitales frontières HOMO et LUMO et les gaps énergétiques ont montré que les gaps énergétiques des molécules étudiées diffèrent légèrement d'environ 2.7 eV selon les différentes structures, et le Voc varie entre 1.57 et 1.62 eV dans l'ordre décroissant P5 > P4 > P1 > P2 > P3 > P6.

- Cette classe de colorants triphénylamines sélectionnés montre des propriétés photophysiques adéquates suggérant que ces colorants pourraient être utilisés comme des candidats potentiels pour des applications en DSSC.

4. Conclusion du chapitre III

Cette étude est une analyse théorique des propriétés géométriques, optiques, et électroniques de deux séries dérivées de triphénylamine contenant α,β-diacrylonitrile de type D-π-D et D-π-A afin de prévoir des composés avec des propriétés photophysiques intéressantes suggérant qu'ils pourraient être utilisées comme candidats potentiels pour des applications en BHJ ou DSSC.

Des calculs théoriques de structures optimisées ont été réalisés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP combinés avec la base 6-31G(d, p).

Les propriétés optiques ont été simulées en utilisant la DFT dépendante du temps (TD-DFT) avec les deux fonctionnelles CAM-B3LYP et WB97XD combinés avec la base 6-31G(d, p) après avoir obtenu des résultats en bonne concordance avec la valeur expérimentale 305.4 nm de la longueur d’onde de la molécule M1.

Les longueurs d'onde d'absorption maximales des composés étudiés, calculées au niveau TD-DFT en présence de THF, approchent les 400 nm, ce qui montre qu'ils absorbent tous dans l'UV, en bon accord avec les résultats expérimentaux

Nos résultats prouvent que ce procédé de calculs théoriques peut être utilisé pour prévoir les propriétés optoélectroniques d'autres composés organiques, et concevoir plus loin des futurs matériaux appropriés pour une collecte efficace de la lumière pour l’application aux cellules solaires à base de molécules organiques.

5. Références

[1] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Chem. Rev. 110 (2010) 6595.
[2] Y. Ooyama, Y. Harima, ChemPhysChem 13 (2012) 4032.
[3] P. Gautam, R. Misra, E.N. Koukaras, A. Sharma, G.D. Sharma, Org. Electron. 27 (2015) 72.
[4] C.V. Kumar, L. Cabau, E.N. Koukaras, G.D. Sharma, E. Palomares, Org. Electron. 26, 36 (2015)
[5] M. Liang, W. Xu, F.S. Cai, P.Q. Chen, B. Peng, J. Chen, et al. J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 4465–72.
[6] H.N. Tian, X.C. Yang, R.K. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun. J. Phys. Chem. C 112 (2008) 11023–33.
[7] Z.J. Ning, Q. Zhang, W.J. Wu, H.C. Pei, B. Liu, H. Tian, J. Org. Chem. 73 (2008) 3791–7.
[8] R.H. Zheng, M. Häussler, H.C. Dong, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang. Macromolecules, 39 (2006) 7973–84.
[9] J.L. Hua, B. Li, F.S. Meng, F. Ding, S.X. Qian, H. Tian. Polymer, 45 (2004) 7143–9.
[10] Y. Shirota, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1–25.
[11] Y. Shirota, J. Mater. Chem. 15 (2005) 75–93.
[12] M. Thelakkat, Macromol. Mater. Eng. 287 (2002) 442–61.
[13] F. Fringuelli, G. Pani, O. Piermatti, F. Pizzo, Tetrahedron, 50 (1994) 11499–508.
[14] B.A. D'Sa, P. Kisanga, J.G. Verkade, J. Org. Chem. 63 (1998) 3961–7.
[15] Y. Yue, J. kang, M. Yu, Dyes Pigm. 83 (2009) 72-80.
[16] H.C. Yeh, S.J. Yeh, C.T. Chen. Chem. Commun. (2003) 2632–3.
[17] P.H. Huang, J.Y. Shen, S.C. Pu, Y.S. Wen, J.T. Lin, P.T. Chou, et al. J. Mater. Chem. 16 (2006) 850–7.
[18] M. Bourass, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, F. Jhilal, M. Bouachrine. New J. Chem. 41 (2017) 13336-13346.
[19] A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, 132 (2014) 232–238.
[20] A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Hamidi, M. Bouachrine, Res Chem Intermed 39 (2013) 2679–2695.
[21] K. Do, C. Kim, K. Song, S. J. Yun, J. K. Lee, J. Ko, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 115 (2013) 52–57.
[22] S.A. Gevorgyan, A.J. Medford, E. Bundgaard, S.B. Sapkota, H. Schleiermacher, B. Zimmermann, U. Würfel, A. Chafiq, M. Lira-Cantu, T. Swonke, M. Wagner, Matériaux en Energie Solaire et cellules solaires, 95 (2011) 1398-1416.
[23] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S.

Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

[24] M. Hachi, S. El Khattabi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, J. Mater. Environ. Sci. 9 (2018) 1200.

[25] R. El Mouhi, S. El Khattabi, M.Hachi, A. Fitri, A. T, Benjelloun, M. Benzakour· M. Mcharfi, M. Bouachrine, Res. Chem. Intermed. 3 (2018) 45.

[26] S. ElKhattabi, M. Hachi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Mol. Model. 25 (2019) 9.

[27] a) M. Casida, D.P. Chong (Ed.), Recent Advances in Density Functional Methods , World Scientific, Singapore 1 (1995) 155; b) M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, J. Chem. Phys., 108 (1998) 4439; c) R.E. Stratmann, G.E. Scuseria, M.J.frisch, J. Chem. Phys., 109 (1998) 8218; d) S. Hirata , M. Head-Gordon Chem. Phys. Lett., 302 (1999) 375.

[28] R.I.I. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView Version 5.0.8, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS (2007).

[29] M. Bourass, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour M. Mcharfi, M. Hamidi. Serein-Spirau, T. Jarrosson, J. P. Lère-Porte, J. M. Sotiropoulos and M. Bouachrine, Der Pharma Chemica, 5(5) (2013) 144-153.

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

[31] F.B. Kooistra, J. Knol, F. Kastenberg, L.M. Popescu,W .J. H. Verhees, J.M. Kroon, J.C. Hummelen, Org. Lett. 9 (2007) 51.

[32] Y.J. He, H.Y. Chem, J.H. Hou, Y.F. Li, J Am.Chem.Soc. 132 (2010) 1377.

[33] MK. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, Sol Energy, 85 (2011) 1172-8.

[34] BO. O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737-40.

[35] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, T. Kyomen, M. Hanaya, Chem. Commun., 51 (2015) 6315.

[36] H. Tian, F. Meng, SS. Sun, NS. Sariciftci, London: CRC; (2005) 313.

[37] R. Srivastava, Comput. Theor. Chem., 1045 (2014) 47.

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

[39] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Péchy, M. Grätzel, Chem. Commun., 41 (2008) 5194.

[40] H. Tian, X. Yang, J. Cong, R. Chen, J. Liu, Y. Hao, A. Hagfeldt, L. Sun, Chem. Commun. 41 (2009) 6288-6290.

[41] A. Slimi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, Journal of Elec. Materi., 48 (2019) 4452.

[42] A. Slimi, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Appl. Sci. Envir. Stud., 2 (2019) 37-47.

[43] Q.U. SanYin, H.J. Li, T. He, Sci. China Chem., 55 (2012) 677–697.

[44] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N.A. Anderson, X. Ai, T.Q. Lian, S. Yanagida, Chem. Mater. 16 (2004) 1806–1812.

[45] M. K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Jirousek, P. Liska, N. Vlachopoulos, V. Shklover, C.-H. Fischer, M. Grätzel, Inorg. Chem., 38 (1999) 6298.

[46] A. Gupta, V. Armel, W. Xiang, A. Bilic, R. A. Evans, Dyes Pigm. 113 (2015) 280–288.

[47] P. Brogdon, L. E. Mcnamara, A. Peddapuram, N. I. Hammer, J. H. Delcamp, Synthetic Metals, 222 (2016) 66–75.

[48] E. Runge, E.K. Gross, Phys. Rev. Lett., 52 (1984) 997.

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

[50] A.D. Becke, J. Chem. Phys., 98 (1993) 5648.

[51] R. Kobayashi, RD. Amos, Chem Phys Lett, 420 (2006) 106– 109.

[52] JD. Chai, M. Head-Gordon, Phys Chem Chem Phys, 10 (2008) 6615–6620.

[53] J-C. Lee, J-D. Chai, S-T. Lin, RSC Adv, 5 (2015) 101370–101376.

[54] T. Yanai, DP. Tew, NC. Handy, Chem Phys Lett, 393 (2004) 51–57.

[55] S. Jungsuttiwong, V. Tarsang, T. Sudvoadsuk, V. Promarak, P. Khongpracha, Namuangruk, Org Electon, 14 (2013) 711–722.

[56] M. Cossi, V. Barone, J Chem Phys, 115 (2001) 4708–4717.

[57] C. Adamo, V. Barone, Chem Phys Lett, 330 (2000) 152–160.

[58] V. Barone, M. Cossi, J. Phys. Chem. A, 102 (1998) 1995.

[59] D. Chattopadhyay, S. Lastella, S. Kim, F. Papadimitrakopoulos, J. Am. Chem. Soc., 124 (2002) 728.

[60] W. Sang–aroon, S. Saekow, V. Amornkitbamrung, J. Photochem. Photobiol. A, 236 (2012) 35.

[61] S.-L. Chen, L.-N. Yang, Z.-S. Li, J. Power Sources, 223 (2013) 86.

[62] J. Zhang, H.-B. Li, S.-L. Sun, Y. Geng, Y. Wu, Z.-M. Su, J. Mater. Chem., 22 (2012) 568.

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

[64] J. Zhang, Y-H. Kan, H-B. Li, Y. Geng, Y. Wu, Z-M. Su, Dye Pigment, 95 (2012) 313-21.

[65] W. Fan, W. Deng, Commun Comput Chem, 1 (2013) 152-70.

[66] V. Lukeš, A. Aquino, H. Lischka, J Phys Chem A, 109 (2005) 10232–10238.

Chapitre IV : Conception de petites molécules à base de triphénylamine donneur-accepteur pour les cellules solaires à hétérojonction

1. Introduction

Ces dernières années, les cellules solaires organiques à hétérojonction (BHJ) ont attiré l'attention de nombreux chercheurs en raison de leurs divers avantages par rapport aux cellules solaires traditionnelles à base de Silicium, tels que le faible coût, la facilité de fabrication, la transparence et la flexibilité [1,2].

En général, les cellules solaires organiques BHJ sont caractérisées par un mélange de matériaux donneurs d'électrons (matériau organique) et de matériaux accepteurs d'électrons tels que l'ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl-C61-butyrique (PCBM) ou ses dérivés, qui sont largement utilisés pour augmenter l'efficacité de la photoconversion [3]. Récemment, pour les cellules solaires organiques, les dispositifs à hétérojonction (BHJ) contenant des molécules conjuguées (donneurs d'électrons) et des fullerènes (accepteurs d'électrons) mélangés ensemble ont atteint les PCE les plus élevés, soit 10 % [4,5].

Dans le but d'améliorer leurs performances, des molécules organiques ayant des architectures donneur-accepteur (D/A) ont été examinées [6,7]. Il est intéressant de noter que divers polymères/oligomères ont été largement étudiés en tant que donneurs d'électrons, tels que le poly(p-phénylène-vinylène) (PPV), les dérivés du polyfluorène (PF) [8-11] et le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) [12-14].

De plus, les petites molécules ou polymères conjugués ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés électroniques uniques, de leur haute efficacité quantique de photoluminescence et de leur stabilité thermique [15-17]. De nombreuses recherches ont récemment été menées sur l'incorporation d'hétérocycles conjugués et leur impact sur les structures électroniques et les propriétés optiques [18, 19].

Il est connu que les niveaux d'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et les niveaux d'énergie de l'orbitale moléculaire la plus bas inoccupée (LUMO) des composés donneurs et accepteurs constituent un facteur important pour les dispositifs photovoltaïques en termes de détermination si le transfert de charge entre le donneur et l'accepteur aura lieu.

Parmi les accepteurs d’électrons, le benzothiadiazole (BT) est bien connu comme l'un des groupements accepteurs les plus couramment utilisés [20]. De plus, une nouvelle série de

composés D/A basés sur le BT et ses dérivés ont été synthétisés et utilisés dans l'électronique organique [21,22].

Il est donc intéressant de noter que le BT et ses dérivés ayant une conjugaison π plus étendue, qui sont utilisés pour produire des polymères D/A de haute performance, seraient l'une des unités les plus prometteuses pour développer les matériaux efficaces pour le photovoltaïque.

D'autre part, des molécules à base de triphénylamine (TPA) ont été mises au point dans de nombreux travaux en raison de leurs avantages, tels que l'efficacité de donations d'électrons et de transport de trous [23,24]. De plus, les approches théoriques peuvent fournir des informations utiles pour la compréhension de la nature des structures électroniques moléculaires et des propriétés optiques des matériaux pour les cellules solaires organiques (CSO) [25-29].

Pour une meilleure compréhension des structures moléculaires et des propriétés optiques des matériaux pour les CSO, les approches théoriques peuvent fournir des informations utiles pour une contribution significative au progrès du développement de la photovoltaïque organique.

En se basant sur les avantages et des caractéristiques mentionnées ci-dessus, nous présentons dans ce travail la conception d'une série de nouveaux composés D/A basés sur le fragment de l'indacénodithiophène triphénylamine (IDTTPA) en tant que donneur, et différents dérivés du benzothiadiazole (BT) comme accepteur pour les applications des cellules solaires organiques à petites molécules (Figure IV.1).

Les énergies HOMO et LUMO (E_{HOMO} et E_{LUMO}), les énergies de gap (E_g), les potentiels d'ionisation (PI), les affinités électroniques (AE), l'énergie de réorganisation (λ), le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et les spectres d'absorption des molécules conçues ont été réalisés par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la DFT dépendante du temps (TD-DFT). En outre, plusieurs propriétés de transfert de charge intramoléculaire (TCI) ont été étudiées, notamment la quantité de charge transférée (q^{CT}), la distance de transfert de charge (D^{CT}) et la variation du moment dipolaire (μ^{CT}). Par ailleurs, le localisateur orbital localisé-π (LOL-π) a également été étudié pour évaluer le caractère π des groupements accepteurs étudiés.

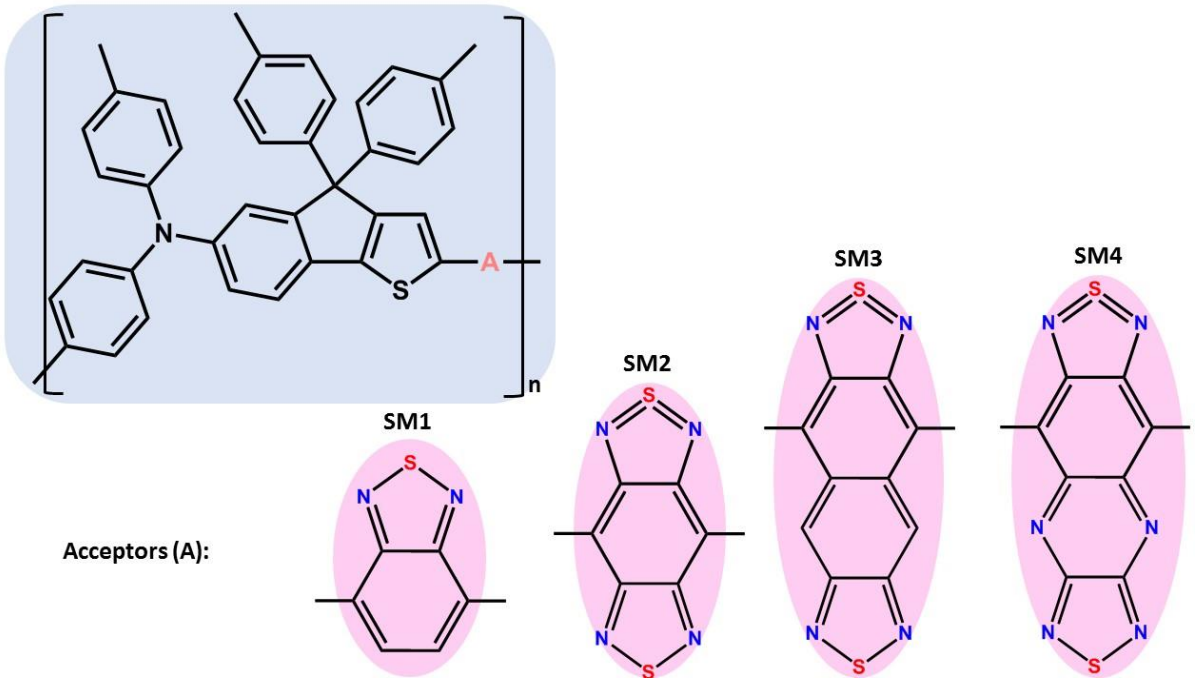


Figure IV.1 : Structures chimiques des unités donneur (D) et accepteur (A) isolées utilisées pour construire les molécules D/A étudiées.

2. Méthodes de calcul

Les géométries neutres, anioniques et cationiques des molécules étudiées ont été optimisées par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La fonctionnelle B3LYP [30] avec la base 6-31G(d, p) s'est avérée appropriée pour l'optimisation de la géométrie des matériaux organiques contenant du soufre [31-33]. En se basant sur la géométrie optimisée des molécules conçues, les spectres d'absorption ont été prédits par la méthode TD-DFT.

Afin de vérifier la précision et la fiabilité des méthodes de calcul utilisées dans cette étude, nous avons choisi un système expérimental D1, étudié par Liu et al [34] que nous avons déjà mentionné dans notre premier travail publié [35] et avons testé plusieurs fonctionnelles. Cependant, dans cette contribution, nous avons sélectionné cinq autres fonctionnelles qui appartiennent à la famille du Minnesota, y compris la fonctionnelle méta-GGA hybride à longue portée, M11 [36], les fonctionnelles hybrides à distance séparée, N12SX [37], MN12SX [37] et HISSbPBE [38], et la fonction hybride globale, SOGGA11X [39]. Il a été démontré que ces fonctionnelles conviennent à l'analyse des propriétés optiques des systèmes similaires [37,40-42].

Le SOGGA11X prédit la λ_{abs} de la molécule D1 proche de la valeur expérimentale. Ainsi, les spectres d'absorption et les états excités de toutes les structures conçues (D/A) ont été calculés au niveau TD-DFT/SOGGA11X/6-31G(d, p). Les différents calculs ont été effectués à l'aide du modèle IEF-PCM (Integral Equation Formalism-Polarized Continuum Model) [43] et du chloroforme en tant que solvant, afin d'obtenir des résultats cohérents à ceux obtenus par l'expérience [34]. Ce modèle de solvant a donné d'excellents résultats dans des travaux similaires [44, 45]. En outre, les propriétés de transfert de charge intramoléculaire ont été évaluées à l'aide du programme Multiwfn [46]. Tous les calculs de chimie quantique mentionnés ci-dessus ont été effectués avec le code Gaussian 09 [47].

3. Résultats et discussion

3.1 Analyse de la structure électronique

Afin d'améliorer le rendement de conversion de l'énergie (PCE) d'une cellule solaire organique, le niveau d'énergie HOMO et la bande interdite du matériau donneur doivent être réduits. En effet, dans cette étude, la molécule donneuse devrait fournir un niveau d'énergie LUMO supérieur d'au moins de 0.3 eV au niveau LUMO du PCBM (matériau accepteur) (-3.10 eV). À cet égard, nous avons conçu quatre petites molécules organiques D/A (SM1, SM2, SM3, SM4) en remplaçant le thiophène et l'acide benzoïque dans la molécule de référence par différents dérivés de benzothiadiazole (BT) comme groupes accepteurs, à savoir BT, BBT, NaBT et QuBT respectivement, comme le montre la figure IV.1. Ainsi, nous avons calculé les niveaux d'énergie HOMO et LUMO en utilisant le niveau théorique DFT-B3LYP/6-31G(d, p).

Le diagramme énergétique des énergies HOMO, LUMO, et l'énergie de gap des molécules étudiées et le PCBM sont présentés sur la figure IV.2. Les énergies de gap calculées sont observées dans l'ordre Eg(SM4) = 1.92 eV<Eg(SM3) = 2.16 eV < Eg(SM2) = 2.31 eV <Eg(SM1) = 3.24 eV. L'énergie de gap étroite de SM4 est liée à la présence de la fraction QuBT en tant que groupement accepteur, qui entraîne une conjugaison croissante dans la molécule entière en raison de sa plus forte capacité d'accepter des électrons. Ces résultats indiquent que l'incorporation de groupements de soufre et d'azote contribue principalement à réduire les énergies de gap. Sur la base de ces résultats, il est clair que le caractère d'acceptation d'électrons plus fort du groupement accepteur rend la molécule à disposer d'une énergie de gap plus petite.

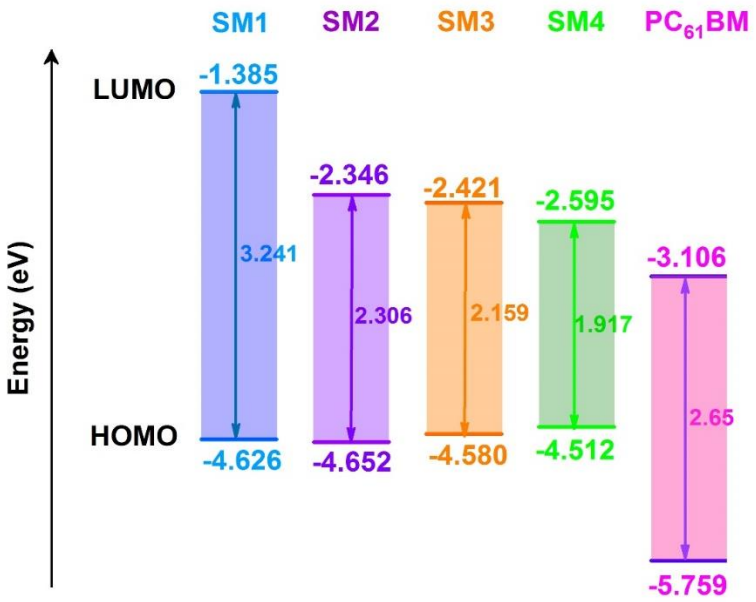


Figure IV.2 : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO des molécules étudiées et $PC_{61}BM$ au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

Comme le montre la figure IV.2, les niveaux HOMO de toutes les molécules sont plus élevés que ceux du PCBM. Ces résultats montrent donc que les groupements accepteurs incorporées ont une grande influence sur la distribution des LUMO et donc sur les énergies de gap HOMO-LUMO.

D'autre part, pour la caractérisation des propriétés électroniques et optiques des composés étudiés, nous représentons également la distribution de leurs orbitales moléculaires frontières (FMO) sur la figure IV.3. Pour toutes les molécules conçues, nous pouvons voir que les distributions des HOMO ont été réparties sur la partie donneuse avec une distribution presque nulle du côté des groupes accepteurs. Au contraire, la densité électronique des LUMO est principalement localisée sur les groupes accepteurs, laissant le groupe donneur presque vide, sauf pour SM1, où les FMO se sont réparties sur le groupement accepteur avec une partie du groupement donneur. Ainsi, ces petites molécules peuvent être considérées comme des molécules donneuses par rapport aux PCBM.

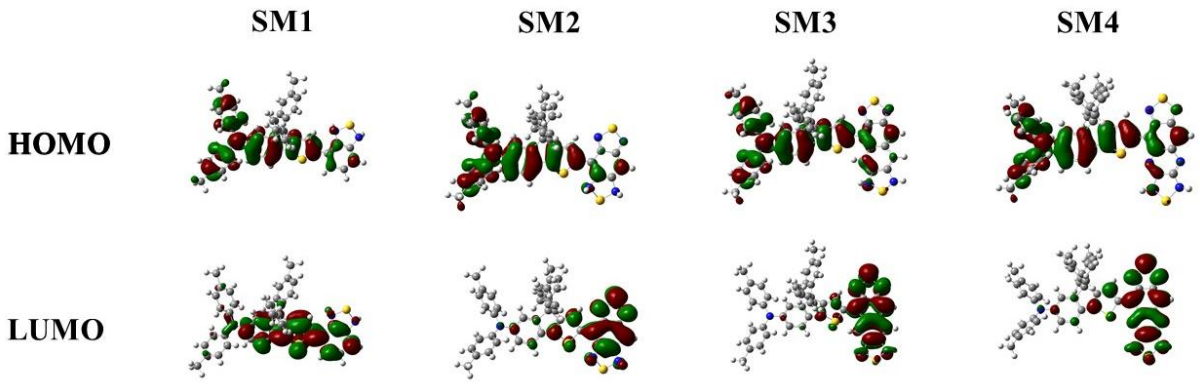


Figure IV.3 : Distribution des orbitales moléculaires frontières pour les molécules conçues pour les molécules SMi (i=1-4) évaluées au niveau DFT/B3LYP/6-31G(d,p).

