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

كلية العلوم ظهر المهراز فاس
ⵜⴰⵖⵢⵍⵓⵎⵜ ⵏ ⵜⵣⵔⴼⵜ ⵎⴷⵓⵖ ⵎⵣⵔⴰⵖ ⴼⵙ
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ FES

N° d'ordre : 20/2024

Centre des Etudes : ***Sciences et Techniques et Sciences Médicales***

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

Discipline : ***Chimie***
Spécialité : ***Chimie-physique Appliquée***
Laboratoire : ***Laboratoire d'Ingénierie, Modélisation et Analyse des Systèmes***

THÈSE DE DOCTORAT

Etude théorique des propriétés optoélectroniques de nouveaux matériaux π-conjugués à base de pyranylidène pour des applications en cellules solaires organiques.

Présentée par :

BOUZINEB Yassir

Soutenue le **18/05/2024** devant le jury :

Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
Pr MCHARFI Mohammed	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès	Président
Pr AMMARI Mohammed	PES	Faculté des Sciences et Techniques-Tanger	Rapporteur
Pr BEN ALLAL Laïla	PES	Faculté des Sciences et Techniques-Tanger	Rapporteur
Pr SFAIRA Mouhcine	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès	Rapporteur
Pr BENZAKOUR Mohammed	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès	Examinateur
Pr ELKHATTABI Souad	PES	Ecole Nationale des Sciences appliquées-Fès	Examinateur
Pr EL HALLAOUI Menana	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès	Examinateur
Pr TOUIMI BENJELLOUN Adil	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz-Fès	Directeur de thèse
Pr BOUACHRINE Mohammed	PES	Faculté des Sciences Meknès -Meknès	Co-Directeur de thèse

Année Universitaire : 2023-2024

Remerciements

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

J'aimerais tout d'abord remercier chaleureusement mon directeur de thèse Pr Adil TOUIMI BENJELLOUN, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, et mon co-directeur Pr Mohammed BOUACHRINE, Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour votre précieuse guidance et votre soutien inestimable tout au long de ma thèse. Votre expertise conjointe et vos conseils avisés ont été des atouts essentiels dans la réussite de ce projet. Merci infiniment pour votre engagement et votre dévouement sans faille.

Je remercie sincèrement Pr Mohammed MCHARFI, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je suis tout particulièrement sensible à l'honneur que m'ont fait les professeurs : Pr Mohammed AMMARI, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Pr Laïla BEN ALLAL, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Pr Mouhcine SFAIRA, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Mes remerciements vont également adressés à Pr Mohammed BENZAKOUR, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, et à Pr Souad ELKHATTABI, Professeur à l'Ecole Nationale des Sciences appliquées de Fès et à Pr Menana EL HALLAOUI, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie profondément mes parents, mon frère et ma sœur pour l'intérêt qu'ils ont toujours eu pour mes travaux.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues de notre laboratoire et je remercie tout particulièrement mes collègues thésards.

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

Table des matières

Production scientifique …….. i
Résumé …… iii
Abstract …….. iv
Liste des Figures ……..... v
Liste des Tableaux ……. vi
Introduction générale …… 1

Chapitre 1 : Généralités sur les cellules photovoltaïques …….. 5

1. Introduction …….. 6
2. Le rayonnement solaire …… 7
3. Le semi-conducteur organique …… 9
4. L'effet photovoltaïque ……. 11
5. Cellules photovoltaïques organiques et hybrides ……... 12
5.1. Cellule photovoltaïque organique ……... 13
5.1.1. Principe de fonctionnement …… 13
5.1.2. Structure des cellules photovoltaïques organiques …… 15
A. Cellules de type Schottky (structure monocouche) …… 16
B. Cellules bicouches : hétérojonction planaire D/A …….. 17
C. Cellules à hétérojonction volumique ou BHJ ……. 18
5.2. Cellules photovoltaïques hybrides …….. 19
5.2.1. Cellules sensibilisées par un colorant (DSSC) …….. 19
5.2.2. Cellules solaire à pérovskite …….. 20
6. Paramètres pour la caractérisation des cellules solaires …….. 21
6.1. Caractéristique densité de courant-tension J(V) ……. 21
6.2. Tension en circuit ouvert V_{OC} ……. 22
6.3. Densité de courant de court-circuit (J_{SC}) …… 22
6.4. Facteur de forme …….. 22
6.5. Rendement photovoltaïque (η) …… 23

Références …… 23

Chapitre 2 : Méthodes et approximations de la chimie quantique …….. 25

1. Introduction …….. 26
2. Équations et principes fondamentaux …… 26
2.1. Équation de Schrödinger …… 26
2.2. Approximation de Born-Oppenheimer ……... 27
2.3. La méthode de Hartree-Fock (HF) ……. 29

2.4. Limites de la méthode Hartree-Fock ……. 29
3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) ……... 30
3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn …… 31
3.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn …….. 31
3.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn …….. 32
3.2. Equations de Kohn-Sham …….. 32
3.3. Approximation de la densité locale (LDA) …… 35
3.4. Approximation de gradient généralisé GGA ...……... 36
3.4.1. Fonctionnelles d'échange et de corrélation……..……... 36
3.4.2. Fonctionnelles hybrides …….. 37
4. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) ……. 39
5. Bases d'orbitales atomiques ……. 42
5.1. Bases atomiques minimales ...……. 43
5.2. Bases atomiques étendues ...…… 43
5.3. Fonctions de polarisation …… 44
5.4. Fonctions diffuses ……... 44
6. Description de solvant …….. 45
7. Conclusion ……. 46