3.2 Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)

Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) indique les régions réactives lorsque des attaques électrophiles et nucléophiles se produisent sur les molécules étudiées. Le PEM simulé de nos composés au niveau du DFT-B3LYP/6-31G(d,p) est présenté sur la figure IV.4.

Comme on peut le voir, le potentiel électrostatique négatif (couleur rouge) est principalement localisé autour des atomes de soufre et d'azote du groupe BT de la molécule SM1, ce qui indique que cette zone est appropriée aux attaques électrophiles. Alors que la région de potentiel électrostatique positif (bleu) couvre les atomes d'azote du cycle BT dans l'accepteur des molécules SM2, SM3 et SM4, ce qui indique que cette zone est appropriée pour les attaques nucléophiles.

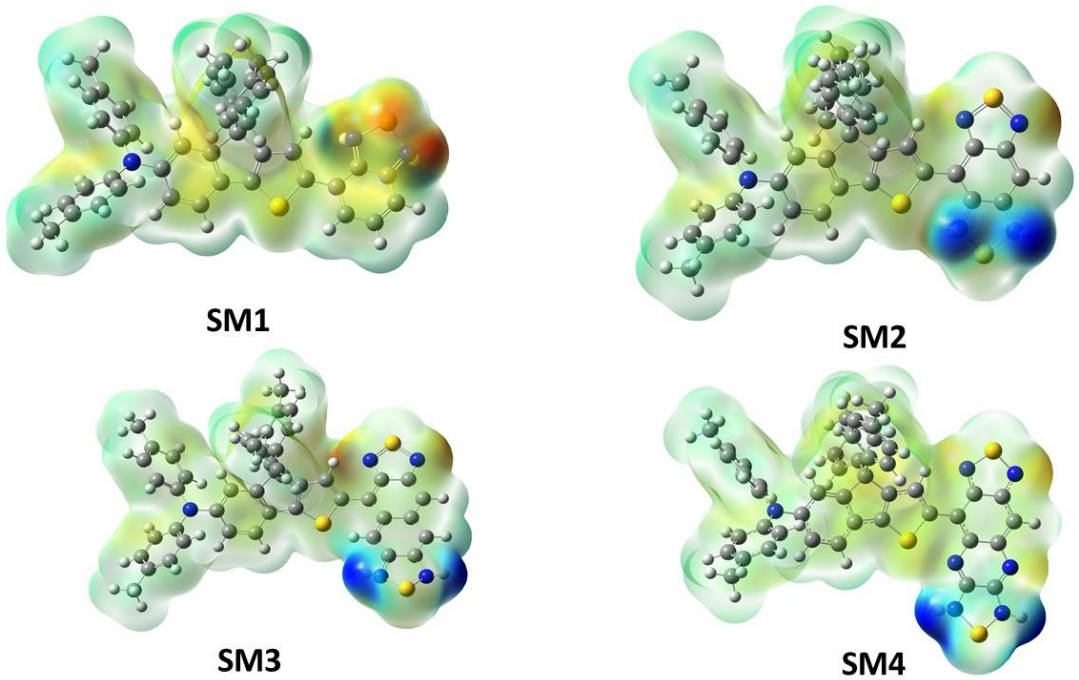


Figure IV.4 : Les PEM simulés des molécules SMi (i=1-4) au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

3.3 Paramètres chimiques quantiques

L'évaluation de la réactivité des espèces chimiques est l'un des principes clés de la chimie théorique. La méthodologie de la mécanique quantique fournit un excellent cadre pour définir un ensemble de concepts chimiques connus. Les paramètres de réactivité chimique tels que la dureté chimique, le potentiel chimique et l'électronégativité sont très importants pour concevoir et acquérir des connaissances sur la réactivité des molécules.

Les paramètres chimiques quantiques obtenus de tous les composés conçus ont été calculés en utilisant leurs valeurs d'énergie HOMO et LUMO et sont énumérés dans le tableau IV.1.

La dureté chimique est l'un des concepts les plus utiles au comportement des systèmes chimiques. Elle peut être calculée à l'aide de l'équation (1).

Dureté chimique : $\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$ (Eq. IV.1)

Pour la dureté chimique, le PCBM a la valeur la plus élevée par rapport aux autres composés, ce qui signifie que tous les composés libèrent facilement des électrons au PCBM.

En ce qui concerne le potentiel chimique, il peut être évalué comme suit :

Potentiel chimique : $\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2$ (Eq. IV.2)

Il est évident que le PCBM a la plus petite valeur de potentiel chimique (-4.432 eV [26]), ce qui indique que le PCBM se comportera comme un accepteur d'électrons et que les autres composés agiront comme un donneur d'électrons car le transfert d'électrons se fera à partir du composé ayant le potentiel chimique le plus élevé vers le plus faible.

D'autre part, l'électronégativité peut être évaluée en utilisant l'opposé du potentiel chimique :

Electronégativité : $\chi = -(E_{HOMO} + E_{LUMO})/2$ (Eq. IV.3)

Enfin, en comparant les valeurs de l'électronégativité, on remarque que le PCBM a la valeur la plus élevée (4.43 eV) indiquant que ce dernier a la capacité d'attirer les électrons de tous les composés étudiés.

Tableau IV.1 : Valeurs énergétiques (en eV) des orbitales HOMO, LUMO, du potentiel chimique (μ), de la dureté chimique (η), de l'électronégativité (χ), de tous les composés du BHJ.

Composé	E_{HOMO}	E_{LUMO}	χ	η	μ
SM1	-4.626	-1.385	3.005	1.621	-3.005
SM2	-4.652	-2.346	3.499	1.153	-3.499
SM3	-4.580	-2.421	3.500	1.079	-3.500
SM4	-4.512	-2.595	3.553	0.958	-3.553
PCBM [26]	-5.759	-3.106	4.432	1.326	-4.432

3.4 Potentiel d'ionisation, affinité électronique et énergie de réorganisation

L'énergie de réorganisation (λ) d'un composé est un facteur important pour un transfert de charge efficace et la conversion photovoltaïque des cellules solaires [48,49]. Généralement, pour un taux de transfert de charge élevé, la molécule étudiée doit posséder une valeur d'énergie de réorganisation plus faible qui peut améliorer le Jsc [50].

L'énergie de réorganisation totale (λ_{total}) est la combinaison des énergies de réorganisation de l'électron (λ_e) et du trou (λ_h) [51], qui peut être exprimée comme suit :

$$\lambda_e = (E_n^- - E_a) + (E_a^0 - E_n) \quad \text{(Eq. IV.4)}$$

$$\lambda_h = (E_n^+ - E_c) + (E_c^0 - E_n) \quad \text{(Eq. IV.5)}$$

$$\lambda_{total} = \lambda_e + \lambda_h \quad \text{(Eq. IV.6)}$$

où E_c, E_a et E_n sont les énergies totales des systèmes cationiques, anioniques et neutres à leur géométrie optimisée respectivement ; E_n^+et E_n^-représentent les énergies des systèmes cationiques et anioniques à leur géométrie neutre optimisée ; E_c^0et E_a^0 représentent les énergies des systèmes neutres à leur géométrie cationique et anionique optimisée.

La figure IV.5 présente les calculs λ_h et λ_e des petites molécules conçues au niveau DFT-B3LYP/6-31G(d, p). En effet, des énergies plus élevées de réorganisation des trous et des électrons peuvent permettre d'obtenir un rendement lumineux plus élevé [52]. En outre, les valeurs de l'énergie de réorganisation des trous (λ_h) de toutes les molécules sont inférieures à celles de λ_e, ce qui indique que la mobilité du porteur de trou est supérieure à celle de l'électron. Les valeurs de λ_h sont de l'ordre de SM4 > SM1 > SM2 > SM3, tandis que celles de λ_e sont de l'ordre de SM4 > SM3 > SM2 > SM1. Ce qui indique que le groupement QuBT peut augmenter à la fois λ_h et λ_e. On peut donc conclure que toutes les petites molécules étudiées, en particulier SM4, peuvent être de bons candidats pour les cellules solaires organiques.

Par ailleurs, il convient de noter que le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE) sont pertinents pour la barrière énergétique pour l'injection de trous et d'électrons. Ces deux paramètres peuvent être calculés à l'aide des équations suivantes :

$$PI = E_0^+ - E_0 \quad \text{(Eq. IV.7)}$$

$$AE = E_0 - E_0^- \quad \text{(Eq. IV.8)}$$

En général, un PI plus faible est bénéfique pour faciliter l'injection de trous, tandis qu'une AE plus élevée favorise l'injection d'électrons. Comme le montre la figure IV.5, les valeurs du PI de toutes les petites molécules conçues sont dans l'ordre suivant : SM1=SM2 > SM3 > SM4, ce qui suggère que tous les groupes d'accepteurs présenteront une meilleure capacité d'injection de trous en raison de la valeur du PI plus faible.

D'autre part, les valeurs de l'AE augmentent dans l'ordre SM1<SM2<SM3<SM4, ce qui indique que le composé SM4 présente une capacité d'injection d'électrons élevée parmi toutes les autres molécules. À partir de ces résultats, nous pouvons supposer que l'introduction de différents

groupements accepteurs du côté de l'unité IDTTPA peut affecter le PI et l'AE des molécules conçues.

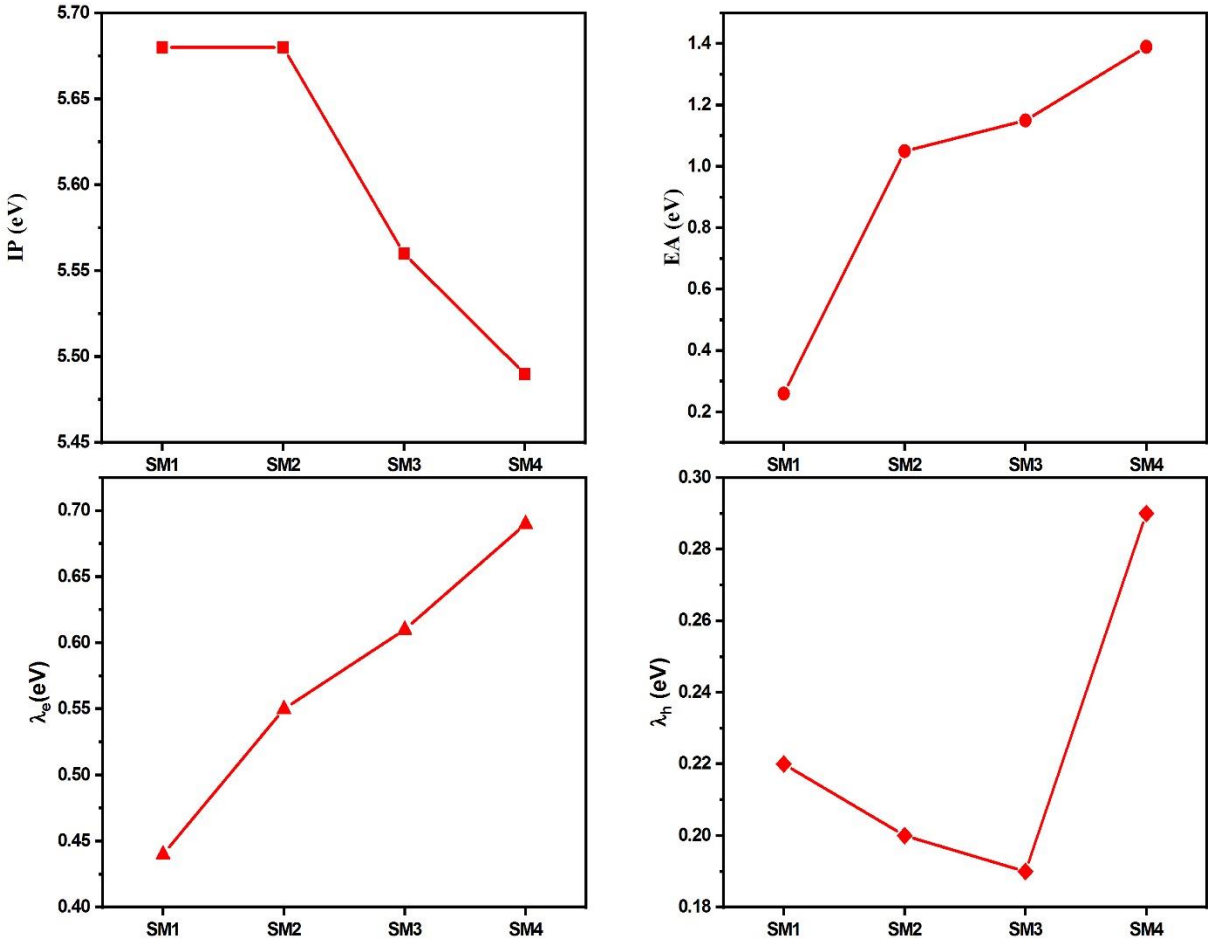


Figure IV.5 : Les niveaux d'énergie du potentiel d'ionisation (PI), de l'affinité électronique (AE) et de l'énergie de réorganisation (λ_e et λ_h) des petites molécules conçues.

3.5 Propriétés optiques

Les absorptions de la molécule de référence sélectionnée D1 dans une solution de chloroforme ont été étudiées par la TD-DFT en utilisant différentes fonctionnelles appartenant à la famille du Minnesota. Le tableau IV.2 présente les longueurs d'onde d'absorption maximales calculées par rapport à la valeur expérimentale [34].

Parmi les cinq fonctionnelles sélectionnées présentées dans le tableau IV.2, la longueur d'onde d'absorption maximale expérimentale est bien reproduite par la fonctionnelle SOGGA11X avec une déviation de 4.9 nm. Nous avons donc choisi cette fonctionnelle dans les sections suivantes de

l'étude pour discuter de sa précision à reproduire les propriétés spectrales pour les quatre petites molécules conçues (SM1, SM2, SM3 et SM4). La longueur d'onde d'absorption calculée (λ_{max}), l'énergie d'excitation verticale (E_{ex}), la force de l'oscillateur (*f*), l'efficacité de la collecte de la lumière (LHE) et le caractère de transition pour tous les composés calculés sont indiqués dans le tableau IV.3, et les spectres d'absorption correspondants dans le solvant chloroforme sont illustrés sur la figure IV.6.

Tableau IV.2 : Les effets de la fonctionnelle sur la longueur d'onde d'absorption estimée (λ_{abs}) de la molécule D1 avec la base 6-31G(d,p) dans la solution de chloroforme.

Fonctionnelle	M11	N12SX	MN12SX	SOGGA11X	HISSbPBE
λ_{abs} (nm)	382.86	547.08	531.90	446.90	505.75
Exp. [34]	442				

Comme on peut le voir, la valeur croissante de λ_{abs} peut être attribuée au fort effet de retrait d'électrons du groupe accepteur pour tous les composés conçus. En fait, l'énergie de gap (E_{gap}) des composés conçus a diminuée en augmentant la capacité de retrait des électrons du groupe accepteur. En outre, l'énergie d'excitation (E_{ex}) a diminuée en augmentant la force de retrait des électrons de l'accepteur, et les valeurs correspondantes sont de l'ordre de SM1 (3.22 eV) > SM2 (2.53 eV) > SM3 (2.27 eV) > SM4 (2.09 eV). En outre, la valeur λ_{abs} des composés a augmentée lorsque l'E_{gap} a diminuée. La figure IV.6 montre que tous les composés ont le même profil d'absorption ; une bande principale intense est produite à des énergies plus élevées de 380 à 600 nm, sauf pour SM2 où deux bandes d'absorption couvrent la zone de la région UV-visible. Les λ_{abs} de SM2, SM3, et SM4 ont des décalages bathochromiques de 105, 160, et 209 nm par rapport à celui de SM1, respectivement. Cela suggère que l'introduction de l'unité QuBT peut entraîner d'importants décalages bathochromiques de λ_{abs}. Comme le montre le tableau IV.3, la principale transition est celle qui correspond à l'excitation du HOMO vers la LUMO et ayant la plus grande valeur de la force de l'oscillateur. Cette absorption d'électrons est attribuée à la transition typique de π-π*. De plus, les valeurs de la force de l'oscillateur sont de 1.2492 pour SM1, 0.7220 pour SM2, 0.4137 pour SM3 et 0.6125 pour SM4, ces grandes valeurs indiquent que l'introduction de diverses groupements accepteurs peut efficacement améliorer les spectres d'absorption des molécules conçues. En outre, l'un des principaux facteurs qui déterminent l'efficacité des cellules

solaires photovoltaïques est l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) qui doit être aussi élevée que possible afin d'obtenir un courant photoélectrique maximal. La LHE peut être calculée à l'aide de l'expression suivante [53] :

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

où f est la force de l'oscillateur. La LHE calculée pour toutes les petites molécules conçues est présentée dans le tableau IV.3.

D'après le tableau IV.3, les valeurs de la LHE des molécules étudiées augmentent dans l'ordre suivant : SM3<SM4<SM2<SM1. Ces grandes valeurs de LHE indiquent que l'introduction de dérivés de BT est un moyen utile d'améliorer efficacement la réponse du photocourant. Cela suggère que toutes les petites molécules conçues peuvent absorber et convertir la lumière du soleil en électricité.

Tableau IV.3 : Longueurs d'absorption maximales calculées (λ_{max}), énergies d'excitation (E_{ex}), forces des oscillateurs (*f*), efficacité de la collecte de la lumière (LHE) et natures de transition des petites molécules étudiées dans une solution de chloroforme au niveau TD-IEFPCM-SOGGA11X/6-31G(d,p).

Composé	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	*f*	LHE	Composition*
SM1	385.49	3.2163	1.2492	0.944	H ⟶ L (68%)
	306.37	4.0469	0.0180		H ⟶ L+1 (65%)
	297.41	4.1688	0.0244		H-1 ⟶ L (55%)
SM2	490.25	2.5290	0.7220	0.810	H ⟶ L (66%)
	361.55	3.4293	0.0820		H-1 ⟶ L (57%)
	350.11	3.5413	0.5776		H ⟶ L+1 (57%)
SM3	545.61	2.2724	0.4137	0.614	H ⟶ L (63%)
	441.63	2.8074	0.0034		H-2 ⟶ L+2 (49%)
	430.08	2.8828	0.0577		H-1 ⟶ L (45%)
SM4	594.46	2.0857	0.6125	0.756	H ⟶ L (67%)
	433.16	2.8623	0.0053		H-2 ⟶ L+1 (59%)
	413.09	3.0014	0.0215		H-1 ⟶ L (65%)

* H: HOMO and L: LUMO

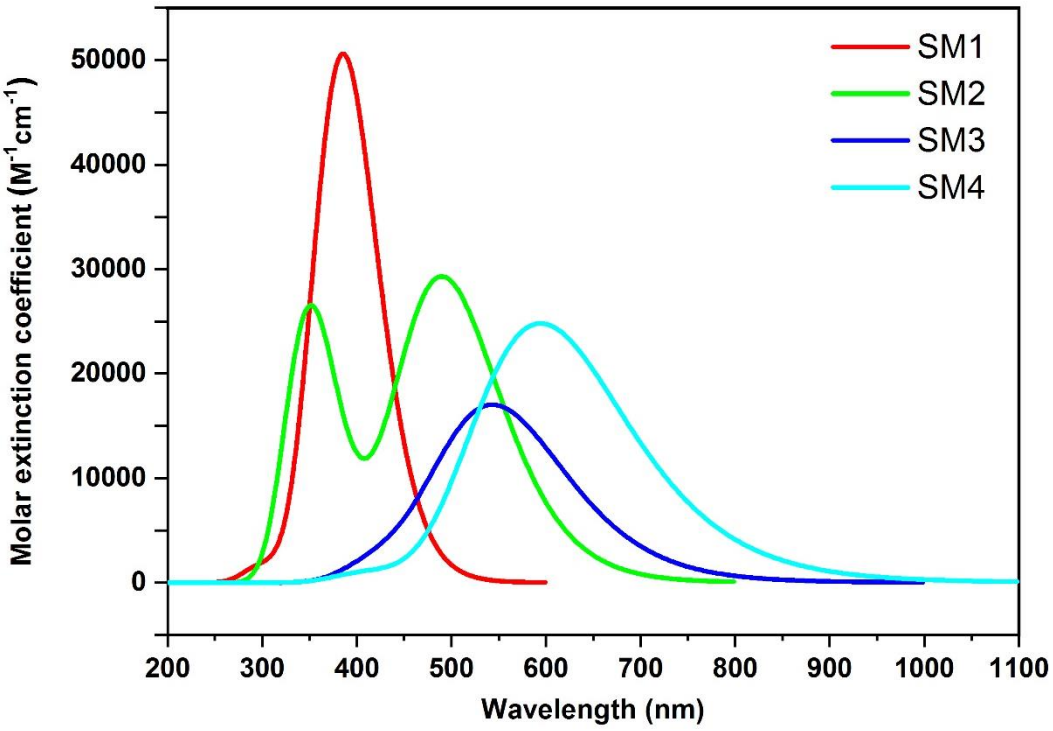


Figure IV.6 : Spectres d'absorption simulés des molécules étudiées, calculés par la méthode TD/SOGGA11X /6-31G(d,p) dans le solvant chloroforme.

3.6 Propriétés de transfert de charge intramoléculaire (TCI)

Pour appuyer notre hypothèse de transfert de charge, une analyse compréhensive de l'excitation par électron-trou a été réalisée pour étudier l'excitation et le caractère de transfert de charge intramoléculaire (TCI). La différence de densité d'électrons (Δρ) entre l'état fondamental et l'état excité est représentée sur la figure IV.7.

Comme on peut le voir, deux couleurs différentes représentent l'augmentation et la diminution de la densité d'électrons par rapport à l'état fondamental. La densité électronique diminue sur la partie donneuse lors de la transition (la densité électronique d'appauvrissement représentée par la couleur bleue) tandis que la densité électronique sur les différents accepteurs augmente (la zone de densité électronique croissante où la couleur violette est affichée). Ainsi, et comme nous le savons, la direction du transfert de charge est du donneur vers l'accepteur au cours du processus TCI.

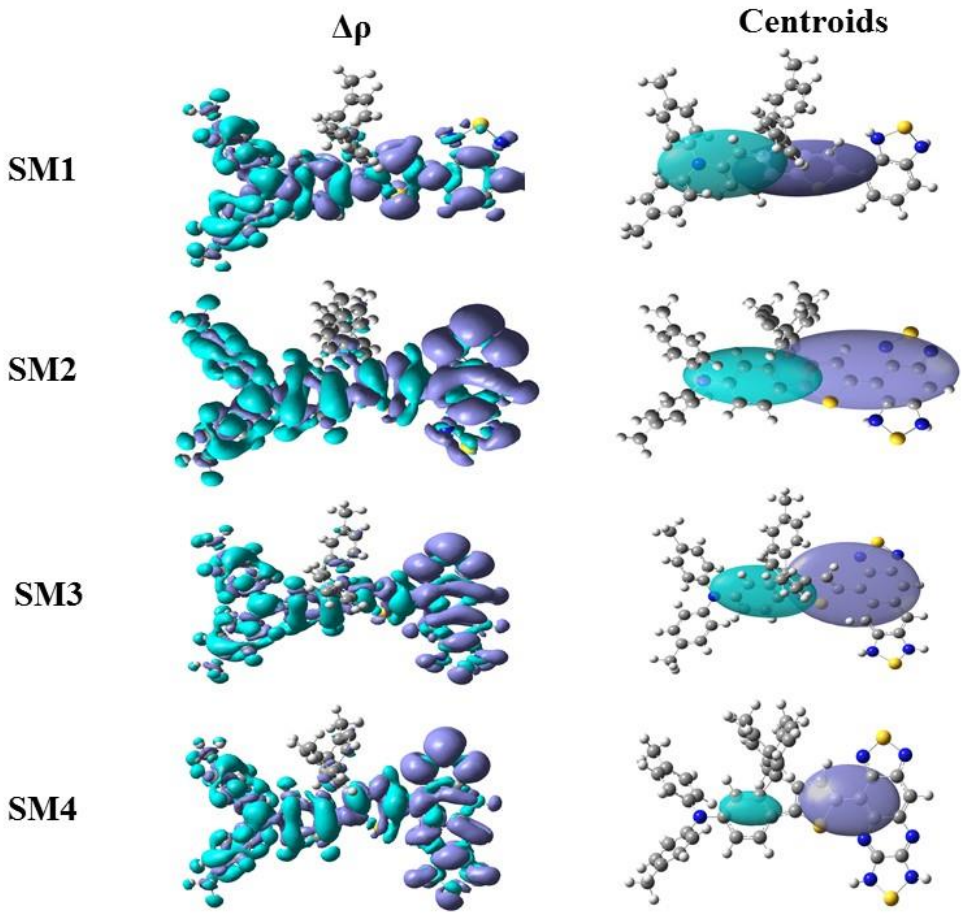


Figure IV.7 : La différence de densité électronique (EDDM) entre l'état excité et l'état fondamental et les centroïdes des charges avec une valeur d'isocontour de 0,0004 u.a. pour les composés conçus. Les couleurs bleue et violette représentent respectivement les régions d'où viennent les électrons et celles où ils se dirigent.

Afin de visualiser plus clairement les processus des TCI, deux centroïdes de charges associées aux régions de densité positive et négative (C+ et C-) ont été indiqués sur la figure IV.7. La région bleue qui se trouve sur une partie du donneur est attribuée au barycentre de la partie positive et la couleur violette située sur l'unité de l'accepteur se réfère au barycentre de la partie négative. D'après la figure, il est évident que la direction du transfert d'électrons va du groupement donneur vers l'accepteur d'électrons. Nous remarquons que la distribution des parties positives et négatives de Δρ du composé SM4 a été séparée de manière significative, ce qui peut être lié au transfert de charge fort dans cette molécule. Les résultats montrent que la modulation du groupement accepteur réalisée dans cette étude facilite le transfert d'électrons de gauche à droite.

Pour mieux comprendre les propriétés de transfert de charge intramoléculaire des petites molécules conçues, certains paramètres physiques importants de transfert de charge, notamment la quantité de charge transférée (q^{CT}), la distance de transfert de charge (D^{CT}) et le moment dipolaire de transition (μ^{CT}) ont été étudiés d et les résultats correspondants ont été présentés sur la figure IV.8. La q^{CT} peut être obtenue par l'intégration de la densité électronique d'incrément ou d'appauvrissement sur tout l'espace, comme le montre l'expression suivante :

$$q^{CT} = \int \rho_+(r)dr = \int \rho_-(r)dr \qquad \text{(Eq. IV.10)}$$

où ρ_+ (r) et ρ_- (r) représentent l'augmentation et la diminution de la densité. Les valeurs du q^{CT} sont dans l'ordre suivant : SM1 (0.709) < SM4 (0.836) < SM2 (0.936) < SM3 (0.957). Les quantités de q^{CT} de tous les composés sont plus ou moins similaires, bien que les molécules à chaîne latérale aromatique indiquent un transfert de charge plus important.

La longueur de transfert de charge (D^{CT}) peut être indiquée par la distance entre deux barycentres (r_+ et r_-), qui est décrit comme :

$$D^{CT} = |r_+ - r_-| \qquad \text{(Eq. IV.11)}$$

Comme le montre la figure IV.8, les valeurs D^{CT} (Å) obtenues de SM2, SM4 et SM3 sont supérieures à celles de SM1, ce qui suggère que l'augmentation de l'aromaticité du côté accepteur joue un rôle plus important à distance des charges séparées.

Le moment dipolaire (μ^{CT}) est dans l'ordre : SM1 (16.15 D) < SM4 (23.68 D) < SM3 (26.93 D) < SM2 (27.66 D). On peut voir que le composé SM2, avec la fraction BBT, présente un q^{CT}, un D^{CT} et un μ^{CT} plus importants que les autres molécules, ce qui se traduit par une augmentation significative de la force du TCI.

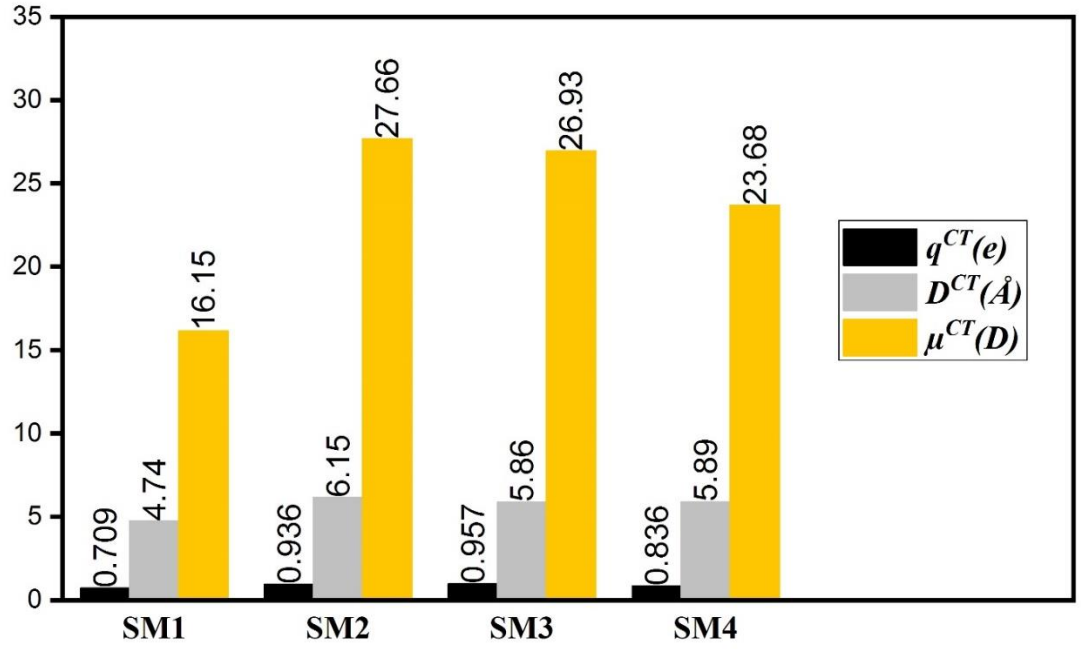


Figure IV.8 : Les propriétés de transfert de charge calculées des petites molécules conçues.

En tenant compte du fait que l'électron π joue un rôle vital dans le processus de transfert de charge pour les systèmes conjugués [54,55], le localisateur orbital localisé-π (LOL-π) des accepteurs étudiés a été examiné. Les cartes en couleur correspondantes du plan LOL-π ont été tracées sur la figure IV.9 qui montre intuitivement la caractéristique locale et le chemin de délocalisation possible. Les régions avec une grande valeur LOL-π (régions rouges et jaunes) sont associées à l'orbitale π fortement délocalisée qui révèle le chemin de délocalisation favorable, tandis que les régions avec une petite valeur LOL-π sont liées à la zone limite des orbitales localisées.

Comme on peut le voir, il existe de nombreuses voies possibles de délocalisation des électrons π à travers le groupement accepteur. Les électrons peuvent passer à travers les cycles adjacents, ce qui est clairement illustré sur la figure IV.9 montrant que le cycle de thiadiazole sort en perdant l'électron. De toute évidence, étendre l'accepteur par l'ajout des cycles aromatiques a un impact important sur le schéma de liaison de π et la délocalisation des électrons qui est observée par l'accumulation de la densité électronique dans les atomes S et N des cycles de thiadiazole en raison de leur électronégativité élevée. En outre, la quantité de distribution des électrons dans l'accepteur QuBT montre une bonne connectivité pour le transfert des électrons dans la molécule SM4 correspondante. Le transfert d'électrons du NaBT n'est peut-être pas aussi régulier que celui des

autres accepteurs car sa valeur LOL-π est beaucoup plus faible que celle des autres groupes, ce qui indique une possibilité moindre de délocalisation des électrons. Les isosurfaces LOL-π de tous les accepteurs étudiés montrent l'excellente connectivité des orbitales π, ce qui indique que le transfert d'électrons à travers l'unité de l'accepteur conduit à une D^{CT} et une q^{CT} relativement plus petites.

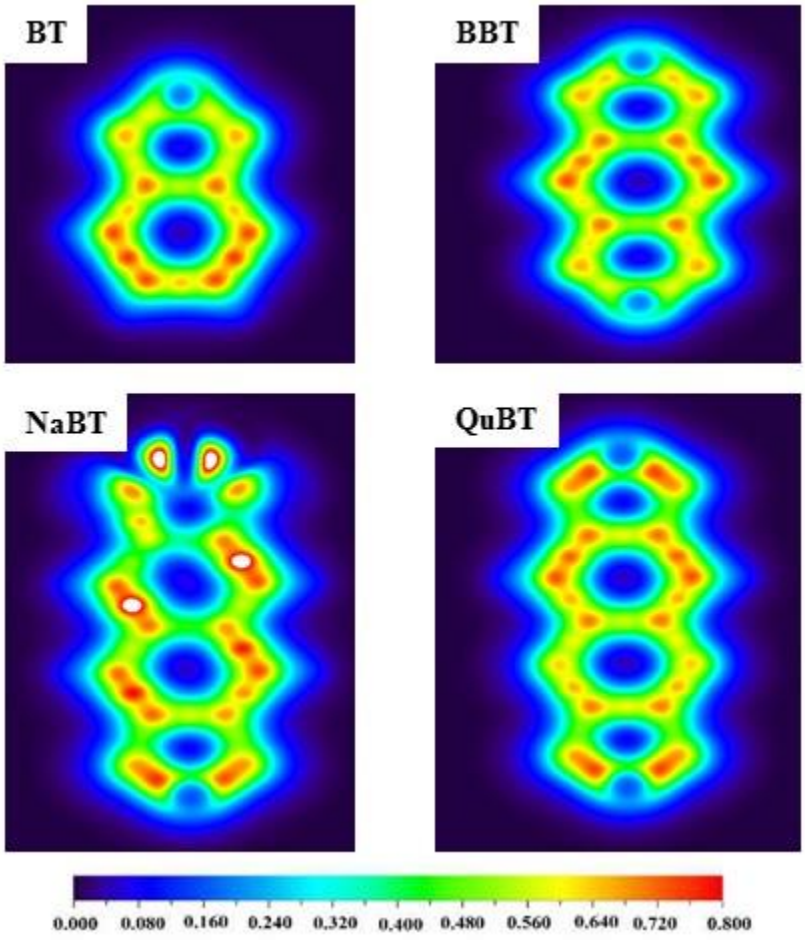


Figure IV.9 : Contours colorés du localisateur orbital localisé-π (LOL-π) à une hauteur de 1.0 Bohr au-dessus du plan moléculaire des accepteurs, dans lequel les lignes pointillées rouges et jaunes indiquent les voies de transfert d'électrons possibles.

3.7 Propriétés photovoltaïques

Le rendement de conversion de l'énergie (PCE) des cellules solaires est le facteur le plus souvent utilisé pour comparer leurs performances. Il est proportionnel à la tension de circuit ouvert (V_{OC}) comme on peut le voir dans l'expression suivante [56] :

$$\mathrm{PCE} = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{inc}} \qquad \text{(Eq. IV.12)}$$

où J_{SC} est la densité de courant de court-circuit, V_{OC} est la tension maximale à circuit ouvert, FF le facteur de remplissage et P_{inc} la puissance lumineuse incidente.

Afin d'évaluer la performance de la cellule solaire, la tension de circuit ouvert (Voc) est l'un des paramètres très importants. Elle est obtenue à un niveau de courant nul indiquant la tension la plus élevée obtenue des dispositifs de la cellule solaire. Pour atteindre les PCE les plus élevés, le Voc doit être aussi grand que possible. Il peut être mesuré en prenant la différence d'énergie entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du matériau donneur à l'intérieur de la cellule solaire. La valeur théorique des V_{OC} peut être calculée à l'aide de l'éq. 13 :

$$V_{oc} = \left| E_{HOMO}^{Donor} - E_{LUMO}^{Acceptor} \right| - 0.3 \qquad \text{(Eq. IV.13)}$$

où le niveau d'énergie LUMO du PCBM accepteur est de -3.1 eV, et la valeur de 0.3 est connue comme un facteur empirique. La figure IV.10 montre les différences d'énergie entre la HOMO de la molécule donneuse et la LUMO du PCBM pour tous les composés, en utilisant le niveau théorique DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Les valeurs calculées de V_{OC} des petites molécules conçues sont comprises entre 1.11 et 1.25 eV, ce qui implique un éventuel transfert d'électrons efficace du composé donneur BHJ vers l'accepteur ($PC_{61}BM$).

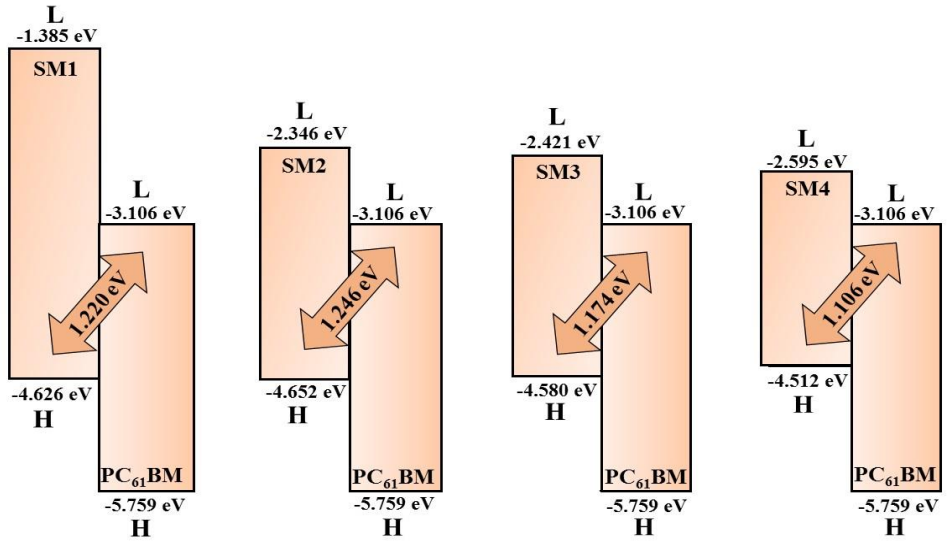


Figure IV.10 : Diagramme de tension en circuit ouvert des molécules donneuses conçues par rapport au $PC_{61}BM$.

Afin d'estimer la performance des petites molécules conçues, nous avons utilisé le diagramme de Scharber [57]. À partir de ce diagramme, le PCE des cellules solaires organiques peut être prédit en utilisant le niveau d'énergie LUMO des donneurs. Ce modèle a été largement utilisé et rapporté dans plusieurs travaux pour prédire le PCE des cellules solaires organiques combinant le donneur avec l'accepteur PCBM [58-60]. Ainsi, un tracé de contour du rendement de conversion de l'énergie d'une cellule solaire à hétérojonction utilisant le PCBM comme accepteur a été évalué et représenté sur la figure IV.11. Sur la figure IV.11, nous remarquons que l'efficacité théorique des composés conçus varie entre 4 et 8%. L'absence de SM1 dans le diagramme indique que la fraction BT incorporée dans cette molécule ne donnerait pas un PCE intéressant. Par ailleurs, la petite molécule SM4 devrait avoir un PCE supérieur à 7%, ce qui indique que la fraction QuBT améliorerait le PCE et confirme que ce composé serait un bon donneur pour les cellules solaires BHJ.

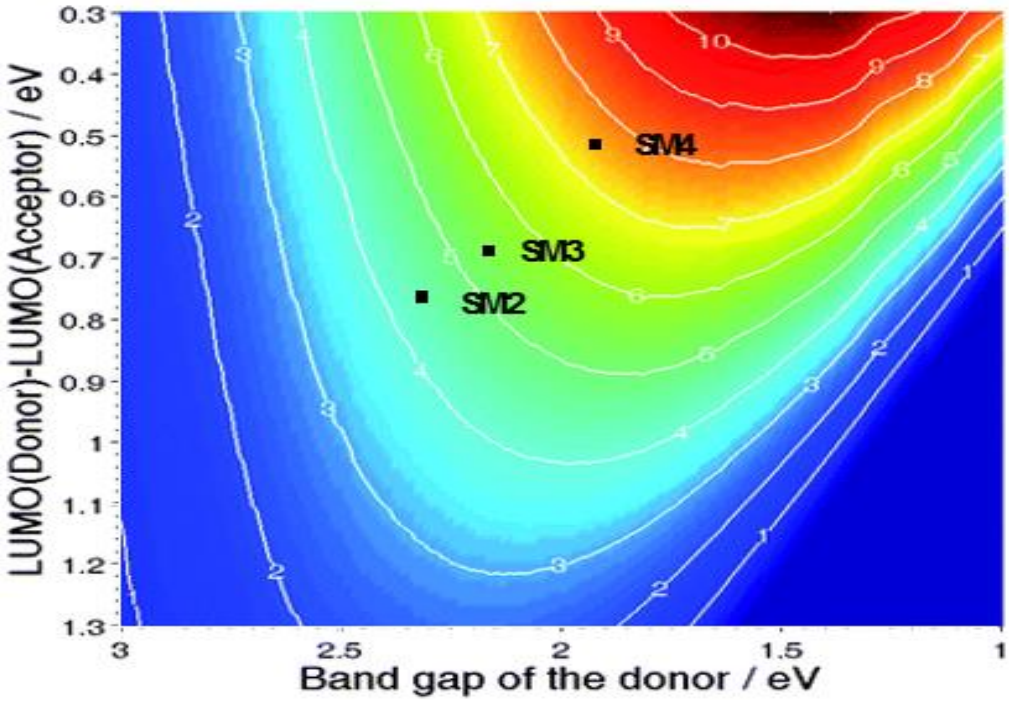


Figure IV.11 : Efficacité calculée sous un éclairage AM1.5G pour des dispositifs à simple jonction basés sur des composites qui consistent en un donneur avec une bande interdite et un niveau LUMO variables et un accepteur avec un niveau LUMO variable.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés électroniques et photophysiques de quatre petites molécules π-conjuguées (D/A) SM1, SM2, SM3 et SM4 ont été étudiées théoriquement en substituant divers groupes d'accepteurs aux cellules solaires de type BHJ. Les géométries de l'état fondamental ont été optimisées en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p), tandis que l'état excité a été évalué au moyen de la méthode TD-DFT pour évaluer l'effet de cinq nouvelles fonctionnelles pour prédire les spectres d'absorption. La fonctionnelle SOGAA11X permet d'obtenir des longueurs d'onde d'absorption maximales précises par rapport à d'autres fonctionnelles avec une précision de 5 nm par rapport à la valeur expérimentale. De plus, les modifications de la structure chimique apportées par la substitution de la partie accepteur ont considérablement amélioré les propriétés électroniques et optiques des molécules D/A. Les petites molécules conçues absorbent dans l'UV-Visible. Les énergies de PI, d'AE et de réorganisation calculées révèlent que tous les composés conçus présentent des performances supérieures en matière de mobilité des charges. Il est intéressant de noter que les dérivés de BT contenant des cycles hétéroatomiques fusionnés pourraient améliorer considérablement la capacité de collecte de la lumière des petites molécules D/A. En outre, la modulation du groupe accepteur a permis d'améliorer certains paramètres de transfert de charge, notamment la q^{CT}, la D^{CT} et μ^{CT}. En outre, le composé SM4 a montré une réduction significative de la bande interdite de 3.2 à 1.9 eV, un décalage bathochromique de 209 nm (de 385 à 594 nm) qui est bénéfique pour une hétérojonction avec le $PC_{61}BM$. Cela prouve que cette molécule peut être considérée comme un candidat prometteur pour les cellules solaires BHJ et les calculs quantiques sont un meilleur moyen de prévoir les nouveaux matériaux avant d'envisager la partie expérimentale pour les applications des cellules solaires organiques.

5. Références

[1] M. Wang, D. Cai, Z. Yin, S.C. Chen, C.F. Du, Q. Zheng, Adv. Mater. 28 (2016) 3359-3365.
[2] Y. Xia, J. Fang, P. Li, B. Zhang, H. Yao, J. Chen, J. Ding, J. Ouyang, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (2017) 19001-19010.
[3] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.-Y. Wong, H.B. Wu, L. Chen, S. Su, Y. Cao, Adv. Mater. 23 (2011) 4636-4643.
[4] P. Cheng, X. Zhao, W. Zhou, J. Hou, Y. Li, and X. Zhan, Org. Electron. 15 (2014) 2270-2276.
[5] M.L. Keshtov, G.D. Sharma, V.S. Kochurov, and A.R. Khokhlov, Synth. Met. 166 (2013) 7-13.
[6] A. Ajayaghosh, Chem. Soc. Rev. 32 (2003) 181–191.
[7] M.M. Alam, S.A. Jenekhe, Chem. Mater. 16 (2004) 4647–4666.
[8] B. Zhao, D. Liu, L. Peng, H. Li, P. Shen, N. Xiang, Y. Liu, S. Tan, Eur. Polym. J. 45 (2009)

2079–2086.
[9] K. Meng, Q. Ding, S. Wang, Q. Gong, Chem. Phys. Lett. 515 (2011) 155–158.
[10] H. Ghosh, Synth. Met. 158 (2008) 320–329.
[11] M.C. Traub, G. Lakhwani, J.C. Bolinger, D. Vanden Bout, P.F. Barbara, J. Phys. Chem. B, 115 (2011) 9941–9947.
[12] J.H. Kong, E. Lim, K.K. Lee, S. Lee, S.H. Kim, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 94 (2010) 2057–2063.
[13] M.T. Dang, L. Hirsch, W. Guillaume, Adv. Mater. 23 (2011) 3597–3602.
[14] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 6154–6164.
[15] H. Yanagi, T. Morikawa, S. Hotta, K. Yase, Adv. Mater. 13 (2001) 313.
[16] H. Yanagi, T. Morikawa, S. Hotta, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1512.
[17] F. Martinez, G. Neculqueo, S.O. Vasquez, R. Letelier, M.T. Garland, A. Ibanez, J.C. Bernede, J. Mol. Struct. 973 (2010) 56-61.
[18] J. Cornil, D. Beljonne, J.L. Bredas, K. Mullen, G. Wegner (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, (1998) 432–447.
[19] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, Science, 258 (1992) 1474.
[20] Z. Mohsan, A. L. Kanibolotsky, A. J. Stewart, A. R. Inigo, L. Dennany and P. J. Skabara, J. Mater. Chem. C, 3 (2015) 1166.
[21] T. C. Parker, D. G. Patel, K. Moudgil, S. Barlow, C. Risko, J. Brédas, J. R. Reynolds and S. R. Marder, Mater. Horiz. 2 (2015) 22.
[22] D. Luo, R. Jin, Molecular Physics, 117 (2019) 1825-1832.
[23] J.Y. Zhou, X.J. Wan, Y.S. Liu, Y. Zou, Z. Li, G.R. He, G.K. Long, N. Wang, C.X. Li, X.C. Su and Y.S. Chen, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 16345.
[24] Y.Zhang, X. Bao,M. Xiao, H. Tan, Q. Tao, Y.Wang,Y. Liu, R. Yang and W. Zhu, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 886.
[25] R. El Mouhi, S. El Khattabi, M. Hachi, A. Fitri, A.Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, and M. Bouachrine, Res. Chem. Intermed. 3 (2018) 45.
[26] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, S. ElKhattabi, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, Molecular Physics, 118 (2019).
[27] S. ElKhattabi, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Mol. Model. 25 (2019) 9.
[28] A. Fitri, A.Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Hamidi, and M. Bouachrine, Res. Chem. Intermed. 39 (2013) 2679.
[29] D. Khlaifia, F. Massuyeau, C. Ewels, J. Duvail, E. Faulques, K. Alimi. ChemistrySelect, 2 (2017) 10082-10090.
[30] A.D. Becke, J Chem Phys. 98 (1993) 1372.
[31] C. Jia, Z. Wan, J. Zhang, Z. Li, X. Yao, and Y. Shi, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 86 (2012) 387.
[32] J. Preat, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 16716.
[33] C.-C. Chiu, Y.-C. Sheng, W.-J. Lin, R. Juwita, C.-J. Tan, and H.-H.G. Tsai, ACS Omega, 3 (2018) 433.
[34] Z. Liu, K. Duan, H. Guo, Y. Deng, H. Huang, X. Yi, H. Chen, and S. Tan, Dye Pigment. 140 (2017) 312.
[35] A. Slimi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Elec. Mat. 48 (2019) 4452.
[36] R. Peverati, D.G. Truhlar, J. Phys. Chem. Lett. 2 (2011) 2810–2817.