Références …….. 46

Chapitre 3: Étude théorique des sensibilisateurs organiques basés sur le 2, 6-diphényl-4H-pyranylidène /1, 3, 4-oxadiazole pour les cellules solaires à colorant (DSSC) ……. 48

Résumé …….. 49
1. Introduction …….. 50
2. Computational details …….. 51
3. Results and discussion …….. 52
3.1. Ground-State Geometries ……... 52
3.2. Frontier Molecular Orbitals and Energy Levels of the Designed Dyes ……. 55
3.4. Absorption Properties …… 58
3.5. Photovoltaic Properties ……... 60
3.6. Optical properties of dye adsorbed onto TiO_2 …… 62
4. Conclusion ……. 64

References ……. 65

Chapitre 4 : Étude théorique de l'effet de la modification de l'accepteur auxiliaire sur la performance des colorants organiques D-A'-A utilisés comme sensibilisateurs dans les DSSC …… 68

Résumé ……... 69
1. Introduction …….. 70

2. Methodology …….. 71
2.1. Theoretical background …….. 71
2.2. Computational details …… 73
3. Results and discussion …….. 73
3.1. Assessment of methodology ……... 73
3.2. Optimized structures of isolated dyes …… 75
3.3. Frontier molecular orbitals (FMOs) …… 77
3.4. Natural bond orbital (NBO) analysis …….. 79
3.5. Charge transfer …… 80
3.6. Nonlinear optical properties (NLO) …… 82
3.7. Molecular electrostatic potential (MEP) …… 84
3.8. Optical properties of isolated dyes ……. 85
3.9. IP, EA and reorganization energy and the excited-state lifetime ……... 87
3.10. Photovoltaic properties ……. 89
3.11. Dye adsorption on $(TiO_2)_8$ …… 90
3.12. Optoelectronic properties of dye@$(TiO_2)_8$ compounds …… 91
4. Conclusion ……. 92

References ……. 93

Chapitre 5 : L'effet de la modification structurale de nouvelles molécules D-π-A-π-D sur leur performance en tant que donneurs dans les cellules solaires à hétérojonction en volume : Étude théorique ……. 96

Résumé ……... 97
1. Introduction …….. 98
2. Computational details …….. 100
3. Results and discussion …….. 101
3.1. Choice of method …… 101
3.2. Optimized geometry of the studied structures …… 102
3.3. Frontier molecular orbitals (FMOs) and density of states (DOS) analysis …… 103
3.4. Quantum-chemical parameters …….. 108
3.5. Ionization potential (IP) and electron affinity (EA) ……... 109
3.6. Natural bond orbital (NBO) analysis …….. 110
3.7. Molecular electrostatic potential (MEP) ……. 111
3.8. UV-Visible absorption spectra ……... 113
3.9. Reorganization energy …… 114
3.10. Photovoltaic properties ……. 116
3.11. Transition Density Matrix Analysis and Exciton Binding Energy ……... 119
3.12. Comparison between the designed molecules and the reference molecules SMR and PTB7-Th …… 121
3.13. D/A Interfacial charge transfer and interfacial Binding Energy ……... 122

4. Conclusion ……. 125

References …….. 126

Conclusion Générale …….. 129

Production Scientifique

Publications internationaux:

1- **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) 346.

2- **Yassir Bouzineb**, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, Theoretical investigation of the effect of changing the auxiliary acceptor on the performance of organic D-A'-A dyes used as sensitizers in DSSCs, Journal of Molecular Modeling, 29 (2023) 365.

3-**Yassir Bouzineb**, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, Computational study of new pyranylidene-based D-π-A-A dyes: Effect of the change of the auxiliary acceptor, E3S Web of Conferences, 469 (2023) 00040.

4-Yassir Bouzineb, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, The effect of structural modification of novel D-π-A-π-D molecules on their performance as donors in bulk heterojunction solar cells: Theoretical investigation, Computational and Theoretical Chemistry, 1232 (2024) 114467.

Communications Orales :

1- Yassir Bouzineb, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Marzouk Raftani, Mohammed Bouachrine, The effect of changing the auxiliary acceptor in D-A-π-A dyes on the efficiency of dye-sensitized solar cells (DSSCs) : a DFT computational study, The first edition of the International Scopus Congress on "Environment and Natural Resources : Challenges and Solutions (ENRSC2021)", 24-25th, November 2021, Khenifra, Morocco.

2- Yassir Bouzineb, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Marzouk Raftani, Mohammed Bouachrine, THEORETICAL STUDY OF NEW DYES OF STRUCTURE D-π-A-A BASED ON PYRANYLIDENE, The Fourth Edition of the International Virtual Congress on Water and Environment Studies "CI3E'2021", 15-17 December 2021, Fez, Morocco.

3- Yassir Bouzineb, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, Effects of Auxiliary Acceptor on Photovoltaic Parameters of Novel Dyes for DSSCs: DFT/TD-DFT Studies, The 3$^{rd.}$ edition of Oriental Days for the Environment "Green Lab. Solution for Sustainable Development", December 16-18, 2022, Oujda, Morocco.

4- Yassir Bouzineb, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, COMPUTATIONAL STUDY OF NEW SMALL ORGANIC MOLECULES FOR EFFICIENT BULK HETEROJUNCTION ORGANIC SOLAR CELLS, 1er Congrès International des Ressources Naturelles et Environement, 14-16 Novembre 2023, Faculté Polydisciplinaire de Taza, Maroc.

5- Yassir Bouzineb, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, Computational study of new pyranylidene-based D-π-A-A dyes: effect of the change of the auxiliary acceptor, International Conference on Energy and Green Computing ICEGC'2023 Second Edition, November 23-24, 2023, Faculty of Sciences Dhar El Mahraz, Fez, Morocco.