[37] R. Peverati, D.G. Truhlar, Phys. Chem. Chem. Phys., 14 (2012) 16187–16191.
[38] T.M. Henderson, A.F. Izmaylov, G.E. Scuseria, A. Savin, J. Chem. Theory Comput. 4 (2008) 1254–1262.
[39] R. Peverati, D.G. Truhlar, J. Chem. Phys. 135 (2011) 191102.
[40] A. Obasuyi, D. Glossman-Mitnik, N. Flores-Holguín, J. Comput. Electron. 18 (2019) 396-406.
[41] P. Xu, C-R. Zhang, W. Wang, J-J. Gong, Z-J. Liu, H-S. Chen, Int. J. Mol. Sci. 19 (2018) 1134.
[42] J. Frau, D. Glossman-Mitnik, Molecules, 23 (2018) 559.
[43] Y.K. Eom, J.Y. Hong, J. Kim, and H.K. Kim, Dyes Pigm. 136 (2017) 496.
[44] Y.S. Yen, Y.C. Chen, H.H. Chou, S.T. Huang, J.T. Lin, Polymers, 4 (2012) 1443.
[45] W. Sang-aroon, S. Saekow, V. Amornkitbamrung, Density functional theory study on the electronic structure of Monascus dyes as photosensitizer for dye-sensitized solar cells, J Photochem Photobiol A Chem, 236 (2012) 35–40.
[46] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, J. Comput. Chem. 33 (2012) 580–592.
[47] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, et al. Gaussian 09, Revision D01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, (2013).
[48] R.A.Marcus, Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment, Rev. Mod. Phys. 65 (1993) 599.
[49] R.A. Marcus, Chemical and electrochemical electron-transfer theory, Annu. Rev. Phys. Chem. 15 (1964) 155.
[50] Z.-L. Zhang, L.-Y. Zou, A.-M. Ren, Y.-F. Liu, J.-K. Feng, C.-C. Sun, Theoretical studies on the electronic structures and optical properties of star-shaped triazatruxene/heterofluorene co-polymers, Dyes Pigm. 96 (2013) 349–363.
[51] W.-L. Ding, D.-M. Wang, Z.-Y. Geng, X.-L. Zhao, W.-B. Xu, Density functional theory characterization and verification of high-performance indoline dyes with D–A–π–A architecture for dye-sensitized solar cells, Dyes Pigm. 98 (2013) 125-135.
[52] C. He, Q.G. He, X.D. Yang, G.L. Wu, C.H. Yang, F.L. Bai, Z.G. Shuai, L.X. Wang and Y.F. Li, Synthesis and photovoltaic properties of a solution-processable organic molecule containing triphenylamine and DCM moieties, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 8661.
[53] J. Preat, C. Michaux, D. Jacquemin, E.A. Perpete, Enhanced efficiency of organic dye-sensitized solar cells: triphenylamine derivatives, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 16821-16833.
[54] M.-Y. Yen, C.-K. Hsieh, C.-C. Teng, M.-C. Hsiao, P.-I. Liu, C.-C. M. Ma, M.-C. Tsai, C.-H. Tsai, Y.-R. Lin and T.-Y. Chou, Metal-free, nitrogen-doped graphene used as a novel catalyst for dye-sensitized solar cell counter electrodes, RSC Advances, 2 (2012) 2725.
[55] Y. Li, C. Sun, P. Song, F. Ma, N. Kungwan and M. Sun, Physical insight on mechanism of photoinduced charge transfer in multipolar photoactive molecules, Scientific Reports, 8 (2018) 10089.
[56] M.R. Narayan, Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers, Renew. Sustain. Energy Rev. 16 (2012) 208–215.

[57] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, and C.J. Brabec, Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—Towards 10% energy-conversion efficiency, J. Adv. Mater. 18 (2006) 789.
[58] S. Ghomrasni, S. Ayachi, and K. Alimi, New acceptor–donor–acceptor (A–D–A) type copolymers for efficient organic photovoltaic devices, J. Phys. Chem. Solid. 76 (2015) 105.
[59] İ. Sıdır, Density functional theory design DDA type small molecule with 1.03 eV narrow band gap: Effect of electron donor unit for organic photovoltaic solar cell, Mol. Phys. 115 (2017) 2451-2459.
[60] X. Liu, W. Shen, R. He, Y. Luo, and M. Li, Strategy to modulate the electron-rich units in donor–acceptor copolymers for improvements of organic photovoltaics, J. Phys. Chem.C. 118 (2014) 17266.

Chapitre V : Conception des molécules π-conjuguées à base de triphénylamine pour des applications en photovoltaïque

1. Introduction

L'énergie solaire, en tant que type d'énergie largement disponible et l'énergie écologique, a été récemment l'objet d'une grande partie de la recherche mondiale, en particulier les les cellules solaires (DSSC), qui font partie des dispositifs photovoltaïques renouvelables les plus efficaces grâce à leur grande efficacité, leur faible coût, leur flexibilité et leur facilité fabrication [1], depuis qu'ils ont été signalés pour la première fois par Grätzel et O'Regan en 1991 [2,3]. Les sensibilisateurs, par la collecte de la lumière du soleil et l'injection d'électrons excités en une photo-anode, jouent un rôle décisif dans l'amélioration la performance ainsi que la gamme de fonctionnement d'un DSSC [4,5]. Il existe deux catégories différentes de sensibilisateurs : colorants à complexe métallique et sans métal à savoir les colorants organiques. Les cellules solaires à base de complexe de ruthénium ont atteint un rendement de conversion élevé (PCE) supérieure à 11 % [6-8], alors que la Zn-porphyrine ont fait preuve d'une efficacité impressionnante de 13 % [9]. D'une part, ils présentent toutefois certains inconvénients y compris des coûts élevés, une toxicité élevée et une ressource limitée qui restreint l'application à grande échelle. D'autre part, les colorants organiques à base de métaux libres ont devenus un domaine de recherche attractif en raison de leur synthèse simple, leur faible coût, leur purification et leur extinction molaire [10,11]. Ce chapitre se compose de deux parties, la première consiste à étudier l'effet des groupements accepteurs sur les propriétés optoélectroniques et la performance photovoltaïque d'une série des molécules de types D-π-A ainsi que leur adsorption selon un modèle de cluster de TiO_2. La deuxième partie consiste à étudier l'effet de l'introduction d'un système supplémentaire de retrait d'électrons entre le donneur et le pont π en tant qu'unité accepteur auxiliaire, appelé configuration D-π-A-A.

Première partie : Etude théorique des effets des groupements accepteurs sur les colorants à base de triphénylamine pour les cellules solaires sensibilisées aux colorants

2. Construction des molécules de départ

Le groupement accepteur joue un rôle important dans l'ancrage des colorants, dans l'absorption optique et dans le processus de transfert d'électrons dû aux électrons excités des molécules de colorants qui sont injectés dans la bande de conduction de la surface du semi-conducteur. À cet égard, les changements de la partie acceptrice des colorants peut entraîner une variation importante des propriétés électroniques et photovoltaïques. Il est intéressant de noter que certains acides fonctionnalisés ont été largement utilisés comme groupement d'ancrage efficace avec succès dans la plupart des colorants D-π-A utilisés actuellement, en raison de leurs fortes propriétés d'attraction des électrons et de leurs capacités d'ancrage sur la surface du semi-conducteur [12, 13].

Dans ce contexte, nous avons étudié une série de colorants organiques sans métal contenant le dérivé de la triphénylamine avec une unité d'indacénodithiophène (IDTTPA) et un squelette 3D comme donneur, le thiophène comme pont π-conjugué, et nous avons systématiquement étudié l'effet des différents groupements accepteurs dans le colorant sur les propriétés optoélectroniques et la performance photovoltaïque. Cet IDTTPA a été synthétisé par Liu et al. [14], et il possède de nombreux avantages tels qu'une forte capacité de don d'électrons, la collecte de la lumière, la diminution de l'agrégation des colorants et l’effet de retarder la recombinaison des charges entre l’électrolyte et l'interface du semi-conducteur. En outre, nous notons que les molécules conçues de type D-π-A dans cette étude ont été nommées A1, A2, A3, A4, A5 et A6 (figure V.1).

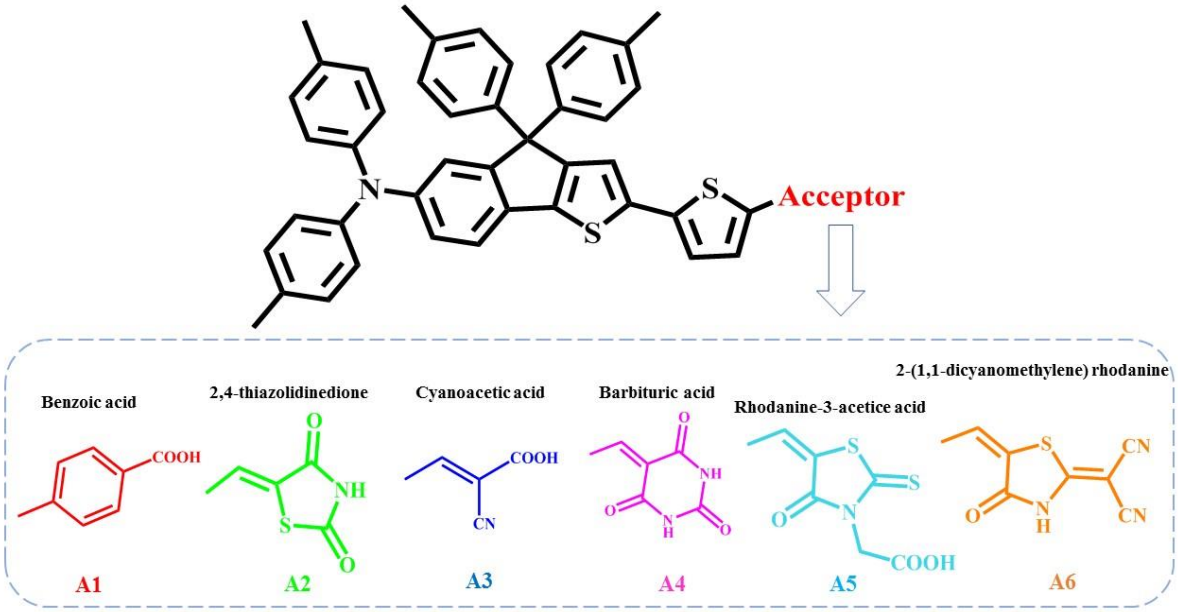


Figure V.1 : Structures moléculaires de la série de molécules de colorants D-π-A étudiées, avec divers groupes d'ancrage.

3. Méthodologie de calculs

Les calculs quantiques de tous les colorants isolés ont été effectués avec la DFT et la TD-DFT en utilisant le programme Gaussian 09 [15]. L'optimisation de la géométrie de l'état fondamental des colorants a été réalisée à l'aide de la fonctionnelle de corrélation et d'échange de B3LYP et de la base 6-31G(d,p) en phase gazeuse [16-18]. Cette fonctionnelle a été largement utilisée pour l'étude théorique des colorants organiques pour les DSSC [19-22]. Les calculs de fréquence ont été effectués au même niveau, confirmant la cohérence avec un minimum d'énergie pour la géométrie optimisée. De plus, l'analyse de l'orbitale de liaison naturelle (NBO) a été effectuée au niveau B3LYP/6-31G(d,p) à l'aide du programme NBO 3.1 inclus dans le paquet Gaussian 09 [15]. De plus, la densité électronique des états (DOS) a été calculée à l'aide du programme GaussSum [23] avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p).

Pour mieux comprendre les excitations électroniques, des calculs de TD-DFT ont été effectués en utilisant la fonctionnelle BHandHLYP [24] avec la base 6-31G(d,p) qui s'avère être la méthode la plus appropriée pour prédire les énergies d'excitation avec des valeurs fiables par rapport à l'expérience et utilisée dans nos travaux [25]. Les effets de la solvatation pour le calcul des spectres

d'absorption UV-Vis ont été pris en compte en utilisant le modèle du continuum polarisable avec le formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM) ainsi que le chloroforme comme solvant [26].
Pour la modélisation de l'adsorption des colorants étudiés sur la surface de l'anatase (101), les calculs de DFT de la structure électronique ont été effectués en utilisant le code DMol^3 implémenté dans le programme Materials Studio [27,28]. Les systèmes de colorants@$(TiO_2)_8$ ont été entièrement optimisés en utilisant la méthode d'approximation généralisée corrigée par gradient (GGA) de la fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [29] avec la base à double polarisation numérique (DNP) qui semble être la base de la plus haute qualité disponible dans le DMol^3 [30]. Enfin, le niveau TD-BHandHLYP/6-31G(d,p) a été utilisé pour comprendre les différents effets de chaque groupe d'ancrage sur les propriétés optiques du cluster colorant@TiO_2 à l'état fondamental de la géométrie optimisée avec DMol^3.

4. Résultats et discussions
   4.1 Géométries optimisées à l'état fondamental

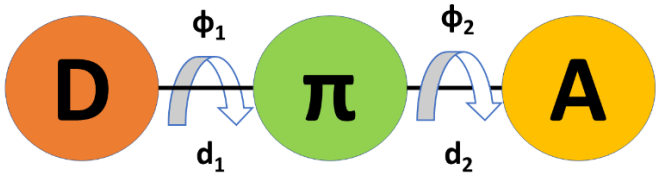


Schéma V.1 : Modèle de structure des colorants D-π-A.

La figure V.2 montre les géométries optimisées en phase gazeuse des colorants étudiés D-π-A en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p), et le tableau V.1 énumère les paramètres géométriques sélectionnés. Pour comprendre l'effet des différents groupements accepteurs, les angles dièdres et les distances de liaison de tous les colorants conçus sont analysés. Nous définissons ϕ_1 comme l'angle dièdre entre le phényle de la triphénylamine et le thiophène, et ϕ_2 comme l'angle dièdre entre le thiophène et la fraction acceptrice (schéma V.1). D'après le tableau V.1, les valeurs de ϕ_2 des colorants A1-A6 calculés respectivement égales à 20.9°, 0.5°, 0.1°, 0.2°, 0.3° et 0.1°. Les valeurs de ϕ_1 sont dans le même intervalle également, on trouve 15.2° pour A1, 0.8° pour A2, 1.6° pour A3, 0.6° pour A4, 5.2° pour A5, et 3.0° pour A6. Sur la vue latérale des structures optimisées, on peut voir une planéité entre chaque partie des molécules, ce qui est confirmé par les valeurs de l'angle dièdre indiqué dans le tableau V.1. On remarque que le groupement acide carboxylique de l'unité d'ancrage dans le colorant A5 n'est pas dans le plan avec

les autres unités, ce qui est dû à l'interaction entre les atomes d'oxygène et de soufre de l'unité du thiophène.

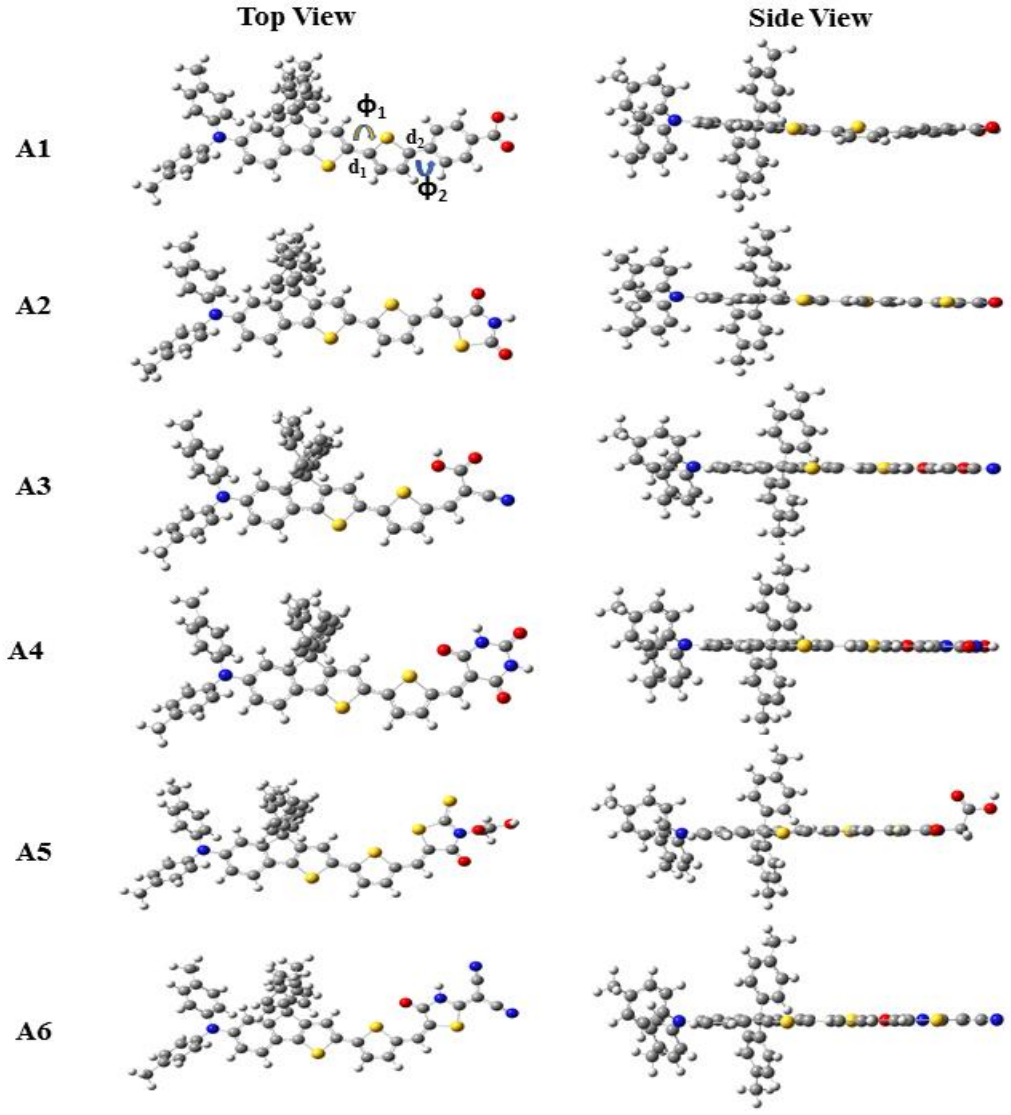


Figure V.2 : Structures optimisées des colorants étudiés.

Tableau V.1 : Propriétés géométriques simulées par la méthode DFT/B3LYP/6-31 G(d,p) de tous les colorants

Colorants étudiés	ϕ_1 (°)	ϕ_2 (°)	d_1 (Å)	d_2(Å)
A1	15.2	20.9	1.443	1.461
A2	0.8	0.5	1.438	1.429
A3	1.6	0.1	1.436	1.426

A4	0.6	0.2	1.435	1.415
A5	5.2	0.3	1.437	1.423
A6	3.0	0.1	1.435	1.423

D'une part, en comparaison avec le colorant A1, tous les angles dièdres (que ce soit ϕ_1 ou ϕ_2) sont proches de zéro, ce qui signifie que tous les colorants conçus ont une conformation plane. Le groupement thiophène, qui est une petite unité rigide, peut maintenir une conformation plane. La planéité presque parfaite calculée pour les différents accepteurs incorporés étend le système de conjugaison π à toute la molécule, facilite le transfert de charge entre les groupes donneur et accepteur et améliore l'efficacité de la collecte de la lumière de tous les colorants.

D'autre part, les distances de liaison d_1 et d_2 de tous les colorants étudiés sont comprises entre 1,415 et 1,461 Å. Par rapport à A1, d_1 de tous les colorants a légèrement diminué tandis que d_2 a fortement diminué, ce qui est évidemment dû aux substitutions du groupement accepteur. Ces modifications peuvent expliquer les variations de l'énergie de gap examinées dans la prochaine partie de l'étude.

De plus, nous notons que d_1 et d_2 présentent surtout un caractère C=C pour tous les colorants étudiés, ce qui indique que la connexion entre les groupes donneur et accepteur via le pont π (thiophène) est cruciale pour un caractère de transfert de charge intramoléculaire (TCI) hautement amélioré, qui est à son tour important pour le décalage vers le rouge des spectres d'absorption.

4.2 Structures électroniques et propriétés de la densité d'états (DOS)

Le gap énergétique, qui est défini comme la différence entre les niveaux HOMO et LUMO, est un facteur crucial affectant le PCE des cellules solaires. Un gap HOMO-LUMO étroit, des niveaux d'énergie des FMO appropriés et des topologies des FMO bien réparties entre le donneur et l'accepteur contribuent à améliorer le transfert de charge intramoléculaire (TCI) et à renforcer la bande d'absorption dans les spectres.

Afin d'étudier l'influence de la substitution du groupement accepteur de l'acide benzoïque par cinq puissants groupements attracteurs d'électrons sur les propriétés électroniques des colorants, nous avons calculé les niveaux d'énergie de l'orbitale moléculaire frontière (FMO) et l'énergie des bandes interdites (E_{gap}) de tous les colorants organiques en utilisant la méthode DFT au niveau

B3LYP/6-31G(d,p) (Tableau V.2). La position des niveaux HOMO et LUMO des colorants est très important et ils devraient satisfaire à certaines conditions pour correspondre au potentiel d'oxydo-réduction de l'électrolyte (iodure/triiodure) et la bande de conduction du TiO_2. Nos résultats montrent que les attentes liées aux niveaux d'énergie sont satisfaites pour tous les colorants. Toutefois, en se basant sur l'analyse des niveaux de la HOMO et de la LUMO indiqués sur la figure V.3, les niveaux de la LUMO de tous les colorants se situent au-dessus de la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 (-4.0 eV) [31], ce qui garantit une force motrice thermodynamique suffisante pour une injection efficace d'électrons provenant de l'état excité du colorant à la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2, alors que leurs niveaux HOMO sont inférieurs au potentiel redox iodure/triiodure de l'électrolyte (E_{redox} = -4.8 eV) [31], ce qui permet d'obtenir une force motrice élevée pour une régénération efficace du colorant cation et à empêcher la recombinaison de la charge entre le colorant organique oxydé et la photo injection d'électrons dans le film de TiO_2 nanocristallin. Par rapport à A1, la modification de l'accepteur acide benzoïque par d'autres unités d'accepteurs d'électrons ; 2-4 thiazolidinedione pour A2, l'acide cyanoacrylique pour A3, l'acide barbiturique pour A4, l'acide rhodanine-3-acétique pour A5 et l'acide 2-(1,1-dicyanométhylène) rhodanine pour A6 stabilisera les énergies LUMO fortement. Cependant, les niveaux de la HOMO ont été légèrement déstabilisés. Les niveaux de la LUMO des cinq accepteurs d'électrons sont 0.490 (A2), 0.710 (A3), 0.715(A4), 0.670 (A5) et 0.883 (A6) eV positif que celui de A1. De plus, les énergies de gap calculées de toutes les molécules se situent entre 2.692 et 2.053 eV, et les résultats indiquent que l'énergie de gap de A1 (2.692 eV) a été affectée par la modification de l'acide benzoïque par les autres accepteurs pour A2, cet écart diminue de 0.363 eV, et de 0.445 eV, 0.506 eV, 0.528 eV, 0.639 eV, respectivement pour A3, A4, A5, A6, par rapport à A1, ce qui implique que ces sensibilisateurs sont favorables à l'utilisation dans les DSSC. Par conséquent, le colorant A6 avec une énergie de gap plus faible (2.053 eV) peut conduire à des électrons plus facilement excités, qui peuvent contribuer à une meilleure efficacité de conversion de l'énergie.

Tableau V.2 : Les niveaux d'énergie HOMO, LUMO et les énergies de gap calculées pour tous les colorants organiques au niveau de la théorie B3LYP/6-31G(d,p) et l'énergie de gap expérimentale du colorant de référence.

Colorant	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	[a]E_{gap} (eV)	[b]E_{gap} (eV)	V_{OC} (eV)
A1	-4.650	-1.959	2.692	2.48	2.041
A2	-4.779	-2.449	2.329		1.551
A3	-4.916	-2.669	2.247		1.331
A4	-4.861	-2.674	2.186		1.326
A5	-4.793	-2.629	2.164		1.371
A6	-4.895	-2.842	2.053		1.158

[a] valeur calculée dans cette étude.

[b] valeur expérimentale [14].

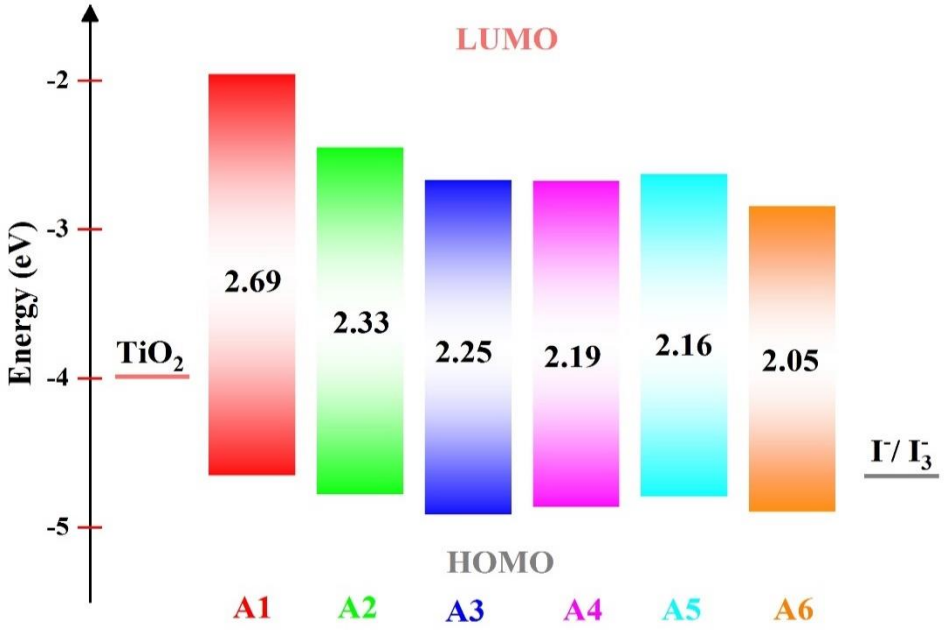


Figure V.3 : Représentation schématique des gap énergétiques HOMO-LUMO calculés à l'état fondamental obtenu au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p).