6- Yassir Bouzineb, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, Computational study of the effect of changing the auxiliary acceptor in D-A-π-A structure dyes on the optoelectronic properties of dye-sensitized solar cells (DSSCs), The first International Conference on Advanced Materials for Sustainable Energy and Engineering (ICAMSEE'23), 27th to 29th of November, 2023, Meknes, Morocco.

Communications Affichées:

1- Yassir Bouzineb, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Marzouk Raftani, Mohammed Bouachrine, New organic dyes based on 1, 3, 4- Oxadiazole for solar cells: DFT and TD-DFT investigation, Conférence Internationale de Management de L'Environnement, des Ressources Naturelles et de La Santé, 24- 25-26 Juin 2020, Errachidia, Maroc.

2- Yassir Bouzineb, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Bouachrine, New organic dyes based on pyranylidene : computational study, The 6th International Conference on Materials and Environment (ICME6-2022), 19-20 December 2022, Faculty of Sciences, Meknes, Morocco.

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 sensibilisées 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 la Pyranylidène 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).

Les méthodes quantiques de type DFT et TD-DFT ont été utilisées pour étudier les différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et photovoltaïques des séries de molécules objets de notre travail. Les 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.

Les gap énergétiques des différentes séries de molécules étudiées ont diminué d'une manière significative, présentent une meilleure absorption dans le domaine UV-visible avec un déplacement important vers le rouge montrant que ces classes de molécules à base de Pyranylidène sélectionnées pourraient être utilisées comme des candidats potentiels pour des cellules BHJ ou DSSC performantes.

Mots-clés : DSSC; BHJ; Pyranylidène; DFT; TD-DFT ; propriétés optoélectroniques.

Abstract

Organic photovoltaic solar cells have very interesting properties, particularly in terms of their flexibility and the possibility of being made with large surfaces. In recent years, organic heterojunction solar cells (BHJs) and dye-sensitised solar cells (DSSCs) have undergone enormous progress in fundamental understanding and development. However, their stability and efficiency need to be significantly improved.

This work focuses on the theoretical study of novel π-conjugated organic semiconductors derived from Pyranylidene for use as donor materials in the active layer of donor/acceptor heterojunction organic solar cells or as potential sensitizers for dye sensitised solar cells (DSSCs).

DFT and TD-DFT methods were used to describe the different structural, electronic, optical and photovoltaic properties of the series of molecules studied. The optimised structures for all the dyes show that they have similar coplanar conformations; this should improve electron transfer from donor to acceptor.

The energy gaps of the different series of molecules studied decreased significantly and show absorb a better absorption in the UV-visible range with a significant red shift showing that these selected classes of Pyranylidene-based molecules which could be used as potential candidates for BHJ or DSSC applications.

Key words: DSSC; BHJ; Pyranylidene; DFT; TD-DFT; optoelectronic properties.

Liste des Figures

Figure 1.1 :	Incidence du rayonnement solaire sur la Terre …….…..……	8
Figure 1.2 **:**	Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5 ……..	8
Figure 1.3 :	Quelques molécules conjuguées : Butadiène (à droite) et furane (à gauche)……...…	9
Figure 1.4 **:**	Représentation de la structure de bandes pour les différents types de matériaux……	12
Figure 1.5 **:**	Valeurs limites des rendements de photo-conversion des différentes technologies photovoltaïques	12
Figure 1.6 **:**	Structure d'une cellule photovoltaïque organique……..……	13
Figure 1.7 **:**	Les quatre étapes de la conversion photovoltaïque organique avec une couche active de type D/A……...	13
Figure 1.8 **:**	Structure d'une cellule de type Schottky (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie ITO/matériau organique/Al (à droite) ……...……..	16
Figure 1.9 **:**	Schéma de la structure d'une cellule bicouche (à gauche), représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/donneur/accepteur/Al (à droite). ……...	17
Figure 1.10 **:**	Structure d'une cellule solaire organique de type hétérojonction en volume …….	18
Figure 1.11 **:**	Structure et principe de fonctionnement d'une cellule de Grätzel ……..	20
Figure 1.12 **:**	**S**tructure d'un cristal de pérovskite générique ABX_3 ……..……	21
Figure 1.13 **:**	Caractéristique densité de courant-tension et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque.	21
Figure 3.1 :	Chemical structures of the studied molecules D1-D10……	51
Figure 3.2 :	Optimized ground state structures of all studied dyes D1-D10 ……...	54
Figure 3.3 :	The contour of HOMO and LUMO orbitals for the studied dyes D1-D10 …….	56
Figure 3.4 :	Schematic energy diagram of the dyes D1-D10, TiO_2 and electrolyte (I^-/I_3^-). ……...	57
Figure 3.5 :	Simulated UV–visible optical absorption spectra of all dyes with data calculated by TD-DFT at CAM-B3LYP/6-31G (d,p) level in THF solvent. ……...	60
Figure 3.6 :	Ground state optimized geometries of dye/$(TiO_2)_8$ cluster obtained using DMol^3. …….…...	63
Figure 3.7 :	Computed UV-Vis absorption spectra of dye/$(TiO_2)_8$ cluster obtained using CAM-B3LYP/6-31G(d,p) method. ……..……	63
Figure 4.1 :	Chemical structure of the dyes investigated (D1-D8) ……..……	71
Figure 4.2 :	Optimized structures of all isolated dyes. ……..……	76
Figure 4.3 :	The FMO values for all dyes studied, TiO_2 and electrolyte (I^-/I_3^-) ……..……..	78
Figure 4.4 :	The contour plots of FMOs of all the dyes studied. ……	79
Figure 4.5 :	The MEP maps of all studied dyes……..…….	84
Figure 4.6 :	UV-Vis absorption spectra of all dyes. ……..……..	85
Figure 4.7 :	Optimized geometries of dye@$(TiO_2)_8$ compounds. ……..……..	90
Figure 4.8 :	FMO of all dye@$(TiO_2)_8$ compounds. ……..……..	91
Figure 4.9 :	Absorption spectra of all compounds dye@$(TiO_2)_8$. ……..……..	92
Figure 5.1 :	Structure of the molecules investigated SMi (i=R, 1-7). ……..……	99
Figure 5.2 :	Band gap values of SMR at several functionals using the 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets. ……..	101
Figure 5.3 :	Maximum absorption length values of SMR at different functionals with the 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) base sets. ……..……	102
Figure 5.4 :	Optimization of the ground state structures of SMR, and SM1-SM7. ……...	103
Figure 5.5 :	HOMO, LUMO and E_{gap} energy diagrams for SMi (i=R, 1-7) and $PC_{61}BM$ molecules. ……...	104
Figure 5.6 :	The contour plots of the HOMO and LUMO of all the compounds under study ……...	106
Figure 5.7 :	DOS graphs of all molecules SMi(i=R,1-7) ……...	107
Figure 5.8 :	MEP maps for the investigated compounds ……...	112
Figure 5.9 :	Absorption spectra of the investigated molecules. ……..	114
Figure 5.10 :	TDM map of all studied molecules ……..…..	120
Figure 5.11 :	The donor/acceptor interface FMOs of SMi(i=R, 1-7)/$PC_{61}BM$. ……..……	125