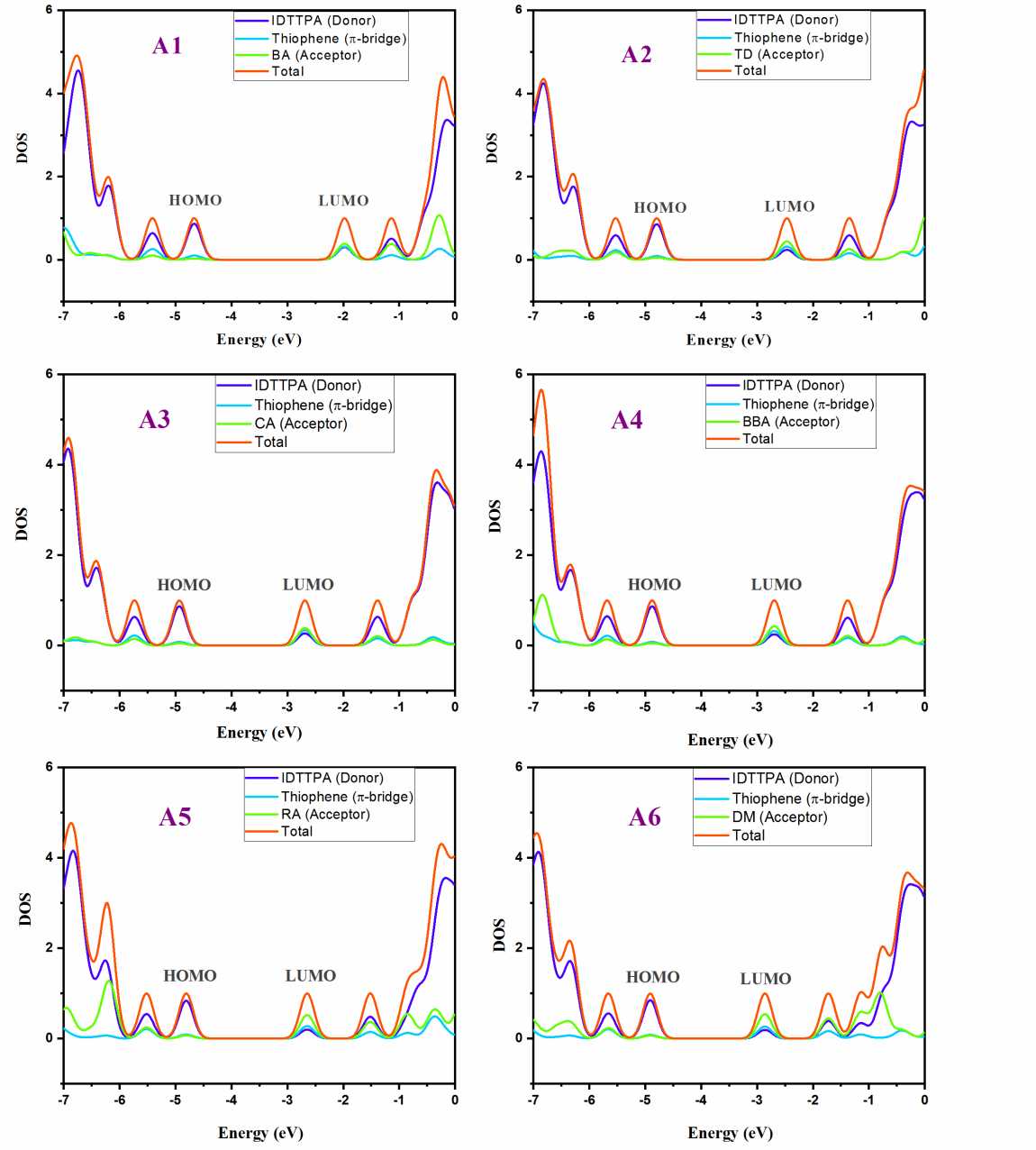


Figure V.4 : Densité d'états autour de la HOMO et de la LUMO pour les molécules conçues (A1 à A6)

D'autre part, nous avons également calculé les spectres de densité d'état (DOS), ce qui est très important pour comprendre et montrer la composition des orbitales moléculaires (MO) et leur contribution dans chaque fragment du colorant. A partir de la figure V.4, nous avons observé que le tracé de DOS ne présente que l'électron libre ; presque proche de zéro pour l'énergie de la bande interdite, ce qui confirme que l'effet du désordre énergétique sur le transport des électrons et des trous ne peut être stable que lorsque le transport est déterminé par la partie principale du DOS. De

plus, il est intéressant de noter que l'énergie de la bande interdite des colorants augmente avec la densité de l'état.

En général, la représentation graphique de la densité des orbitales moléculaires est très importante pour étudier les états à charges séparées et la capacité de transport d'électrons approprié des colorants étudiés. En fait, les propriétés d'excitation raisonnables et qualitatives sont proportionnelles à l'ordre relatif des orbitales HOMO et LUMO [32]. Selon la figure V.5, la distribution des électrons de la HOMO pour tous les colorants est localisée sur le donneur et les groupes du pont π, tandis que pour la LUMO, la distribution des électrons est localisée sur le pont conjugué π et les groupements accepteurs d'électrons pour tous les colorants. Nous en déduisons que les transitions électroniques de tous les colorants tout au long de l'excitation de la HOMO vers la LUMO pourraient conduire à un TCI du groupement donneur vers l'accepteur au moyen de l'espaceur π.

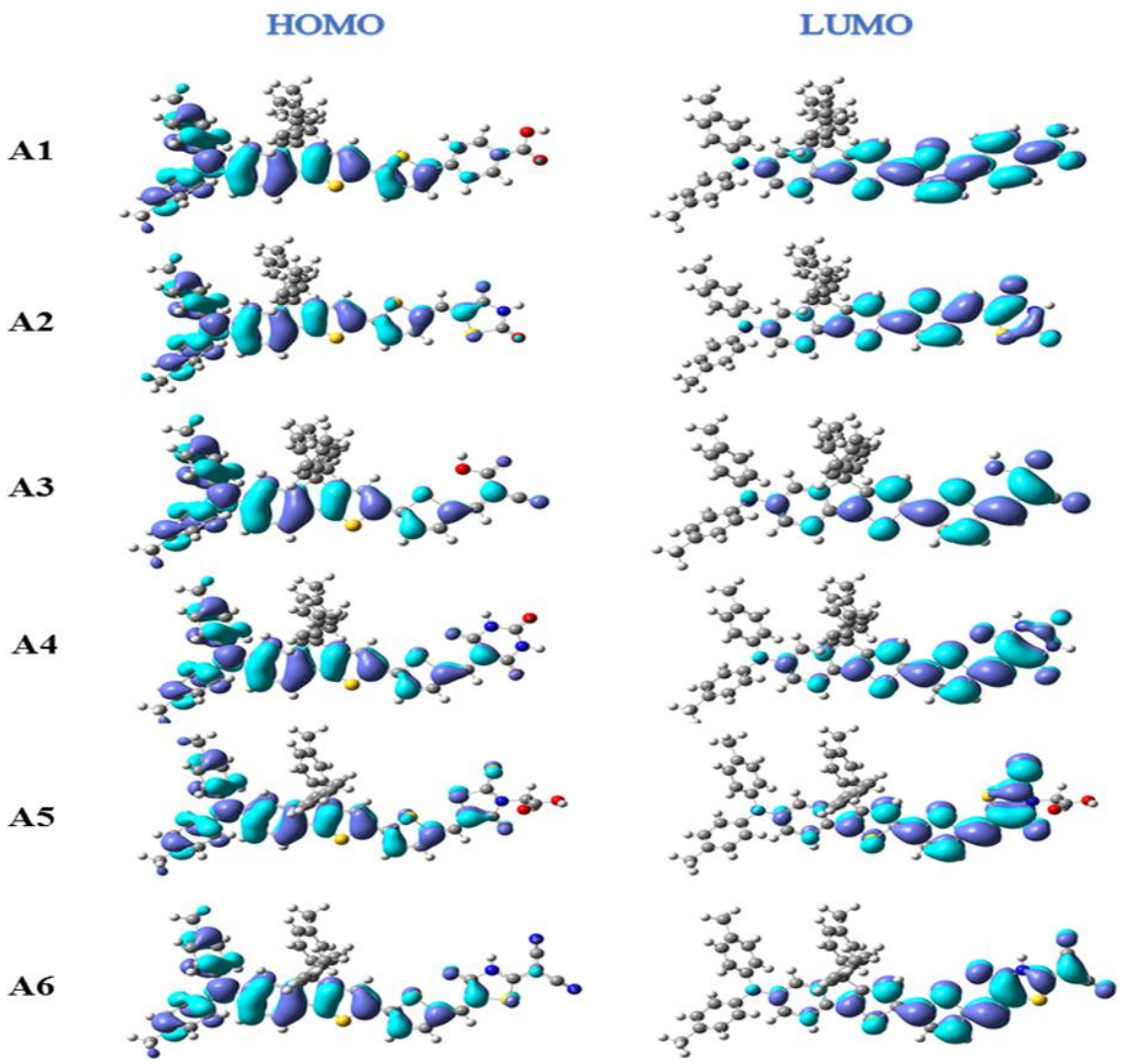


Figure V.5 : Densités électroniques des orbitales HOMO et LUMO des colorants organiques dans leur état fondamental, calculées au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

4.3 Spectres d'absorption électronique

On sait que la capacité d'absorption de la lumière a une grande influence sur le J_{SC}. Ainsi, un colorant avec une grande capacité de collecte de la lumière est bénéfique pour améliorer l'efficacité du photovoltaïque de l'appareil. Les spectres UV-visible des colorants étudiés avec différents groupements accepteurs étaient effectués par la méthode TD-DFT/BHandHLYP/6-31G(d,p) dans la solution de chloroforme et présentés sur la figure V.6. Les longueurs d'onde d'absorption maximales (λ_{max}), les énergies d'excitation (E_{ex}), les forces des oscillateurs (*f*) et les caractères de transition sont énumérés dans tableau V.3. Comme le montre la figure V.6, tous les colorants étudiés présentent un profil similaire, avec une bande relativement faible autour de 300-370 nm

qui correspond à la transition électronique π-π*, et une forte absorption dans le domaine visible (400-600 nm) qui peut être attribuée au transfert de charges intramoléculaires (TCI) entre le donneur IDTTPA et les différents groupements accepteurs.

Dans le tableau 3, les longueurs d'onde d'absorption maximales (λ_{max}) se trouvent à 426.78, 478.24, 502.97, 516.80, 514.77 et 526.65 nm pour les colorants Ai (i=1-6), respectivement. Ici, la valeur obtenue de λ_{max} du colorant A1 est en bon accord avec la valeur expérimentale (442 nm) [14]. Il est intéressant de noter que, par rapport à A1, tous les colorants conçus présentent une absorption décalée vers le rouge qui peut être attribuée à un petit gap énergétique indiquant que la substitution des groupements accepteurs dans cette étude a une influence bénéfique sur les propriétés optiques. En particulier pour A4, A5 et A6, ils présentent un décalage rouge évident vers 90, 88 et 99 nm, respectivement, qui est due à l'extension de la délocalisation des électrons sur toute la molécule causée par la substitution de la fraction acceptrice. Il convient de noter que dans le cas des colorants à base d'acide rhodanine-3-acétique, l'unité rhodanine agit comme groupement attracteur d'électrons et participe au système de conjugaison, tandis que le carboxyle n'agit que comme groupe d'ancrage et n'est pas inclus dans l'ensemble de la conjugaison.

Comme cité précédemment, la force de l'oscillateur (*f*) est directement liée à l'efficacité de collecte de la lumière (LHE). Les forces d'oscillation calculées (*f*) des colorants étudiés se trouvent dans l'ordre : A2 (1.8959) > A6 (1.8776) > A1 (1.8180) > A5 (1.7659) > A4 (1.7638) > A3 (1.7609), indiquant que tous les colorants conçus seront plus performants et conduiront à une efficacité accrue. En fait, la 2-(1,1-dicyanométhylène) rhodanine sans acide carboxylique peut non seulement apporter un large spectre d'absorption, mais aussi maintenir une excellente efficacité de l'injection, qui fait de cet accepteur d'électrons un groupement d'ancrage alternatif prometteur [33].

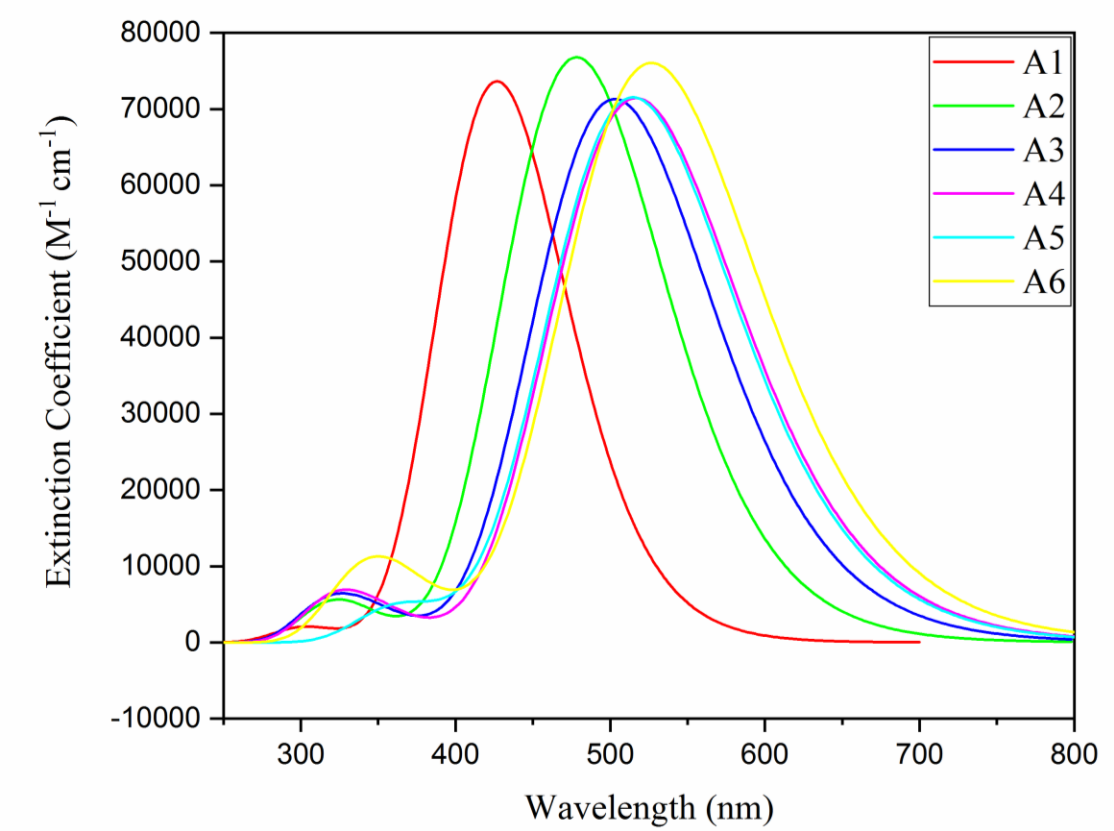


Figure V.6 : Spectres d'absorption calculés pour la série de colorants étudiés.

4.4 Paramètres influençant les performances du DSSC

L'objectif principal de cette étude est de comprendre l'influence de différents groupes d'ancrage sur l'efficacité, donc, divers paramètres clés dont la tension en circuit ouvert (V_{OC}), la force motrice d'injection électronique (ΔG^{inject}), et l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) ont été évalués et les données correspondantes sont présentées dans le tableau V.4. En ce qui concerne l'impact de la substitution des groupements accepteurs sur le Voc de la cellule, les résultats obtenus du Voc calculés en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p) sont décrits dans le tableau V.4. A1 a la plus grande Voc avec une valeur de 2.041 eV, suivi de A2 (1.551 eV), A5 (1.371 eV), A3 (1.331 eV), A4 (1.326 eV) et A6 (1.158 eV) respectivement. Ces valeurs obtenues sont donc suffisantes pour une éventuelle injection efficace d'électrons dans la LUMO du semi-conducteur TiO_2.

Pour apprécier les performances de photo-courant de ces colorants, l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) doit être aussi grande que possible pour maximiser la réponse du photocourant. Le tableau V.4 montre que A2 et A6 affichent la plus grande LHE (0.987), suivis par A1 (0.985) et

A3, A4 et A5 (0.983), ce qui fait que ces colorants conçus présentent une plus grande capacité d'absorption de la lumière. Pour avoir un aperçu du mécanisme d'injection d'électrons des colorants dans le semi-conducteur TiO_2, le ΔG^{inject} a été calculé et les valeurs obtenues sont énumérées dans le tableau V.4. Le ΔG^{inject} de tous les systèmes augmente dans l'ordre de A1 (-2,26 eV) < A2 (-1.81 eV) < A5 (-1.62 eV) < A3 (-1.55 eV) < A4 (-1.54 eV) < A6 (-1.46 eV). Les valeurs calculées de ΔG^{inject} sont négatives pour tous les colorants, ce qui implique que l'état excité du colorant se situe au-dessus de la bande de conduction (CB) du TiO_2, et favorisant l'injection de l'électron de la LUMO au CB de TiO_2, ce qui est bénéfique pour augmenter la J_{SC}. Sur la base des estimations ci-dessus, le colorant A2 suivi du colorant A6 avec les unités d'ancrage 2,4-thiazolidinedione et 2-(1,1-dicyanométhylène) rhodanine seraient les colorants les plus appropriés parmi les colorants étudiés pour l'application du DSSC.

Tableau V.3 : La longueur d'onde d'absorption maximale, les forces des oscillateurs, l'efficacité de la collecte de la lumière et la composition des transitions électroniques correspondantes obtenues au niveau TD-DFT/BHandHLYP/6-31G(d,p) dans la solution de $CHCl_3$.

Composé	λ_{max}^{calc} (nm)	λ_{max}^{exp} (nm)	E_{ex} (eV)	*f*	Composition
	426.78		2.91	1.8180	H⟶ L (62%)
A1	322.69	442	3.84	0.0120	H-1⟶ L (47%)
	300.32		4.13	0.0433	H ⟶ L+1 (40%)
	478.24		2.59	1.8959	H ⟶ L (62%)
A2	346.18		3.58	0.0277	H-1⟶L (57%)
	320.98		3.86	0.1211	H⟶ L+1 (57%)
	502.97		2.47	1.7609	H ⟶ L (64%)
A3	353.68		3.51	0.0633	H-1⟶ L (61%)
	319.40		3.88	0.1276	H⟶ L+1 (62%)
	516.80		2.39	1.7638	H ⟶ L (64%)
A4	360.88		3.44	0.0542	H-1⟶ L (60%)
	323.96		3.83	0.1470	H ⟶ L+1 (62%)
A5	514.77		2.41	1.7659	H ⟶ L (62%)

	366.58 353.70		3.38 3.51	0.1254 0.0002	H-1 ⟶ L (59%) H ⟶ L+1 (53%)
A6	526.65 370.10 339.99		2.35 3.35 3.65	1.8776 0.1231 0.1939	H ⟶ L (62%) H-1 ⟶ L (58%) H ⟶ L+1 (56%)

Tableau V.4 : Estimation des paramètres électrochimiques pour tous les colorants.

Colorant	E^{dye}(eV)	E^{dye*}(eV)	E_{ex} (eV)	ΔG^{inject} (eV)	*f*	LHE	Voc (eV)
A1	4.650	1.74	2.91	-2.26	1.8180	0.985	2.041
A2	4.779	2.19	2.59	-1.81	1.8959	0.987	1.551
A3	4.916	2.45	2.47	-1.55	1.7609	0.983	1.331
A4	4.861	2.46	2.39	-1.54	1.7638	0.983	1.326
A5	4.793	2.38	2.41	-1.62	1.7659	0.983	1.371
A6	4.895	2.55	2.35	-1.46	1.8776	0.987	1.158

4.5 Adsorption de colorant sur TiO_2

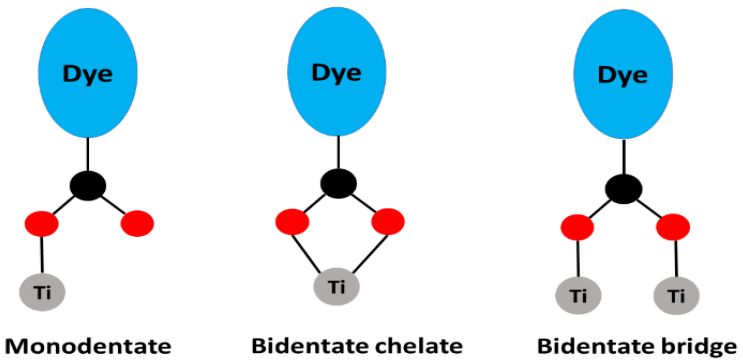


Schéma V.2. Modes de liaison possibles pour les groupes d'ancrage à la surface du TiO_2 (unité carboxylate dans ce cas)

Comme nous le savons, le rendement global de conversion de l'énergie solaire et la stabilité des DSSCs ont une relation très étroite avec l'adsorption du colorant sur la morphologie de surface du TiO_2 [34-35]. Jusqu'à présent, de nombreux efforts ont également été consacrés à l'étude de

l'adsorption du colorant sur le TiO_2, ainsi, de nombreux modes de liaison de plusieurs groupes d'ancrage ont été signalés [36-38], y compris les modes de liaison monodentée, bidentée, chélatée et bidentée en pont (schéma V.2). Le mode pont bidenté a été considéré comme très stable par rapport aux autres modes pour le carboxylate [39-41]. Dans ce travail, nous avons utilisé différents groupements d'ancrages et leurs modes de liaison ont été étudiés dans certains travaux de Zhu et al. [38,39]. Pour étudier les propriétés interfaciales, nous avons sélectionné le cluster $(TiO_2)_8$ en raison de ses propriétés électroniques équilibrées (CB de ~ 4,0 eV et la bande interdite de 3.18 eV) [42,43].

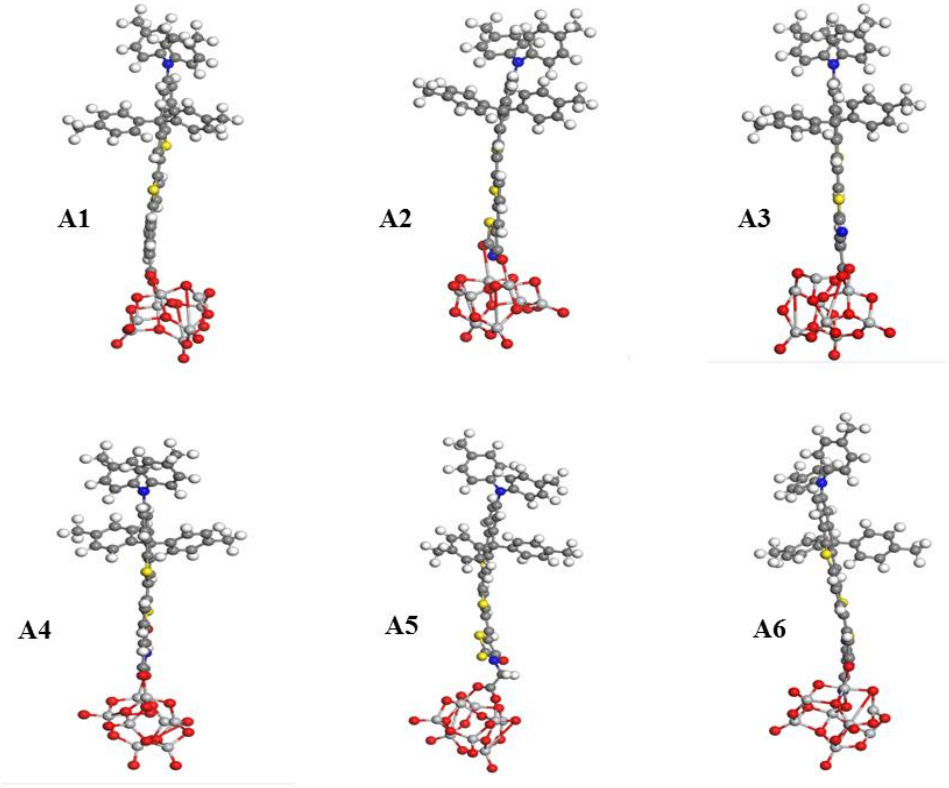


Figure V.7 : Géométries optimisées à l'état fondamental de colorant-$(TiO_2)_8$ obtenu à l'aide du DMol^3.