Liste des Tableaux

Table 3.1 : The band gap energy (E_{gap}) for D1 obtained by DFT using B3LYP/6-31G(d,p) and B3LYP/6-311+G(2d,2p), compared with that obtained experimentally ……..…. 53

Table 3.2 : The selected parameters from the optimized geometries in the ground state of studied dyes at B3LYP/6-31G(d,p) ……..…….. 55

Table 3.3 : Values of E_{HOMO}, E_{LUMO}, and E_{gap} for the studied dyes, as calculated at the B3LYP/6- 31G(d,p) level ……..……. 57

Table 3.4 : Evaluation of the functional in the TD-DFT prediction of the UV–Vis absorption maximum (λ_{max}) of the D1 dye in THF solvent …… 58

Table 3.5 : Absorption spectra data obtained at TD-DFT/ CAM-B3LYP /6-31G(d,p) level in THF ……...…….. 58

Table 3.6 : Calculated values of VOC, E^{dye}, E^{dye*}, ΔGinj, and LHE for D1-D10 dyes…… 62

Table 3.7 : Optical properties of dye/$(TiO_2)_8$ clusters computed with TD-DFT/ CAM-B3LYP /6-31G(d,p) ……. 64

Table 4.1 : The theoretical bandgap (E_{gap}) using different functionals and its experimental value for the reference dye D1 ……..…….. 74

Table 4.2 : λ_{max} using different functions and its experimental value for the reference dye D1 …….. 75

Table 4.3 : Selected bond lengths (L) and dihedral angles (Φ) of the dyes studied ……...……. 77

Table 4.4 : E_{HOMO}, E_{LUMO}, and E_{gap} for all investigated dyes …….. 77

Table 4.5 : The NBO (in a.u) analysis of all dyes …… 80

Table 4.6 : Charge density difference (Δρ) maps, centroids of charge, q_{CT}, and D_{CT} for all dyes ……... 82

Table 4.7 : Isotropic polarizability of all studied dyes in dichloromethane solvent (a.u) …… 83

Table 4.8 : Hyperpolarizability of all studied dyes in dichloromethane solvent (a.u) ……. 84

Table 4.9 : Transition, λ_{max}, E_{ex}, f, and transition characters ……...…… 86

Table 4.10 : The calculated values of IP, EA, λ_e, λ_h, λ_{total}, and excited-state lifetime ……..…….. 87

Table 4.11 : Computed values of LHE, E^{dye}, E^{dye*}, ΔG_{inject}, and V_{OC} for all dyes ……..…… 89

Table 4.12 : Distances Ti-O, E_{ads} of all dye@TiO_2 compounds ……..……... 91

Table 4.13 : λ_{max}, E_{ex}, and f of the compounds dye@$(TiO_2)_8$ ……..……... 92

Table 5.1 : Φ1, Φ2, L1, and L2 of small molecules SMR, and SM1- SM7 ……. 102

Table 5.2 : Calculation of the E_{HOMO}, E_{LUMO}, and E_{gap} energies of all the molecules investigated and of $PC_{61}BM$ ……. 105

Table 5.3 : The parameters μ, η, S, χ, ω, and ΔNmax of all molecules SMi(i=R,1-7). 109

Table 5.4 : The computed values of IP and EA ……..... 110

Table 5.5 : Natural bond orbital (NBO) analysis of all small molecules (in a.u) ……..... 111

Table 5.6 : λ_{max}, E_{ex}, f, and transition characters and % contribution …….. 113

Table 5.7 : The computed values of λ_e and λ_h ……. 115

Table 5.8 : The estimated values of LHE, V_{OC}, Normalized V_{OC}, FF, FF %, and ΔE_{L-L} for all investigated molecules ……... 118

Table 5.9 : E_{gap}, E_{ex}, and E_b the exciton binding energy of SMi(i=R,1-7) ……..... 121

Table 5.10 : The calculated values of λ_{max}, E_{gap}, V_{OC}, FF for all the molecules studied SMi (i=R, 1-7) and the experimental values of λ_{max}, E_{gap}, V_{OC}, FF, J_{SC}, PCE for the reference molecule and PTB7-Th …….. 122

Table 5.11 : Interfacial Binding Energy E_{inter} of SMi(i=R, 1-7)/$PC_{61}BM$ ……..…… 123

Introduction générale

Compte tenu de l'évolution rapide de notre société, la demande d'énergie et la pollution restent des difficultés majeures auxquelles la société moderne est confrontée. Aujourd'hui encore, la production énergétique est largement tributaire de l'utilisation de ressources fossiles (pétrole, charbon et gaz). En plus de la dégradation de l'environnement causée par la combustion de ces substances (réchauffement climatique, effet de serre, etc.), un problème sérieux réside dans le fait que ces ressources énergétiques ne sont pas renouvelables : la majorité des combustibles fossiles seront épuisés d'ici la fin de ce siècle.

Face à cette problématique, la société scientifique universelle s'est engagée dans la recherche de nouvelles ressources énergétiques, inépuisables, mais surtout respectueuses de l'environnement et non polluantes : le soleil, le vent, l'eau, etc.

L'une des plus intéressantes de ces énergies renouvelables est l'énergie photovoltaïque, qui se développe très rapidement au niveau mondial. Jusqu'à présent, les cellules à base de silicium cristallin dominent le marché. Mais les coûts de fabrication sont encore élevés en raison des technologies de production et de la consommation importante d'énergie lors de la production. Une nouvelle technologie de cellules photovoltaïques, notamment des cellules solaires à colorant (DSSC), des cellules à base de petites molécules organiques et des cellules à base de polymères (BHJ), est actuellement mise au point pour satisfaire simultanément aux critères de sélection.

À la différence des cellules en silicium cristallin, les cellules à colorant photosensible sont performantes dans des conditions de faible luminosité ou de lumière diffuse. En outre, il est possible de les construire sous forme de cellules rigides ou flexibles, de diverses couleurs (en fonction du colorant choisi) et avec plusieurs niveaux de transparence. Ces cellules sont appréciées en raison de leur coût de fabrication réduit et de leur excellent rendement de conversion énergétique (14.7 %).

La contrainte majeure de la technologie photovoltaïque organique réside dans son rendement inférieur à celui de ses concurrents inorganiques. Pour être compétitif et économiquement rentable, il est indispensable d'augmenter ce rendement. Pour y parvenir, il est indispensable de rechercher des molécules organiques possédant les propriétés électroniques les plus intéressantes, notamment une bande interdite optimale et des orbitales frontières HOMO (l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie) et LUMO (l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie) qui favorisent l'efficacité de l'hétérojonction. Toutefois, les composés organiques potentiels ont un espace moléculaire très

vaste. La fabrication de la totalité des molécules est absolument irréalisable, et il est essentiel de déterminer les propriétés de manière théorique afin d'obtenir un rendement plus élevé.

Pour la compréhension des diverses propriétés des composés organiques, notamment les propriétés structurales, électroniques et optiques ainsi que la réactivité de ces composés, les méthodes de la chimie quantique sont extrêmement puissantes. Effectivement, le progrès des approches de la chimie quantique durant ces dernières décennies, notamment celui des méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a rendu possible des calculs de chimie quantique d'une exactitude proche de celle acquise par l'expérience pour des structures moléculaires de taille moyenne. De plus, la DFT offre la possibilité de réaliser une étude préliminaire pour prédire et modéliser les performances moléculaires afin de pouvoir passer à la phase de synthèse organique des divers fragments qui aboutissent à des propriétés optimales en ce qui concerne le rendement de la photoconversion.

Cette thèse a été menée au sein du Laboratoire d'Ingénierie, Modélisation et Analyse des Systèmes (LIMAS) de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz (FSDM), de l'Université Sidi Mohamed Ben Abdallah (USMBA), à Fès. Cette thèse traite essentiellement l'étude théorique des propriétés optoélectroniques et photovoltaïques de nouveaux matériaux organiques à base de pyranylidène, Elle est organisée en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, nous donnons un aperçu global des diverses technologies des cellules photovoltaïques, du mécanisme de fonctionnement et des caractéristiques essentielles de ces dernières, ainsi que de leurs applications dans le secteur industriel.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des différentes approches de la chimie quantique, notamment le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et de sa variante (TD-DFT) que nous avons employées pour effectuer nos calculs théoriques sur les molécules organiques π-conjuguées.

Dans le troisième chapitre, nous avons étudié théoriquement dix colorants organiques en utilisant les méthodes DFT/B3LYP/6-31G (d,p) et TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p)/IEF-PCM/THF, où la triphénylamine a été utilisée comme donneur pour les colorants D1-D5 tandis que le donneur 2, 6-diphényl-4H-pyranylidène a été utilisé pour les colorants D6-D10. Des substituants (alkyle et méthoxy) ont également été introduits dans ces groupes donneurs. Ces colorants comprennent également le 1, 3, 4-oxadiazole et le phényle comme pont π et l'acide cyanoacrylique comme accepteur. Les propriétés électroniques et

optiques de tous les colorants ont été calculées afin de comparer leurs performances en tant que sensibilisateurs DSSC. L'effet du donneur de tous les colorants a été discuté d'une part, et d'autre part les effets de l'introduction de substituants (alkyle et méthoxy) au donneur avant et après la liaison au cluster TiO_2.