La figure V.7 montre les structures optimisées des colorants adsorbés sur la surface (1 0 1) du $(TiO_2)_8$. Les longueurs de liaison optimisées correspondantes ainsi que les énergies d'adsorption (E_{ads}) sont répertoriées dans tableau V.5. Les distances de liaison ont été calculées et se situent dans la l'intervalle 1.989-2.391 Å pour tous les colorants présentant une forte capacité d'adsorption sur la surface du TiO_2.

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

$$E_{ads} = E_{Dye-TiO_2} - (E_{Dye} + E_{TiO_2}) \quad \text{(Eq. V.1)}$$

où $E_{Dye\text{-}TiO_2}$ représente l'énergie totale du complexe colorant-$(TiO_2)_8$, E_{Dye} est l'énergie totale du colorant isolé, et E_{TiO_2} représente l'énergie totale du groupe $(TiO_2)_8$. Comme le montre le tableau V.5, l'énergie d'adsorption (E_{ads}) de chaque complexe colorant-TiO_2 a été calculée de -19.59, -19.60, -22.31, -22.29, -11.43 et -8.71 eV pour A1-A6 respectivement. Ces valeurs négatives de E_{ads} indiquent une adsorption stable et sont assez importantes pour supposer que ces molécules sont chimisorbées à la surface du TiO_2 [44,45]. De plus, le moment dipolaire des colorants adsorbés sur le cluster de $(TiO_2)_8$ est également considérés dans cette étude et les valeurs obtenues sont énumérées dans le tableau V.5. Les valeurs calculées du moment dipolaire (en Debye) le long de l'axe z des colorants ont augmenté dans l'ordre : A6 (49.22) < A3 (54.08) < A2 (54.17) < A4 (56.66) < A1 (57.28) < A5 (58.50). Ces résultats obtenus confirment la forte propriété de transfert de charge intramoléculaire (TCI) des colorants avec les différentes unités d'ancrage substituées. En outre, les caractéristiques de transfert d'électrons des colorants étudiés sont déterminées par les HOMO et les LUMO des complexes colorant@TiO_2 (Figure V.8). La HOMO est principalement localisée sur le colorant D-π-A, alors que la LUMO est répartie sur le cluster TiO_2, ce qui indique qu'il y a un transfert de charge de la partie donneuse de la molécule de colorant vers l'accepteur TiO_2. Bien que l'acide rhodanine-3-acétique soit un accepteur de colorant commun, la molécule A6 présente le moment dipolaire le plus faible parmi tous les colorants étudiés.

Tableau V.5 : Longueurs de liaison sélectionnées (Å), moment dipolaire (D) et énergies d'adsorption E_{ads} (eV) des systèmes de colorants/TiO_2.

Colorant	Ti-O1	Ti-O2	Ti-N	Dipole moment (D)	E_{ads} (eV)
A1/TiO_2	2.001	2.010		57.28	-19.59
A2	3.111	2.111		54.17	-19.60
A3	2.091	2.033		54.08	-22.31
A4	1.987	2.062		56.66	-22.29
A5	2.137	2.043		58.50	-11.43
A6		2.121	2.237	49.22	-8.71

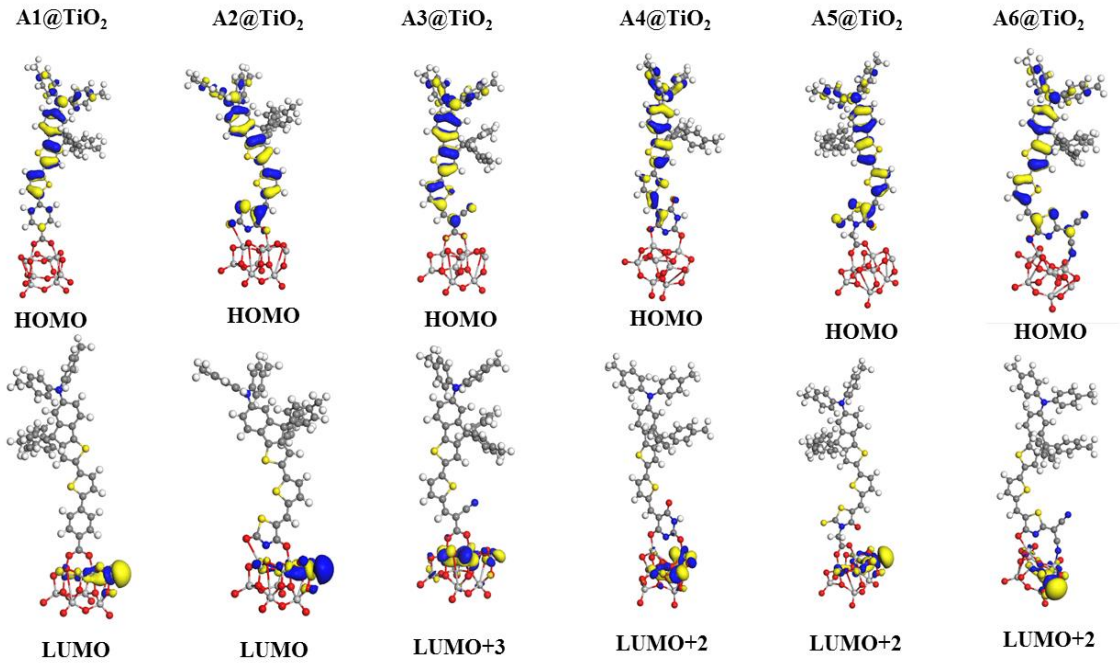


Figure V.8 : Orbitales moléculaires frontières simulées du cluster colorant-$(TiO_2)_8$ obtenues à l'aide du DMol[3].

4.5.1 Analyse des orbitales des liaisons naturelles (NBO)

Les charges de NBO peuvent être utilisées pour quantifier la quantité de transfert de charges qui se produit dans l'état fondamental. Il est intéressant de noter que l'analyse NBO constitue une méthode efficace pour étudier les liaisons intra et intermoléculaire et l'interaction entre les liaisons, et fournit également une base pour l'étude du transfert de charge ou des interactions conjuguées dans le système moléculaire [46].

Afin de comprendre le mécanisme de distribution des charges et de transfert des électrons des molécules D-π-A avant et après la fixation sur la surface du TiO_2, l'analyse NBO basée sur la structure optimisée a été réalisée en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d, p) [47,48]. Le tableau V.6 présente les résultats calculés NBO des colorants A1-A6. Les valeurs NBO obtenues montrent que la partie donneuse de tous les colorants qui est l'IDTTPA ainsi que l'espaceur π (thiophène) ont une charge positive, ce qui indique qu'ils sont utilisés comme unités d'électrodonneurs. Alors que les charges NBO des groupements accepteurs sont de -0.044, -0.105, -0.174, -0.224, -0.125 et -0.198 pour les colorants libres, alors qu'elles sont de -0.569, -0.618, -0.723, -0.917, -0.638 et -0.744 pour les colorants A1-A6 respectivement. Les charges négatives des groupes d'ancrage de tous les colorants ont montré qu'elles présentent une unité d'extraction

des électrons efficace qui piège l'électron dans le squelette moléculaire. Les valeurs négatives élevées de NBO observées pour l'acide barbiturique (A4) et le 2-(1,1-dicyanométhylène) rhodanine (A6) indiquent que leurs colorants correspondants peuvent être fortement adsorbés sur le cluster de $(TiO_2)_8$ et sont donc capables de pousser avec succès un électron de la LUMO du colorant vers la bande de conduction du cluster $(TiO_2)_8$.

Tableau V.6 : Analyse NBO du cluster $(TiO_2)_8$ à l'état fondamental en utilisant la méthode B3LYP/6-31G(d,p).

Colorant	Colorants libres			Colorants Adsorbés			
	Groupement donneur	Espaceur -π	Groupement accepteur	Groupement donneur	Espaceur -π	Groupement accepteur	$(TiO_2)_8$
A1	0.034	0.009	-0.044	0.029	0.024	-0.569	0.481
A2	0.077	0.030	-0.105	0.161	0.123	-0.618	0.334
A3	0.107	0.068	-0.174	0.154	0.159	-0.723	0.409
A4	0.116	0.105	-0.224	0.281	0.193	-0.917	0.443
A5	0.084	0.034	-0.125	0.092	0.064	-0.628	0.466
A6	0.114	0.080	-0.198	0.199	0.127	-0.744	0.410

4.5.2 Propriétés optiques du colorant adsorbé sur le TiO_2

La figure V.9 montre les spectres d'absorption UV-visible de tous les colorants dans le solvant chloroforme et sur les complexes $(TiO_2)_8$, et les propriétés optiques importantes correspondantes sont énumérées dans le tableau V.7. Les propriétés à l'état excité du colorant/TiO_2 sont calculées en utilisant la méthode TD-DFT/BHandHLYP/6-31G(d,p) pour tous les colorants sur la base des structures optimisées. Nous remarquons que les spectres d'absorption ont été modifiés lorsque les colorants se lient à la surface du TiO_2, les longueurs d'onde d'absorption calculées (λ_{max}) de A1/TiO_2, A2/TiO_2, A3/TiO_2, A4/TiO_2, A5/TiO_2 et A6/TiO_2 sont respectivement de 468.7, 603.1, 591.4, 651.2, 536.6 et 663.0 nm. De plus, on peut clairement observer que A2/TiO_2 à A6/TiO_2 ont montré un décalage rouge significatif de 134.4, 122.7, 182.5, 67.9, 194.3 nm par rapport à A1/TiO_2 (468.7 nm). Les résultats obtenus du colorant conçu/TiO_2 montrent une bande d'absorption décalée vers le rouge par rapport à A1/TiO_2 (A1 avec l'accepteur à savoir acide benzoïque), ce qui est favorable pour absorber plus de photons dans la gamme UV-Visible. Par la

suite, nous remarquons qu'après avoir fixé les colorants conçus sur le cluster de TiO_2, la longueur d'onde maximale du colorant/TiO_2 présente un décalage vers le rouge dans la plage de 22 à 137 nm et une réponse à large spectre par rapport aux colorants isolés, en particulier pour A2, A4 et A6, qui est supérieure à 100 nm. De plus, tous les complexes colorant/TiO_2 conçus présentent un plus grand (*f*) par rapport aux colorants isolés, sauf pour le colorant A1.

Tableau V.7 : Les propriétés optiques calculées avec TD-DFT/BHandHLYP/6-31G(d,p) de tous les colorants à l'état excité dans le solvant $CHCl_3$ après liaison au cluster TiO_2 .

Colorants	λ_{abs}^{calc} (nm)	λ_{abs}^{exp} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Composition principale
A1	468.7	431	2.65	1.1303	H → L+3 (43%)
	630.9		1.97	0.0001	H → L (70%)
	509.2		2.44	0.4006	H → L+1 (64%)
A2	603.1		2.06	1.9264	H → L (64%)
	404.0		3.07	0.2491	H-1 → L (59%)
	402.0		3.08	0.0050	H → L+1 (69%)
A3	591.4		2.09	1.7685	H → L (63%)
	438.3		2.83	0.0023	H → L+1 (69%)
	395.2		3.14	0.3148	H-1 → L (58%)
A4	651.2		1.90	2.2389	H → L (65%)
	462.3		2.68	0.0005	H → L+1 (68%)
	438.3		2.83	0.0424	H-1 → L (61%)
A5	536.6		2.31	1.8073	H → L+1 (62%)
	387.0		3.20	0.0003	H → L+2 (69%)
	377.9		3.28	0.1455	H-1 → L+1 (59%)
A6	663.0		1.87	2.1153	H → L+1 (62%)
	450.9		2.75	0.0166	H → L+2 (64%)
	440.4		2.82	0.1798	H-1 → L+1 (59%)

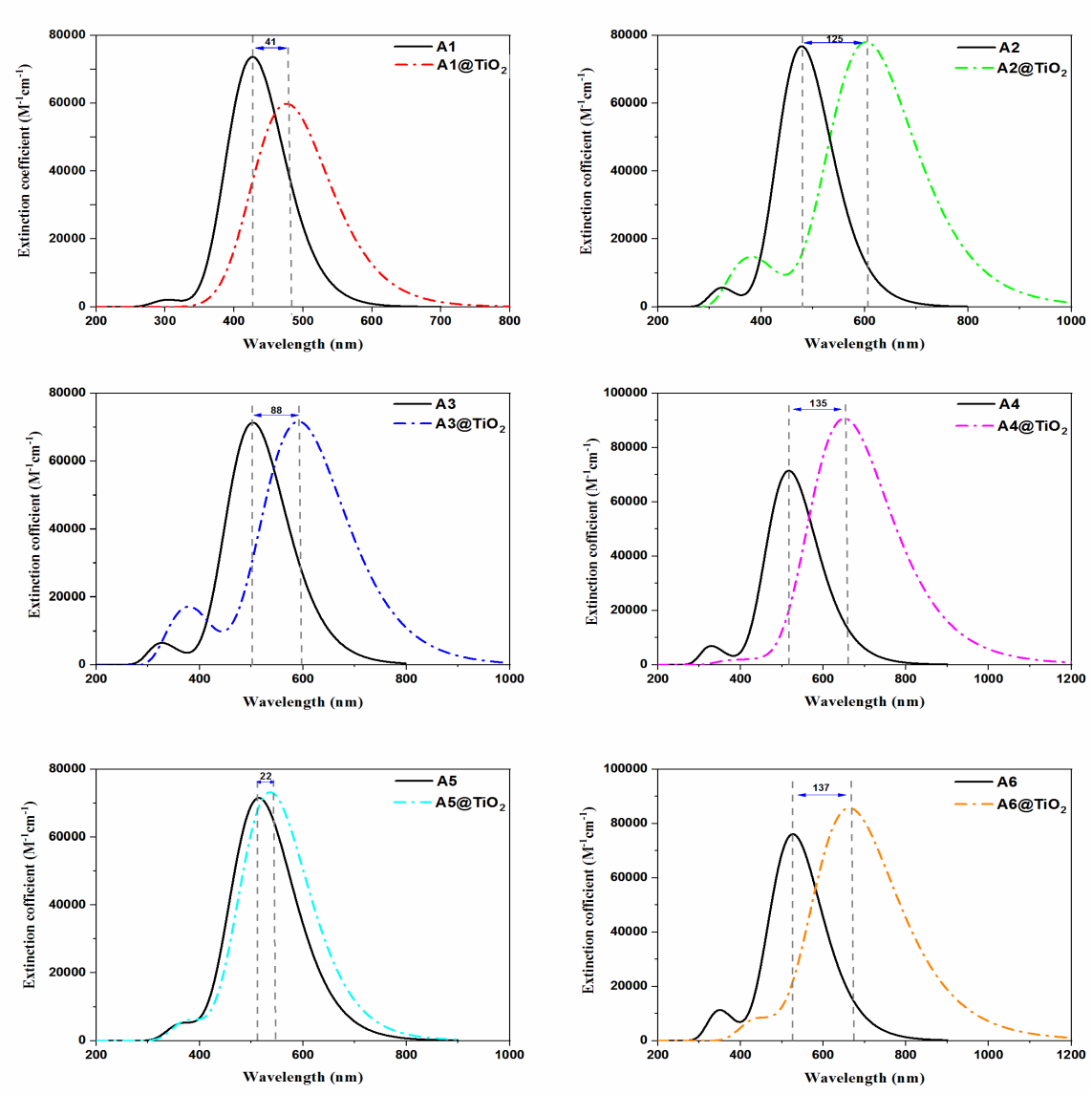


Figure V.9 : Spectres UV-visible simulés pour les colorants isolés et les complexes colorant-$(TiO_2)_8$.

Deuxième partie : Etude théorique des colorants organiques de type D-π-A-A à base des dérivés de la triphénylamine avec divers accepteurs auxiliaires pour les DSSC à haute performance

5. Construction des molécules de départ

Pour surmonter les limites des colorants organiques, notamment pour élargir leur plage d'absorption de la lumière vers des longueurs d'onde plus longues, diverses conceptions de structures moléculaires ont été proposées, telles que l'extension des ponts de liaison π-conjugués et l'incorporation d'unités de donneur ou d'accepteur supplémentaires pour créer des configurations telles que D-D-π-A ou D-A-π-A [49,51-55]. L'ajout de cet accepteur auxiliaire peut ajuster les niveaux d'énergie des colorants, améliorer, la réponse spectrale, les performances du photovoltaïque et considérablement la photostabilité des colorants. Zhu et al. ont examiné cette question en détail [56,57]. Dans le même contexte, nous proposons une simple conception pour adapter les niveaux d'énergie dans les colorants organiques de type D-π-A en incorporant un accepteur supplémentaire afin de créer des sensibilisateurs plus efficaces pour les cellules solaires, en raison de leur capacité à attirer les électrons.

Ainsi, nous avons utilisé la structure chimique d'un colorant organique de type D-π-A (D1), qui a été synthétisé par Liu et al. [14] comme base, les colorants organiques conçus ont une structure D-π-A-A, où le dérivé de la triphénylamine (IDTTPA) a été utilisé comme donneur d'électrons, le thiophène comme espaceur-π et l'acide benzoïque comme groupement accepteur, et nous avons introduit trois dérivés du

benzothiadiazole (BT), la thiénodioxine, thiénothiophène, dithionothiophène, thiazolothiazole, 2-méthylbenzotriazole, 2,3-diméthylquinoxaline, 2,3-diméthylthiéno[3,4-b]pyrazine et 1,2,5-thiadiazolo[3,4-d]pyridazine comme accepteurs auxiliaires entre le l'espaceur-π et le groupe d'ancrage (Figure V.10). Ces fragments ont été choisis en raison de leur la planéité ainsi que leur conjugaison extensible. Nous avons étudié l'effet de différents accepteurs auxiliaires sur la structure électronique et les propriétés d'absorption optique de ces colorants en menant des calculs à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de la DFT dépendante du temps (TD-DFT) [58].

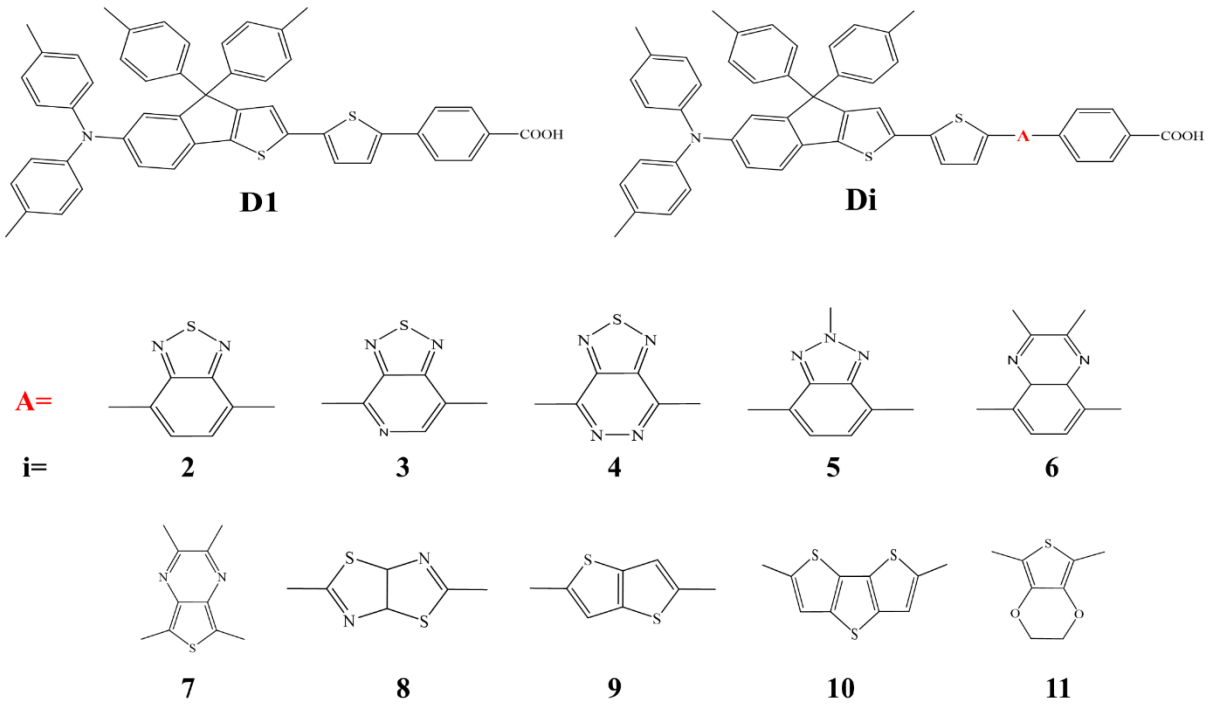


Figure V.10 : Structures chimiques des colorants étudiés D1-D11.

6. Détails de calcul

Les calculs de tous les colorants ont été effectués avec la DFT et la TD-DFT en utilisant le code Gaussian 09 [15]. Les géométries à l'état fondamental ont été entièrement optimisées en utilisant la fonctionnelle d'échange à trois paramètres de Beck (B3) et de corrélation Lee-Yang-Parr (LYP) [16-17,59] avec la base 6-31G(d,p) [60]. La fonctionnelle B3LYP et la base utilisée dans ces calculs sont des choix satisfaisants pour l'optimisation de la géométrie des colorants de triphénylamine [22,61-64].

Les calculs de fréquence ont été effectués au même niveau théorique que l'optimisation de la géométrie afin d'assurer la correspondance de la géométrie optimisée avec le point le plus bas de la surface d'énergie potentielle et de confirmer la nature stationnaire de la géométrie optimisée [38,65,66].

En ce qui concerne les calculs de la TD-DFT, sept différentes fonctionnelles de corrélation et d'échange ont été utilisées pour évaluer la méthode la plus appropriée pour prédire les spectres

expérimentaux avec une précision raisonnable, y compris les GGA hybrides B3LYP [17] et PBE0 [67] incorporant respectivement 20% et 25% de la quantité d'échange Hartree-Fock (HF). La fonctionnelle BHandHLYP [24] a également été utilisée, qui comprend une fraction de 50 % d'échange HF. De plus, la fonctionnelle méta-GGA hybride M06-2X [68] contenant 54% de la quantité d'échange HF a été examinée. De plus, des GGA hybrides corrigées à longue distance comme LC-ωPBE [69, 70], CAM-B3LYP [71] et ωB97XD [72] ont été appliquées. L'effet de toutes ces fonctionnelles sur les différentes propriétés calculées a été examiné avec la de base 6-31G(d,p) [73,74]. Cette base a donné des résultats assez comparables aux données expérimentales des systèmes utilisés dans le domaine de la photovoltaïque. En outre, l'influence de trois modèles de solvants différents a été examinée dans cette étude, à savoir le modèle du continuum polarisable avec le formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM) [75], le modèle de continuum polarisable à conducteur (C-PCM) [76,77], et le modèle de la densité de solvatation (SMD) [78]. Par ailleurs, le chloroforme ($CHCl_3$) a été systématiquement utilisé comme solvant pour assurer la cohérence avec l'expérience [14].

7. Résultats et discussion

7.1 Géométries de l'état fondamental

Toutes les géométries optimisées des colorants D-π-A-A sont présentées sur la figure V.12. Leurs paramètres géométriques sélectionnés (Figure V.11) sont rassemblés dans le tableau V.8. Pour tous les colorants, les fragments donneur (IDTTPA) et accepteur (acide benzoïque) sont entièrement conjugués par le pont π. Pour étudier l'effet des différents groupements accepteurs auxiliaires ajoutés, les angles dièdres et les longueurs de liaison de tous les colorants conçus sont analysés. Pour le colorant sans accepteur auxiliaire (D1), l'angle dièdre entre le thiophène de l'IDTTPA et le thiophène de l'espaceur-π (Φ_1) calculé est 14.9°, tandis que pour les autres colorants de D2 à D11, les valeurs de l'angle dièdre (Φ_1) sont respectivement de 6.8°, 1.0°, 0.6°, 4.4°, 12.4°, 5.3°, 6.0°, 17.4°, 15.7° et 6.3°. Φ_2 est l'angle dièdre entre le thiophène de l'espaceur π et l'accepteur auxiliaire, les valeurs de Φ_2 obtenues des colorants de D2 à D11 sont respectivement de 3.3°, 0.3°, 0.0°, 2.9°, 6.5°, 0.3°, 0.8°, 22.6°, 13.1° et 6.4°. Cela montre que l'angle dièdre diminue fortement et qu'il est proche du plan. Alors que l'angle dièdre entre l'accepteur auxiliaire et le groupe d'ancrage ($\Phi_{3)}$ augmente progressivement pour se rapprocher de 41° (tableau V.8) pour D2, D3 et D6, mais diminue légèrement pour les autres colorants, en particulier D4, D7 et

D8. De plus, D4 a une conformation entièrement plane avec des valeurs des angles dièdres presque nulles, ce qui augmente la délocalisation des électrons à travers la molécule [79,80]. Cependant, le point le plus remarquable ici est que le colorant D4 qui présente un angle dièdre presque plan que ce soit pour Φ_1, Φ_2 ou Φ_3.