Dans le quatrième chapitre, sept nouveaux colorants de structure D-A'-A ont été conçus, dans lesquels le thiophène du colorant de référence a été remplacé par des accepteurs auxiliaires (A'). Ces colorants se composent principalement d'un donneur d'électrons D à base de pyranylidène et d'une fraction d'acide cyanoacrylique comme accepteur A. Au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (B3LYP/6-31G (d,p)) et de la théorie de la fonctionnelle de la densité en fonction du temps TD-DFT (CAM-B3LYP/6-31G(d,p)/IEF-PCM/DICHLOROMETHANE), une étude computationnelle a été menée sur l'effet de divers accepteurs auxiliaires A' sur l'efficacité des colorants D-A'-A isolés et après leur liaison au semi-conducteur TiO_2. Des structures optimisées, des paramètres géométriques, optoélectroniques et photovoltaïques ont été calculés pour prédire les colorants prometteurs en vue d'une utilisation potentielle comme sensibilisateurs de cellules solaires.

Dans le cinquième chapitre, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) pour réaliser une étude théorique de sept molécules de petites tailles conçues à partir d'une molécule de référence (SMR) composée principalement de dikétopyrrolopyrole (DPP) comme accepteur d'électrons A dans la structure D-π-A-π-D. D'une part, nous avons remplacé le donneur D (carbazole) par un autre donneur (pyranylidène), d'autre part, nous avons remplacé le pont π (thiophène) par le thiazole, le thiéno[2-b]thiophène et le thiazolothiazole, pour l'amélioration des propriétés électroniques et optiques. DFT/B3LYP/6-31G (p, d) et TD-DFT/PBE0/6-31G (d, p) ont été utilisés pour calculer les propriétés optoélectroniques.

Enfin, cette étude se termine par une synthèse des principales conclusions, présentant les résultats significatifs obtenus.

Chapitre 1 : Généralités sur les cellules photovoltaïques

1. Introduction

Compte tenu des nombreux défis auxquels sont confrontées les énergies fossiles et dans le contexte de la recherche d'alternatives durables, le soleil est considéré comme l'une des alternatives les plus prometteuses pouvant devenir une source d'énergie de premier plan à l'avenir. Grâce aux cellules photovoltaïques, cette énergie peut être convertie en énergie électrique, considérée comme une énergie propre et inépuisable.

Chaque heure, la Terre reçoit une énorme quantité de rayonnement solaire, qui peut être estimée à 14 TW/h, soit une quantité énorme et suffisante pour la consommation mondiale d'énergie pendant un an. Selon l'Agence internationale de l'énergie, si seulement 4 % des zones désertiques les plus sèches (147 000 km^2) étaient exploitées, la planète parviendrait à satisfaire ses besoins énergétiques.

Avec l'augmentation de la demande annuelle d'énergie dans le monde et l'épuisement des ressources en combustibles fossiles sous l'effet de la croissance de la population et de la progression de l'industrialisation des différents pays, la tendance est à l'émergence de la technologie des cellules photovoltaïques comme facteur essentiel dans la conception des cellules solaires permettant de produire de l'électricité. Depuis la conception de la première cellule photovoltaïque à base de silicium d'une surface de 2 cm^2 en 1954 par Daryl Chapin, Calvin Fuller et Gerald Pearson, avec un rendement allant jusqu'à 6 % [1], de multiples recherches ont été réalisées pour améliorer les caractéristiques des cellules photovoltaïques, ce qui a entraîné la mise au point de rendements de conversion de 20-25 % en laboratoire [2,3].

Bien que les cellules solaires offrent de nombreux avantages, leur mise en œuvre à grande échelle pose plusieurs problèmes, notamment en ce qui concerne le coût élevé de la production de composants essentiels par exemple le silicium cristallin. Ces défis ont stimulé la recherche de technologies de substitution utilisant des matériaux organiques et, plus particulièrement, des colorants organiques conjugués.

Les cellules solaires organiques à colorant (DSSC) et les cellules solaires à hétérojonction en volume (BHJ) constituent une alternative intéressante aux cellules solaires à base de silicium grâce à leur faible coût, leur caractère transparent, leur flexibilité et leur polyvalence, ainsi qu'à leur facilité de fabrication par voie humide à température ambiante, ce qui se traduit par des coûts de production minimes et un large éventail d'applications.

Depuis les années 1960, l'efficacité des cellules solaires organiques a considérablement augmenté, passant de 0,001 % en 1975 [4-10] à 18.2 % aujourd'hui [11]. Ces réalisations importantes sont le fruit d'activités de recherche rigoureuses, contribuant principalement à la compréhension de la physique des cellules photovoltaïques organiques et à la création de groupes innovants de molécules actives.

Ce chapitre présente les principes physiques de base régissant la conversion photovoltaïque, ainsi que de brefs aperçus des différents types de cellules photovoltaïques et des concepts généraux utilisés tout au long de cette thèse.

2. Le rayonnement solaire

Le soleil, étoile la plus proche de la Terre, demeure la source prédominante d'énergie sur notre planète. Il représente une ressource inépuisable et renouvelable. Ce réacteur thermonucléaire émet un rayonnement sous forme d'ondes électromagnétiques, se propageant à la vitesse de la lumière. En continu, le soleil libère une quantité significative d'énergie rayonnante dans le système solaire, atteignant 1367 $W.m^{-2}$ à la surface de la couche externe de l'atmosphère. Cependant, au cours de sa traversée des différentes strates atmosphériques, une proportion considérable de cette énergie solaire s'atténue, aboutissant à une valeur de 1000 $W.m^{-2}$ au niveau de la mer. Malgré cette réduction, il est frappant de constater que l'énergie solaire qui parvient à la surface terrestre en une heure surpasse potentiellement la consommation énergétique mondiale sur une année entière. Le rayonnement solaire se compose de photons, chacun portant une énergie E_{ph} répondant à la relation suivante :

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} \qquad (1-1)$$

- ✓ E_{ph} : l'énergie d'un photon.
- ✓ λ: la longueur d'onde.
- ✓ h : la constante de Planck.
- ✓ c: la vitesse de la lumière.