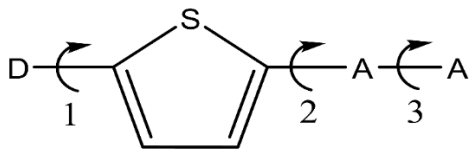


Figure V.11 : Structure des colorants D-π-A-A (1-3 représentent à la fois l'angle dièdre et la longueur de la liaison).

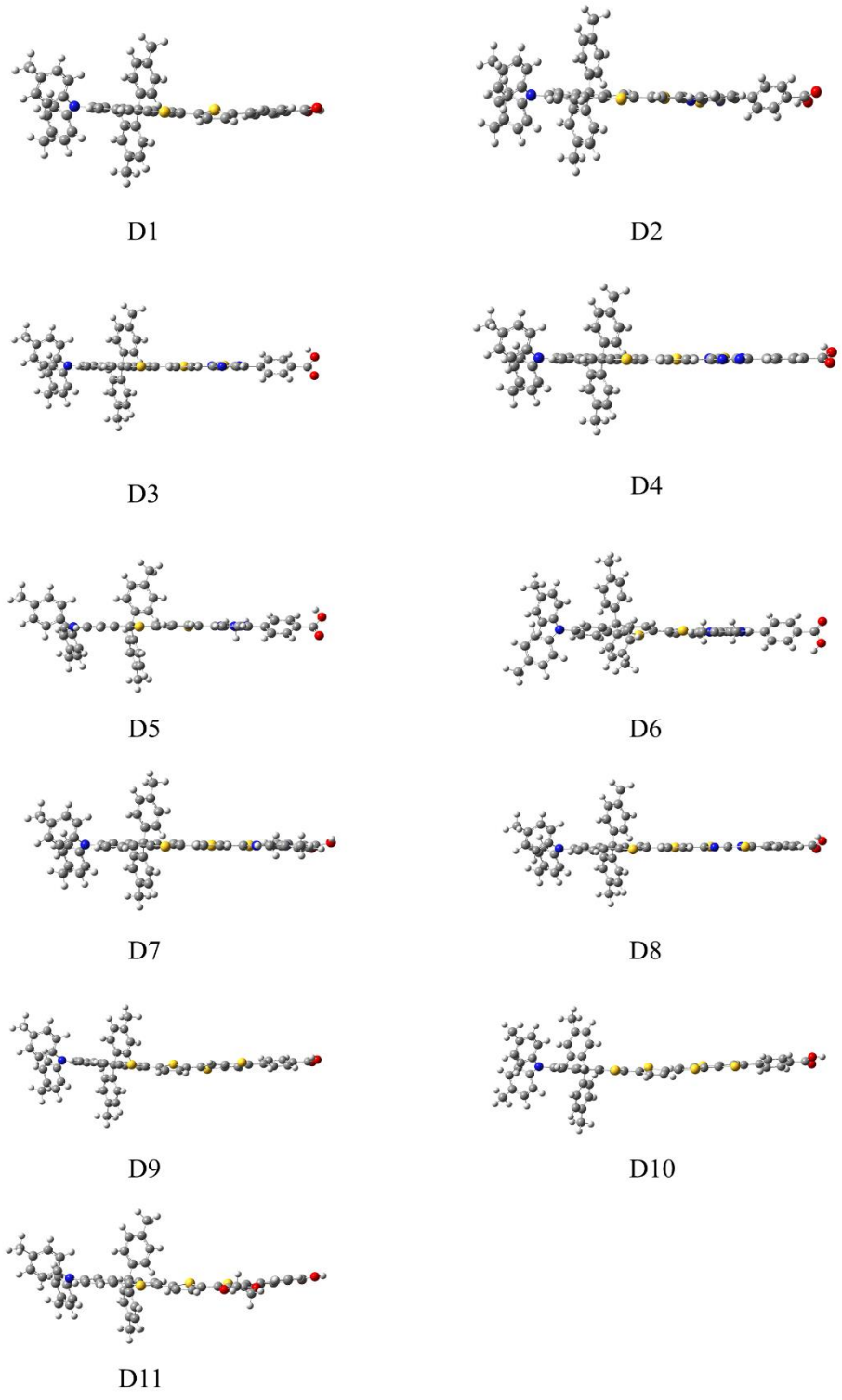


Figure V.12 : Structures optimisées à l'état fondamental de tous les colorants étudiés Di (i=1-11).

En ce qui concerne les longueurs de liaison, les inter-distances obtenues entre le thiophène du groupement IDTTPA et le thiophène de l'espaceur π (L_1) et entre le thiophène et l'accepteur auxiliaire (L_2) et entre l'accepteur auxiliaire et l'acide benzoïque (L_3) sont de l'ordre de 1.434-1.483 Å pour tous les colorants montrant que ces longueurs de liaison ont un caractère C=C, ce qui favorise le transfert de charge intramoléculaire (TCI) et signifie qu'il y a une délocalisation de l'électron π entre chaque groupement constituant la molécule.

Tableau V.8 : Paramètres sélectionnés parmi les géométries optimisées dans l'état fondamental des colorants au niveau B3LYP/6-31G(d,p)

Colorant	Angle dièdre (°)			Longueur de liaison (Å)		
	Φ_1	Φ_2	Φ_3	L_1	L_2	L_3
D1	14.9	----	21.0	1.443	----	1.461
D2	6.8	3.3	32.8	1.441	1.453	1.478
D3	1.0	0.3	31.4	1.438	1.446	1.476
D4	0.6	0.0	0.3	1.441	1.443	1.479
D5	4.4	2.9	28.4	1.442	1.454	1.476
D6	12.4	6.5	40.8	1.443	1.462	1.483
D7	5.3	0.3	6.1	1.438	1.434	1.457
D8	6.0	0.7	0.4	1.439	1.439	1.463
D9	17.4	22.6	22.5	1.442	1.445	1.462
D10	15.7	13.1	22.2	1.442	1.442	1.462
D11	6.3	6.4	12.7	1.441	1.440	1.458

7.2 Orbitales moléculaires et niveaux d'énergie des colorants conçus

On sait que la distribution électronique des orbitales moléculaires frontières (FMOs) des sensibilisateurs a une influence importante sur le transfert de la charge effective qui est crucial pour l'étude du cellules solaires organiques. Les niveaux d'énergie de la HOMO et de la LUMO de tous les colorants (D1-D11) obtenus par B3LYP/6-31G(d,p) figurent dans le tableau V.8 ; Les courbes des niveaux HOMO et LUMO pour tous les colorants sont présentées sur la figure V.13,

qui montre que les FMO sont répartis sur l'ensemble du squelette de la molécule π-conjuguée et ont un caractère analogue pour tous les colorants. Les HOMO de ces colorants sont situées en haute densité d'électrons sur l'unité (IDTTPA) et l'espaceur-π, alors que les LUMO sont concentrées sur l'accepteur-π et l'unité d'ancrage (acide benzoïque) sauf pour D2, D3 et D4 où ils sont principalement localisées sur l'accepteur auxiliaire. Cela indique qu'il existe une délocalisation des électrons pour chaque colorant conjugué. D'un autre côté, la HOMO montre un caractère anti-liant entre deux fragments mais un caractère de liaison pour la LUMO, cela signifie que les états singulets les plus petits se conforment à la transition électronique de type π-π*. Ainsi, le transfert de l'électron excité se fera de la partie donneuse à la partie acceptrice pendant le processus d'excitation, qui est très important pour l'injection de l'électron dans la LUMO du semi-conducteur (TiO_2).

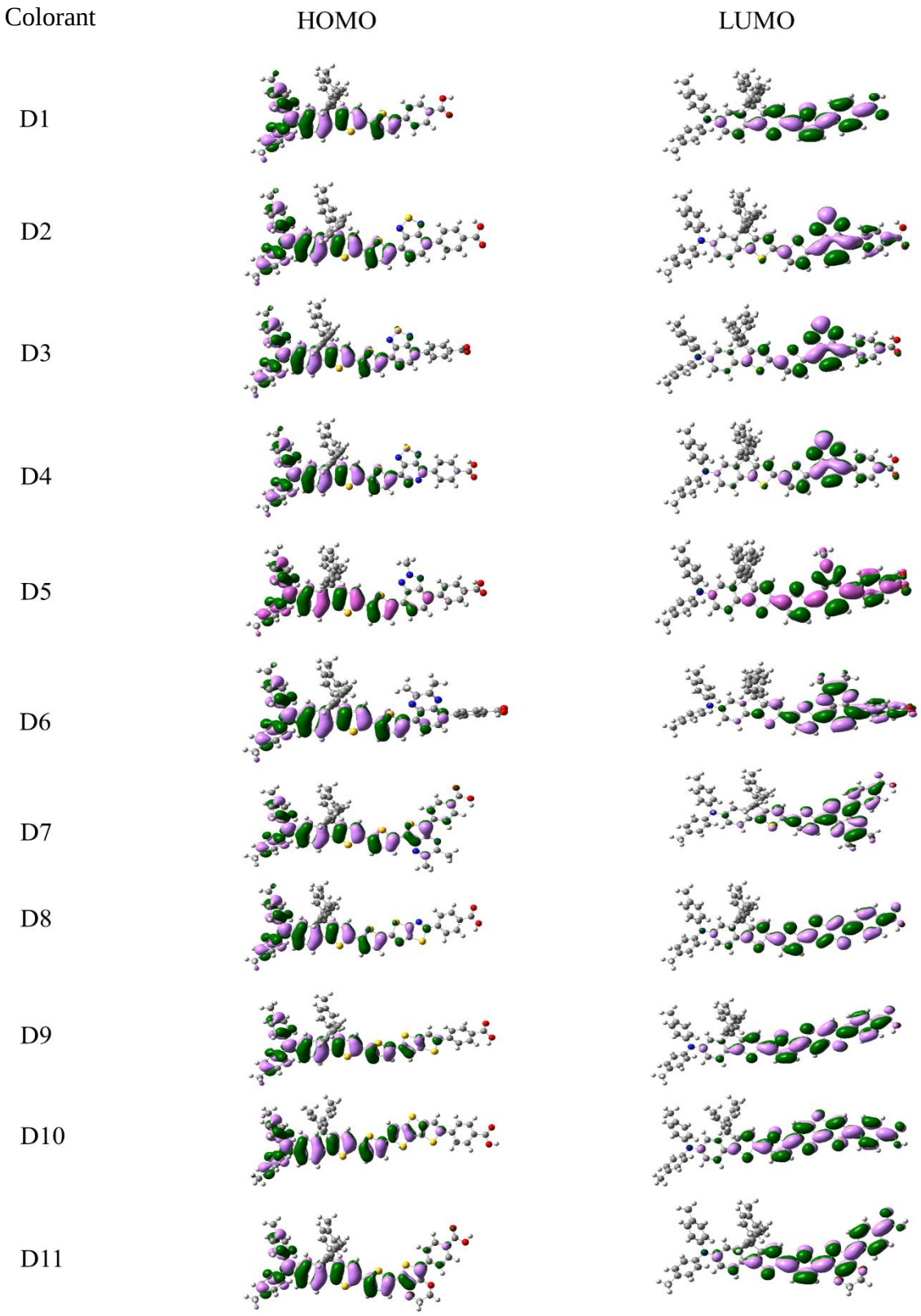


Figure V.13 : Les tracés de contour des orbitales HOMO et LUMO des colorants étudiés.

Les énergies calculées des FMO (HOMO et LUMO) et le gap énergétique (E_g) de tous les colorants sont représentées sur la figure V.14. Cette dernière montre que les niveaux LUMO de tous les colorants diminuent légèrement et sont plus élevés que la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 (4.0 eV) [43] et indique que les électrons photoexcités peuvent être injectés dans la bande de conduction TiO_2 avec succès. Les niveaux de la HOMO de tous les colorants sont inférieurs au potentiel redox de l'électrolyte I^-/I_3^- (4.6 eV) [81], sauf pour D6 et D11, ce qui signifie qu'il existe une force motrice suffisante pour la régénération de tous les colorants de l'électrolyte redox.

D'après la figure V.14, en comparant D1 avec les autres colorants, on constate que l'insertion d'un accepteur auxiliaire a un effet important sur les deux HOMO et LUMO, qui réduit la bande interdite. Nous trouvons que l'énergie de gap pour D1 est de 2.692 eV, ce qui est en bon accord avec la valeur obtenue expérimentalement (2.48 eV) [14]. En ajoutant la thiénodioxine, la thiénothiophène, le dithionothiophène et le thiazolothiazole en tant qu'accepteurs auxiliaires, l'énergie de gap diminue légèrement dans l'ordre D11 (2.499 eV)> D9 (2.465 eV)> D10 (2.435 eV)> D8 (2.222 eV). Aussi, après avoir introduit le 2-méthylbenzotriazole, le 2,3-la diméthylquinoxaline et le 2,3-diméthylthiéno [3,4-b]pyrazine, la bande interdite continue à diminuer près de 1.926 eV, ce qui correspond au colorant D7, aussi pour D6 (2.295 eV) et D5 (2.336 eV). Cependant, lorsque nous avons introduit le benzothiadiazole (BT) les énergies de gap sont fortement réduites dans l'ordre 1.887 eV (D2)> 1.764 eV (D3)> 1.544 eV (D4). Nous pouvons remarquer que le 1,2,5-la thiadiazolo[3,4-d]pyridazine a une influence en tant qu'accepteur auxiliaire pour nos colorants et indique que ce colorant (D4) présente les meilleures performances du photovoltaïque en le comparant avec les autres colorants conçus dans le cadre de cette étude. Les dérivés du benzothiadiazole sont bien connus pour permettre une modification structurale facile et ayant la capacité d'attirer les électrons en raison de leurs atomes d'azote insaturés [82]. De plus, les hétérocycles contenant l'azote sont considérés comme améliorant les propriétés du photovoltaïque [83].

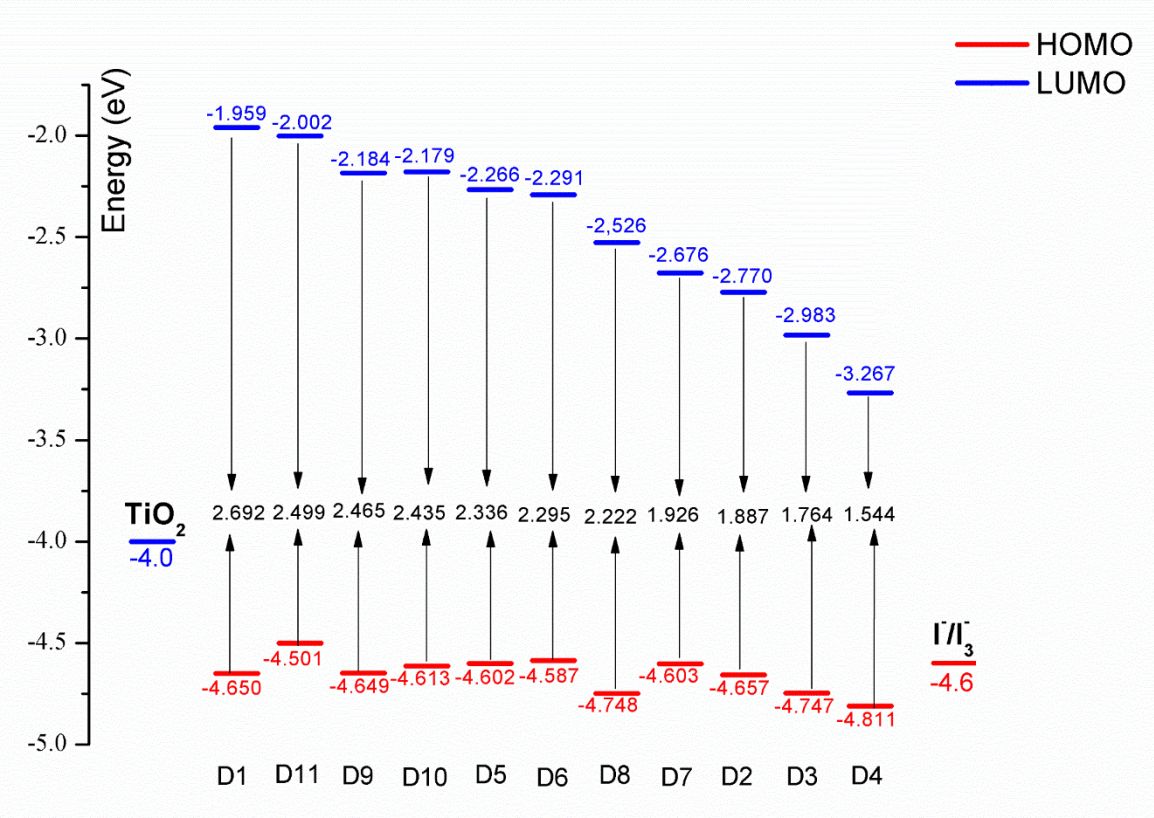


Figure V.14 : Diagramme énergétique schématique de tous les colorants, du TiO_2 et de l'électrolyte ($\mathbf{I^-/I_3^-}$).

7.3 Propriétés d'absorption

Les calculs TD-DFT sont devenus largement utilisés pour prédire les spectres UV-Visible. Pour appréhender les propriétés électroniques des colorants étudiés, la TD-DFT a été réalisée en utilisant différentes fonctionnelles ainsi que trois modèles de solvatation différents afin de comprendre l'effet de la fonctionnelle sur la précision des spectres d'absorption simulés comparés à l'expérience. Ainsi, pour sélectionner la fonctionnelle et le modèle de solvant appropriés, nous avons calculé les longueurs d'onde d'absorption maximales de la molécule étudiée D1 en utilisant B3LYP, PBE0, M06-2X, BHandHLYP, LC-ωPBE, CAM-B3LYP et ωB97X-D ainsi que trois modèles de solvant, à savoir le modèle du continuum polarisable avec le formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM), le modèle de continuum polarisable à conducteur (C-PCM) et le modèle de densité de solvatation (SMD). Ensuite, nous avons effectué des comparaisons avec l'expérience pour le système de référence [14]. Les longueurs d'onde d'absorption maximales calculées par rapport à la valeur expérimentale disponible et l'erreur absolue correspondante sont présentées dans le tableau V.9 et la figure V.15. Les longueurs d'onde d'absorption maximales ont été décalées

vers le bleu en augmentant la quantité d'échange HF dans la fonctionnelle de 0% à 100%. De plus, les valeurs des longueurs d'onde obtenues pour les trois modèles de solvants (IEF-PCM, CPCM et SMD) ont été légèrement augmentées. Comme nous pouvons l'observer sur la figure V.15, l'erreur absolue de la longueur d'onde d'absorption maximale calculée à partir des valeurs expérimentales indique que la fonctionnelle BHandHLYP, ayant la quantité d'échange HF de 50%, avec le modèle de solvant SMD, fournit les résultats les plus stables et les plus fiables, prédisant une longueur d'onde d'absorption maximale très proche des données expérimentales [14] avec une déviation absolue de 14 nm. Nous notons que le modèle de solvant a un effet inférieur à 1 nm sur la longueur d'onde d'absorption maximale. Nous avons donc choisi le modèle de solvant IEF-PCM au lieu du SMD. Ce choix est cohérent avec la méthodologie utilisée pour étudier les propriétés optiques des colorants du DSSC [47,48,84-86]. Par conséquent, sur la base de l'accord avec les données expérimentales, la fonctionnelle BHandHLYP en combinaison avec la base 6-31G(d, p) et le modèle de solvant IEF-PCM dans le chloroforme ont été sélectionnées pour discuter leur précision à reproduire les propriétés spectrales pour tous les colorants.

Tableau V.9 : Évaluation de la fonctionnelle et du modèle de solvant dans la prédiction TD-DFT du maximum d'absorption UV-Vis (λ_{max}) du colorant D1 dans le solvant chloroforme.

D1	B3LYP	PBE0	BHandHLYP	M062X	CAM-B3LYP	WB97XD	LC-wPBE
IEF-PCM	533.4	503.6	426.8	420.4	419.8	407.7	376.1
CPCM	532.8	503.1	427.1	420.6	420.2	408.1	376.5
SMD	534.3	504.1	427.8	421.2	420.9	408.7	377.0
Exp. [14]				442.0			

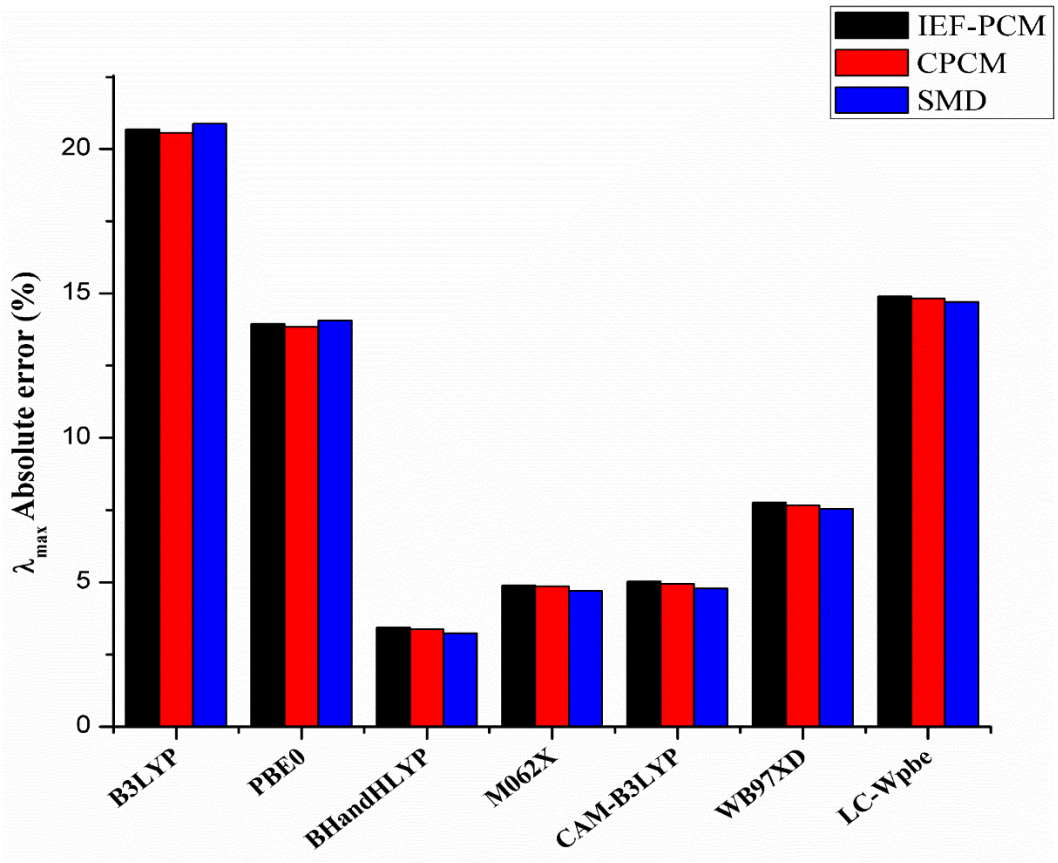


Figure V.15 : Les erreurs absolues des valeurs maximales des longueurs d'onde d'absorption à partir de la valeur expérimentale disponible des fonctionnelles sélectionnées en utilisant différents modèles de solvants pour le colorant D1.

La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), les énergies d'excitation verticale (E_{ex}), la force d'oscillateur (*f*) et la nature des transitions sont énumérés dans le tableau V.10 et le spectre correspondant est tracé sur la figure V.16. Les spectres montrent que tous les colorants ont un profil similaire, ce qui donne une bande principale intense à des énergies supérieures de 426.8 nm à 608.9 nm en solution de chloroforme. De plus, ces valeurs des spectres d'absorption obtenues indiquent que tous les colorants n'avoir qu'une seule bande dans la région visible ($400< \lambda_{abs}< 800$ nm). Les résultats indiquent que le colorant D4 permet de collecter plus de lumière à plus longue longueur d'onde, ce qui est favorable à une nouvelle augmentation du rendement de conversion de la lumière en électricité des cellules solaires correspondantes. Les spectres d'absorption de ces colorants présentent une bande d'absorption importante affectée à la transition π-π*. D'après la figure V.16, nous avons constaté que l'introduction d'unités d'acceptation auxiliaires entre le pont π et l'acide benzoïque a un effet important sur les spectres d'absorption. Selon le tableau V.10, une énergie d'excitation d'environ 2,91 eV est calculée pour le colorant D1 et diminue dans l'ordre

D1> D9 (2,74 eV)> D6 (2,68 eV)> D10 (2,64 eV)> D11 (2,63 eV)> D5 (2,61 eV)> D8 (2,51 eV)> D2 (2,33 eV)> D3 (2.17 eV)> D7 (2.14 eV)> D4 (2.04 eV) avec le changement de divers accepteurs auxiliaires montrant qu'il y a un décalage vers le rouge lors du passage de D1 à D10. Nous remarquons que la force d'oscillateur (*f*) obtenues sont diminuées, sauf pour les colorants D5, D8, D9, D10 et D11 où l'on constate une légère augmentation dûe aux différentes unités d'acceptation auxiliaires.

Tableau V.10 : Données de spectres d'absorption obtenues au niveau TD-DFT/BHandHLYP/6-31G(d,p) dans le chloroforme.

Colorant	λ_{max} (nm)	*f*	E_{ex} (eV)	Nature de transition
D1	426.8	1.818	2.91	HOMO → LUMO (0.62)
D2	532.7	1.500	2.33	HOMO → LUMO (0.60)
D3	570.8	1.550	2.17	HOMO → LUMO (0.61)
D4	608.9	1.392	2.04	HOMO → LUMO (0.62)
D5	474.8	2.142	2.61	HOMO → LUMO (0.61)
D6	461.9	1.878	2.68	HOMO → LUMO (0.59)
D7	579.8	1.556	2.14	HOMO → LUMO (0.62)
D8	494.6	2.352	2.51	HOMO → LUMO (0.58)
D9	453.3	2.489	2.74	HOMO → LUMO (0.58)
D10	469.4	2.709	2.64	HOMO → LUMO (0.58)
D11	470.9	2.096	2.63	HOMO → LUMO (0.62)

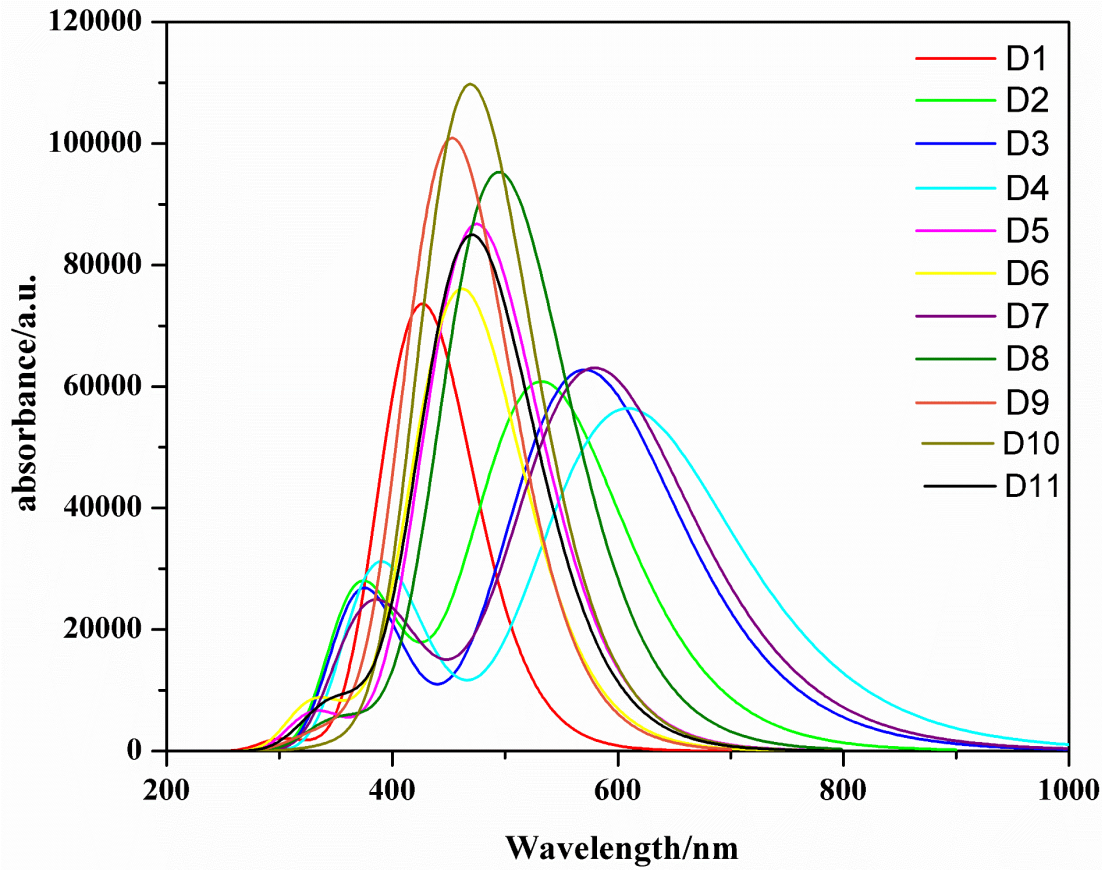


Figure V.16 : Spectres UV-visible d'absorption optiques simulés de tous les colorants avec les données calculées au niveau TD-DFT/BHandHLYP/ 6-31G(d,p) dans le solvant chloroforme.

7.4 Propriétés photovoltaïques

Comme cité précédemment, le rendement de conversion (η) des cellules solaires est principalement déterminé par la tension maximale à vide (V_{oc}) et la densité de courant de court-circuit (J_{sc}). Les valeurs calculées du V_{oc} des colorants étudiés vont de 0.733 à 2.041 eV par ordre décroissant D1>D11>D10>D9>D5>D6>D8>D7>D2>D3>D4 (tableau V.11). Mais nous remarquons que le V_{oc} a diminué de 1.308 eV, la raison étant que l'extension de la conjugaison peut provoquer une agrégation de colorants et un empilement π-π. Cela donc entraîne une diminution du V_{oc}, en considérant que l'extension du système π-conjugué diminue toujours le V_{oc} du DSSC, pourtant ces valeurs obtenues sont suffisantes pour une éventuelle injection efficace d'électrons dans la LUMO du semi-conducteur TiO_2.

Tableau V.11 : Les énergies des HOMOs, LUMOs et V_{oc} simulées de tous les colorants.

Colorant	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	V_{OC} (eV)
D1	-4.650	-1.959	2.041
D2	-4.657	-2.770	1.230
D3	-4.747	-2.983	1.017
D4	-4.811	-3.267	0.733
D5	-4.602	-2.266	1.734
D6	-4.587	-2.291	1.709
D7	-4.603	-2.676	1.324
D8	-4.748	-2.526	1.474
D9	-4.649	-2.184	1.816
D10	-4.613	-2.179	1.821
D11	-4.501	-2.002	1.998
TiO_2		-4.00	

L'efficacité de la collecte de la lumière, en tant que facteur important pour les colorants organiques compte tenu du rôle des colorants dans les DSSC, doit être aussi grande que possible. Les valeurs calculées de la LHE sont énumérées dans le tableau V.12, ces valeurs se situent dans un intervalle étroit (0.96-0.99) qui indique que tous les colorants donnent un photocourant analogue.

La densité de courant à court-circuit Jsc, telle qu'elle est connue, est influencée par divers paramètres, notamment l'efficacité de l'injection d'électrons Φ_{inj} qui, à son tour, est liée à la force motrice ΔG^{inject} d'électrons injectés de l'état excité au semi-conducteur. Les valeurs de E^{dye}, E^{dye*} et ΔG^{inject} sont regroupés dans le tableau V.12. Toutes les valeurs calculées de ΔG^{inject} sont négatives, ce qui implique que la bande de conduction de TiO_2 se trouve sous l'état excité des colorants ce qui indique que le processus d'injection d'électrons est spontané. La ΔG^{inject} des systèmes 1-11 augmente dans l'ordre de D1 (2,26)< D11 (2.13)< D6 (2.10)< D9 (2.09)< D10 (2.03)< D5 (2.01)< D8 (1.76)< D2 (1,67)< D7 (1,54)< D3 (1,43)< D4 (1.23). Ainsi, l'ordre des forces motrices de ces colorants est D1> D11> D6> D9> D10> D5> D8> D2> D7> D3> D4. Ces

résultats indiquent que tous les colorants sont plausibles en raison de la ΔG^{inject} négative, ce qui entraîne un η plus élevé.

Tableau V.12 : Estimation des paramètres électrochimiques pour tous les colorants.

Colorant	E^{dye}(eV)	E^{dye*}(eV)	E (eV)	ΔG^{inject} (eV)	*f*	LHE
D1	4.65	1.74	2.91	-2.26	1.818	0.98
D2	4.66	2.33	2.33	-1.67	1.500	0.96
D3	4.75	2.57	2.17	-1.43	1.550	0.97
D4	4.81	2.77	2.04	-1.23	1.392	0.96
D5	4.60	1.99	2.61	-2.01	2.142	0.99
D6	4.59	1.90	2.68	-2.10	1.878	0.98
D7	4.60	2.46	2.14	-1.54	1.556	0.97
D8	4.74	2.24	2.51	-1.76	2.352	0.99
D9	4.65	1.91	2.74	-2.09	2.489	0.99
D10	4.61	1.97	2.64	-2.03	2.709	0.99
D11	4.50	1.87	2.63	-2.13	2.096	0.99

8. Conclusion

En résumé, des colorants D-π-A et D-π-A-A basés sur IDTTPA ont été conçus pour étudier leur capacité de collecte de la lumière et les performances du DSSC avec les méthodes DFT et TD-DFT soit en changeant le groupement d'ancrage ou bien en introduisant divers accepteurs auxiliaires. Nous avons discuté les paramètres clés telles que l'énergie de gap, la tension maximale en circuit ouvert V_{OC}, l'efficacité de la collecte de la lumière LHE et la force d'injection des électrons ΔG^{inject} et d'autres facteurs dans le but de prévoir des candidats prometteurs pour l'amélioration des propriétés photovoltaïques des sensibilisateurs aux colorants. Nos résultats ont montré que l'ajout d'un accepteur auxiliaire dans le noyau du colorant D1 ou bien la substitution du groupement d'ancrage dans le cas de la deuxième partie ont permis une diminution au niveau de l'énergie de gap et un déplacement vers le rouge pour les spectres d'absorption, ce qui permettrait d'atteindre des rendements de conversion de la cellule importants.

9. Références

[1] Z. Yao, M. Zhang, H. Wu, L. Yang, R. Li, and P. Wang, J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 3799.
[2] B. O'Regan and M. Gra¨ tzel, Nature 353 (1991) 737.
[3] B. Xu, D. Bi, Y. Hua, P. Liu, M. Cheng, M. Grätzel, L. Kloo, A. Hagfeldt, and L. Sun, Energy Environ. Sci. 9 (2016) 873.
[4] I.N. Obotowo, I.B. Obot, and U.J. Ekpe, J. Mol. Struct. 1122 (2016) 80.
[5] N. Li, N. Pan, D. Li, and S. Lin, Int. J. Photoenergy 2013 (2013) 5.
[6] C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.- G. Wu, S.M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, ACS Nano 3 (2009) 3103.
[7] M. Tercan and O. Dayan, J. Electron. Mater. 1 (2018).
[8] W.-Q. Wu, Y.-F. Xu, H.-S. Rao, C.-Y. Su, and D.-B. Kuang, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 6437.
[9] A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, and M. Gra¨ tzel, Science 334 (2011) 629.
[10] A. Mishra, M.K.R. Fischer, and P. Ba¨uerle, Angew. Chemie Int. Ed. 48 (2009) 2474.
[11] Y. Ooyama and Y. Harima, European. J. Org. Chem. 2009 (2009) 2903.
[12] F. Ambrosio, N. Martsinovich, A. Troisi, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 2622-2629.
[13] M. Pastore, F.D. Angelis, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 920-928.
[14] Z. Liu, K. Duan, H. Guo, Y. Deng, H. Huang, X. Yi, H. Chen, S. Tan**,** Dyes Pigm. 140 (2017) 312–319.
[15] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).
[16] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648−5652.
[17] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B: Condens. Matter. 37 (1988) 785.
[18] G.A. Petersson, M.A. Al-Laham, J. Chem. Phys. 94 (1991) 6081-6090.
[19] S. ElKhattabi, M. Hachi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, J. Mol. Model. 25 (2019) 9.
[20] M. Hachi, S. El Khattabi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, J. Mater. Environ. Sci. 9 (2018) 1200.
[21] R. El Mouhi, S. El Khattabi, M.Hachi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour· M. Mcharfi, M. Bouachrine, Res. Chem. Intermed. 3 (2018) 45.
[22] R. Tarsang, V. Promarak, T. Sudyoadsuk, S. Namuangruk, S. Jungsuttiwong, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 273 (2014) 8.
[23] N.M. O'boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, J. Comput. Chem. 29 (2008) 839-845.
[24] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 110 (1999) 5029.
[25] A. Slimi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, Journal of Elec. Materi. 48 (2019) 4452.
[26] C. Adamo, V. Barone, Chem. Phys. Lett. 330 (2000) 152–160.
[27] B.J. Delley, Chem. Phys. 113 (2000) 7756.
[28] B.J. Delley, Chem. Phys. 92 (1990) 508.
[29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.

[30] N. Benedek, I. Snook, K. Latham, I. Yarovsky, J. Chem. Phys. 122 (2005) 144102.
[31] V. Barone, M. Cossi, J. Phys. Chem. A. 102 (1998) 1995-2001.
[32] J. Y. Mao, N. N. He, Z. J. Ning, Q. Zhang, F. L. Guo, L. Chen, W. J. Wu, J. L. Hua, H. Tian, Angew. Chem. Int. Edit. 51 (2012) 9873.
[33] C.I. Opera, P. Panait, F. Cimpoesu, M. Ferbinteanu, M.A. Girtu, Materials, 6 (2013) 2372–2392.
[34] W.R. Duncan, O.V. Prezhdo, Annu. Rev. Phys. Chem. 58 (2007) 143–184.
[35] P. Persson, R. Bergström, S. Lunell, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 10348–10351.
[36] F. De Angelis, A. Tilocca, A. Selloni, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 15024–15025.
[37] R.o. Sánchez-de-Armas, J. Oviedo López, M.A. San-Miguel, J.F. Sanz, P. Ordejón, M. Pruneda, J. Chem. Theory Comput. 6 (2010) 2856–2865.
[38] H-C. Zhu, C-F. Li, Z-H. Fu, S-S. Wei, X-F. Zhu, J. Zhang, Appl. Surf. Sci. 455 (2018) 1095-1105.
[39] J. Zhang, H.-C. Zhu, R.-L. Zhong, L. Wang, Z.-M. Su, Org. Electron. 54 (2018) 104–113.
[40] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska and M. Grätzel, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 8981-8987.
[41] Y. Li, P. Song, Y. Yang, F. Ma, Y. Lia, New J. Chem. 41 (2017) 12808-12829.
[42] S. Mandal, R. Vedarajan, N. Matsumi, K. Ramanujam, ChemistrySelect, 3 (2018) 3582-3590.
[43] U. Mehmood, I. A. Hussein, M. Daud, S. Ahmed, K. Harrabi, Dyes Pigm. 118 (2015) 152-158.
[44] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 11023-11033.
[45] C. Lin, Q. Xia, K. Li, J. Li, Z. Yang, J. Korean Phys. Soc. 72 (2018) 1307-1312.
[46] M. Snehalatha, C. Ravikumar, I. Hubert Joe, N. Sekar, V.S. Jayakumar, Spectrochim. Acta A, 72 (2009) 654-662.
[47] A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, and M. Bouachrine, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 124 (2014) 646.
[48] A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, and M. Bouachrine, J. Mater. Environ. Sci. 7 (2016) 834-844.
[49] S. Ahmad, E. Guille´n, L. Kavan, M. Gra¨ tzel, and M.K. Nazeeruddin, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 3439.
[50] D. Seo, K.-W. Park, J. Kim, J. Hong, and K. Kwak, Comput. Theor. Chem. 1081 (2016) 30.
[51] W. Zhu, Y. Wu, S. Wang, W. Li, X. Li, J. Chen, Z. Wang, and H. Tian, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 756.
[52] H. Choi, C. Baik, S.O. Kang, J. Ko, M.-S. Kang, M.K. Nazeeruddin, and M. Gra¨ tzel, Angew. Chemie. 120 (2008) 333.
[53] J. Tang, W. Wu, J. Hua, J. Li, X. Li, and H. Tian, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 982.
[54] B.-G. Kim, C.-G. Zhen, E.J. Jeong, J. Kieffer, and J. Kim, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 1606.
[55] B.-G. Kim, K. Chung, and J. Kim, Chem. A Eur. J. 19 (2013) 5220.
[56] Y. Wu, W.-H. Zhu, S.M. Zakeeruddin, and M. Gratzel, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 9307.

[57] Y. Wu and W. Zhu, Chem. Soc. Rev. 42 (2013) 2039.
[58] S. Chaurasia, C.-Y. Hsu, H.-H. Chou, and J.T. Lin, Org. Electron. 15 (2014) 378.
[59] J. Wang, F. Q. Bai, B. H. Xia, L. Feng, H. X. Zhang, Q.J. Pan, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 2206.
[60] C. Jia, Z. Wan, J. Zhang, Z. Li, X. Yao, Y. Shi, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 86 (2012) 387.
[61] J. Preat, C. Michaux, D. Jacquemin, E. A. Perpète, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 16821.
[62] J. Preat, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 16716.
[63] Z. Wan, C. Jia, J. Zhang, Y. Duan, Y. Lin, Y. Shi, J. Power Sources. 199 (2012) 426.
[64] C.-C. Chiu, Y.-C. Sheng, W.-J. Lin, R. Juwita, C.-J. Tan, H.-H.G. Tsai, ACS Omega. 3 (2018) 433.
[65] J. Zhang, Y.H. Kan, H.B. Li, Y. Geng, Y. Wu, & Z.M. Su, Dye. Pigment. 95 (2012) 313.
[66] J. B. Foresman and Æ. Frisch, 3rd ed. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2015)
[67] (a) C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158. (b) Y. Wen, W. Wu, Yuanyuan Li, W. Zhang, Z. Zeng, L. Wang, J. Zhang, J. Power Sources. 326 (2016) 193.
[68] Y. Zhao, D.G. Truhlar, Theor. Chem. Acc. 120 (2008) 215.
[69] O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 125 (2006) 234109.
[70] O.A. Vydrov, J. Heyd, A. V. Krukau, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 125 (2006) 74106.
[71] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 51.
[72] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 6615.
[73] C. M. Aono, M. D. Coutinho-Neto, R. Miotto, P. Homem-de-Mello, J. Phys. Chem. C. 122 (2018) 27256.
[74] J. Grant Hill, Int. J. Quantum Chem., 113 (2013) 21.
[75] Y.K. Eom, J.Y. Hong, J. Kim, & H.K. Kim, Dye. Pigment, 136 (2017) 496.
[76] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Chem. Rev. 105 (2005) 2999.
[77] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, J. Comput. Chem. 24 (2003) 669.
[78] A. Rubio, A. Marquez, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 4436.
[79] A. Justyniarski, J.K. Zaręba, P. Hańczyc, P. Fita, M. Chołuj, R. Zaleśny, & M. Samoć, J. Mater. Chem. C. 6 (2018) 4384.
[80] C. Zhu and L. Fang, Macromol. Rapid Commun. 39 (2018) 1700241.
[81] G. Zhang, Y. Bai, R. Li, D. Shi, S. Wenger, S.M. Zakeeruddin, M. Grtzel, and P. Wang, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 92.
[82] L. Zhang, K. Pei, H. Zhao, S. Wu, Y. Wang, and J. Gao, Chem. Phys. Lett. 543 (2012) 199.
[83] H. Kusama, H. Orita, and H. Sugihara, Langmuir 24 (2008) 4411.
[84] M. Bourass, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, F. Serein-Spirau, T. Jarrosson, J.P. Lère-Porte, J.M. Sotiropoulos, M. Bouachrine, Der Pharma Chem. 5 (2013) 144.
[85] M. Bourass, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, S.M. Bouzzine, M. Bouachrine, Chem. Cent. J. 10 (2016) 67.
[86] H. Sadki, M. Bourass, M.N. Bennani, M. Bouachrine, Res. Chem. Intermed. 44 (2018) 6071-6085

Conclusion générale

Les cellules solaires photovoltaïques organiques présentent des propriétés très intéressantes notamment leur flexibilité et la possibilité d'être réalisées avec de grandes surfaces. Cependant leur stabilité et leur rendement doivent être considérablement améliorés dans l'état actuel de la recherche dans le photovoltaïque.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique des semi-conducteurs organiques π-conjugués de différents types à base de triphénylamine utilisables comme matériaux donneurs dans la couche active soit pour les cellules solaires organiques à hétérojonction (BHJ) ou pour les cellules solaires sensibilisées à colorants (DSSC).

Nous avons dans un premier temps effectué une revue générale sur les cellules solaires organiques. Nous avons présenté les types et détaillé le principe de fonctionnement des différentes cellules solaires et différents paramètres influençant le rendement de conversion global. Nous avons souligné aussi l'intérêt du formalisme DFT et TD-DFT comme méthodes intéressantes pour simuler les différentes propriétés des semi-conducteurs π-conjugués dérivés de triphénylamine comme matériaux actifs dans le domaine de l'électronique organique.

Dans un premier temps, nous avons étudié théoriquement par le biais de la DFT et la TD-DFT deux séries de molécules π-conjuguées de type D-π-D et D-π-A à base de triphénylamine contenant des α,β-diarylacrylonitrile. Cette étude nous a permis de concevoir des molécules et de situer les niveaux énergétiques théoriques des orbitales frontières de ces molécules et leurs gaps optiques théoriques permettant ainsi d'établir des relations entre les structures et les propriétés électroniques de ces semi-conducteurs.

Nous avons conclu d'après les résultats obtenus que les structures optimisées pour tous les colorants montrent qu'ils ont des conformations coplanaires similaires. Ce qui devrait améliorer le transfert d'électrons du donneur vers l'accepteur. Les énergies de gap des molécules étudiées diffèrent légèrement et absorbent aussi le mieux dans le domaine UV-visible montrant que ces classes de colorants à base de triphénylamine sélectionnés pourraient être utilisés comme des candidats potentiels pour les BHJ et les DSSC.

Dans un deuxième temps, nous avons choisi une molécule de référence à base de IDTTPA dérivé du triphenylamine et nous avons recherché les différents propriétés électroniques et photophysiques en substituant divers groupes d'accepteurs pour l'utilisation dans les cellules solaires de type BHJ.

Afin de choisir la méthode de calcul la plus convenable et fiable, nous avons sélectionné cinq autres fonctionnelles de la famille du Minnesota, où la fonctionnelle hybride globale, SOGGA11X a prédit la λ_{abs} de la molécule D1 proche de la valeur expérimentale. Ainsi, les spectres d'absorption et les états excités de toutes les structures conçues (D/A) ont été calculés au niveau TD-DFT/SOGGA11X/6-31G(d,p). Dans cette étude, nous avons calculé en plus les énergies du PI, de l'AE et de réorganisation pour prévoir si les dérivés de BT contenant des cycles hétéroatomiques incorporés pourraient améliorer considérablement la capacité de collecte de la lumière pour les petites molécules donneur-accepteur correspondantes. En outre, la modulation du groupement accepteur a permis d'améliorer certains paramètres de transfert de charge, notamment la q^{CT}, la D^{CT} et μ^{CT}.

Une autre étude a été consacrée à l'adsorption des colorants D-π-A sur la surface du TiO_2 en modifiant le groupement d'ancrage. Les structures électroniques, la densité d'états (DOS), l'analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO), les spectres UV-Vis, et certains paramètres clés comme l'efficacité de la collecte de la lumière (LHE), et la force motrice de l'injection d'électrons (ΔG^{inject}), ont été calculées pour prédire les colorants les plus appropriés pour l'application du DSSC.

Une autre série de 11 colorants organiques a été sélectionnée avec une structure D-π-A-A, cette fois-ci nous avons introduit un accepteur auxiliaire dans le corps de la molécule pour faciliter le transfert d'électrons du donneur à l'accepteur. Les calculs employés ont révélé que la longueur d'onde maximale a été reproduite avec précision par la fonctionnelle BHandHLYP. Les résultats indiquent que l'ajout d'un accepteur auxiliaire au cœur de la molécule de colorant a un effet significatif sur plusieurs propriétés, y compris la planéité montrée aussi que la diminution de l'énergie de gap de 1.15 eV, et un décalage bathochromique de 180 nm. Il a été constaté que le colorant D4 avec l'accepteur auxiliaire 1,2,5-la thiadiazolo[3,4-d]pyridazine présente une forte tendance à la planéité, et possèdent les valeurs les plus basses pour la bande interdite et une absorption maximale de longueur d'onde de 608.85 nm, ce qui fait que ce colorant présente et peut être utilisé comme un candidat prometteur pour les DSSC.

En perspective de ce travail, nous envisageons de continuer de chercher de nouveaux matériaux π-conjugués pour l'utilisation dans les cellules à pérovskite dans le but d'améliorer le rendement de conversion de lumière. Dans le domaine du photovoltaïque organique nous envisageons de collaborer avec des laboratoires afin de tester expérimentalement ces molécules.