Afin de prendre en considération la longueur effective du trajet à travers l'atmosphère terrestre, traversée par le rayonnement solaire direct, on introduit la notion de masse d'air (AMx) (voir Figure 1.1). Cette notion reflète la perte d'énergie solaire due à l'absorption atmosphérique. La masse d'air est exprimée comme un multiple du trajet parcouru à un point précis au niveau de la mer, lorsque le soleil est directement à l'aplomb [12-14].

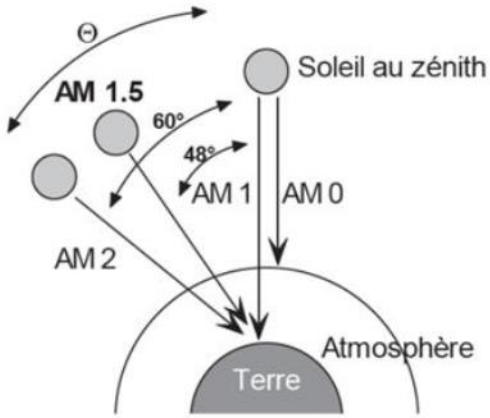


Figure 1.1 : Incidence du rayonnement solaire sur la Terre [15]

Nous introduisons le concept de nombre d'air masse, défini par :

$$\mathrm{AM} \approx \frac{1}{\sin\theta} \qquad (1-2)$$

L'angle θ représente l'élévation solaire, définie comme l'angle entre le rayonnement solaire et la ligne horizontale sur Terre.

Par définition, AM0 désigne une masse d'air nulle, caractérisant un éclairement solaire au-delà de l'atmosphère avec une incidence normale. La masse d'air AM1 correspond à l'éclairement solaire atteignant la surface terrestre avec une incidence normale. Un éclairement solaire sous un angle de 48° est mesuré à 1000 W/m^2 avec une masse d'air AM1,5. Cette dernière sert de référence standard pour évaluer les performances de nouveaux dispositifs photovoltaïques [13,14] (Figure 1.2).

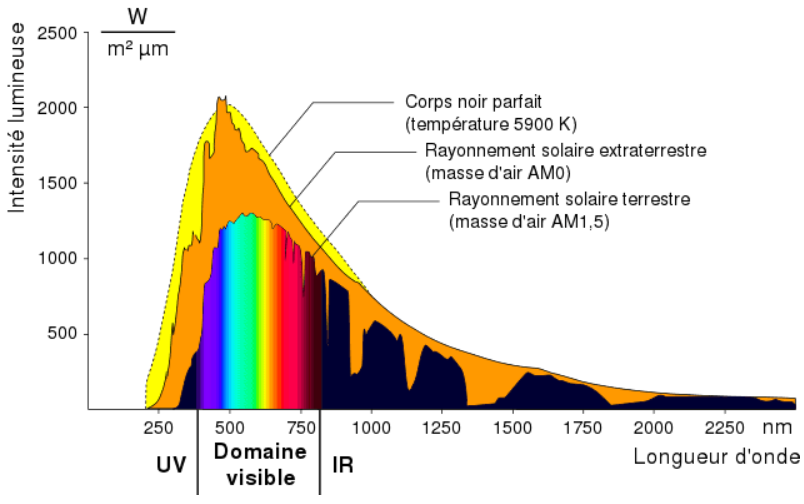


Figure 1.2 **:** Représentation graphique des spectres AM0 et AM1.5 [16].

3. Semi-conducteur organique

Un matériau semi-conducteur organique se présente sous la forme d'un cristal ou d'un polymère, exhibant des propriétés analogues à celles des matériaux semi-conducteurs inorganiques. Ces propriétés comprennent la conduction par les électrons ou les trous, ainsi que la présence d'une bande interdite. Ces matériaux ont été à l'origine du développement de l'électronique organique [17].

Semi-conducteur inorganique	Semi-conducteur organique
Bande de valence	HOMO
Bande de conduction	LUMO
Bande interdite	Bande interdite

- ✓ HOMO : L'orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus élevée (Highest Occupied Molecular Orbital)
- ✓ LUMO : L'orbitale moléculaire non occupée d'énergie la moins élevée (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

Lorsqu'une molécule présente une alternance de liaisons simples (C-C) et doubles (C=C), elle est dite conjuguée. Parfois, une liaison double peut être remplacée par un doublet libre, comme dans le cas du furane ou du thiophène, et plus rarement par une lacune (voir Figure 1.3). Cette conjugaison entraîne une délocalisation des électrons π, permettant ainsi le transport de charges au sein de la molécule conjuguée.

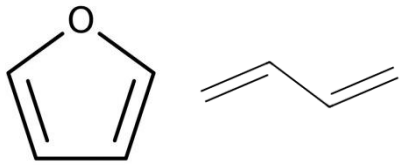


Figure 1.3 : Quelques molécules conjuguées : Butadiène (à droite) et furane (à gauche).

Dans ces systèmes conjugués, les interactions entre les orbitales $2p_z$ des atomes constituant la chaîne de la molécule induisent un recouvrement d'orbitales π, entraînant la délocalisation des électrons π. La molécule présente ainsi un nuage d'électrons délocalisés répartis le long de sa chaîne carbonée.

Les doublets libres et les liaisons π engagés dans la conjugaison ne se comportent plus comme des entités isolées, mais sont interdépendants au sein du système π ainsi constitué. En

particulier, les électrons des liaisons π ont la possibilité de se déplacer très aisément le long du système conjugué, induisant une délocalisation partielle le long des liaisons simples. Ces dernières acquièrent ainsi un certain caractère de double liaison.

Pour les matériaux organiques conjugués, on utilise le terme "niveau HOMO", ce niveau est constitué des niveaux électroniques liants π et reste toujours occupé, car dans l'état fondamental, les électrons demeurent sur l'orbitale liante de la molécule. La première bande permise au-delà de la bande interdite est appelée la "bande de conduction" ou "LUMO", correspondant à l'énergie nécessaire pour qu'une molécule accepte un électron. Cette bande est constituée des niveaux électroniques antiliants π* vacants. L'énergie nécessaire pour déplacer un électron de la HOMO vers la LUMO est couramment appelée la "bande interdite" [18].

À la différence des semi-conducteurs inorganiques, les semi-conducteurs organiques sont classifiés en tant que matériaux de type donneur (type p) s'ils possèdent une valeur d'affinité électronique élevée, et en tant que matériaux de type accepteur (type n) si la valeur de leur potentiel d'ionisation est basse. On considère généralement qu'un accepteur conduit mieux les électrons que les trous, et vice versa dans le cas d'un donneur d'électrons.

Le classement des matériaux organiques en donneurs et accepteurs d'électrons dépend également de la position relative des niveaux HOMO et LUMO de ces deux types de matériaux. Par exemple, dans la couche active (composée d'un donneur et d'un accepteur) d'une cellule photovoltaïque organique, les niveaux HOMO et LUMO de l'accepteur sont plus élevés en valeur absolue que ceux du donneur d'électrons.

Les semi-conducteurs organiques présentent divers avantages [19]:

- ✓ Légèreté : idéale pour la portabilité.
- ✓ Facilité de fabrication et auto-assemblage : la production en laboratoire de semi-conducteurs est généralement aisée et économique.

Toutefois, cette technologie comporte certaines limitations :

- ✓ Durée de vie : le temps de fonctionnement des dispositifs d'affichage organique est plus court que celui des LCD traditionnels, en raison du blanchiment des molécules organiques émettant la lumière colorée.

- ✓ Jetable : en raison de leur faible coût et de leur facilité de production, les dispositifs électroniques peuvent être jetables [20].

Les semi-conducteurs organiques jouent un rôle crucial dans le domaine de l'optoélectronique, contribuant au développement de plusieurs technologies, notamment :

- ✓ Diodes électroluminescentes organiques (OLED, Organic Light Emitting Diode).
- ✓ Panneaux solaires.
- ✓ Transistors à effet de champ ou FET (Field Effect Transistor).
- ✓ Fenêtres intelligentes qui s'obscurcissent en réponse à une luminosité excessive. Cette technologie est déjà exploitée pour la fabrication de lentilles de lunettes qui s'obscurcissent en extérieur.

4. L’effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque convertit l'énergie lumineuse, c'est-à-dire les photons, en énergie électrique via l'utilisation de matériaux semi-conducteurs (SC). L'interaction de la lumière avec un métal est appelée effet photoélectrique, tandis que l'interaction avec un semi-conducteur est appelée effet photovoltaïque. Dans le domaine de la physique quantique, la définition d'un matériau est déterminée par ses niveaux d'énergie. Ces niveaux sont utilisés pour établir la position des bandes de valence et de conduction. La distinction entre un métal et un semi-conducteur est déterminée par la position de deux bandes (Figure 1.4). Lorsque les bandes de conduction et de valence se chevauchent, comme c'est le cas pour les métaux, les électrons de la bande de valence peuvent se déplacer librement vers la bande de conduction, ce qui confère aux métaux leurs propriétés conductrices. Dans les matériaux semi-conducteurs, les bandes de valence et de conduction sont séparées par la bande interdite, ainsi nommée en raison de l'absence de toute charge en son sein. Cette bande doit son nom à l'absence de charge dans cette zone spécifique. Si le niveau d'énergie de la bande, E_g, se situe strictement entre 0 et 5 eV, le matériau est considéré comme un semi-conducteur.

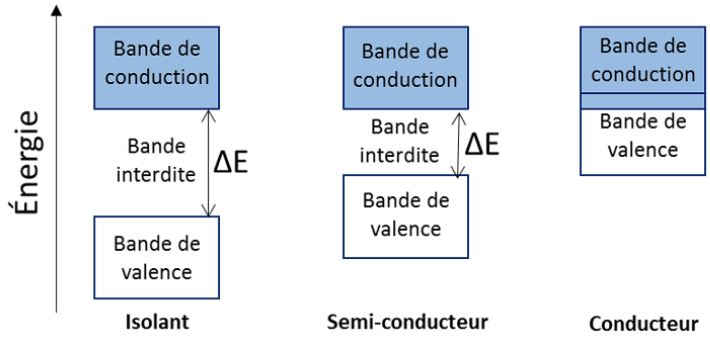


Figure 1.4 **:** Représentation de la structure de bandes pour les différents types de matériaux [21].

5. Cellules photovoltaïques organiques et hybrides

Depuis l'invention du premier dispositif photovoltaïque par trois chercheurs américains, Pearson, Prince et Chapin, en 1954, dans le cadre d'une application spatiale, le domaine de la technologie solaire a connu un développement continu. En dehors des panneaux solaires à base de silicium largement répandus, d'autres technologies ont émergé, présentant un potentiel considérable et des taux de conversion nettement supérieurs aux 6 % obtenus initialement par ces chercheurs. Depuis 1976, le NREL (National Renewable Energy Laboratory) maintient une compilation des rendements record des cellules solaires issues de la recherche, comme illustré dans la Figure 1.5 [22].

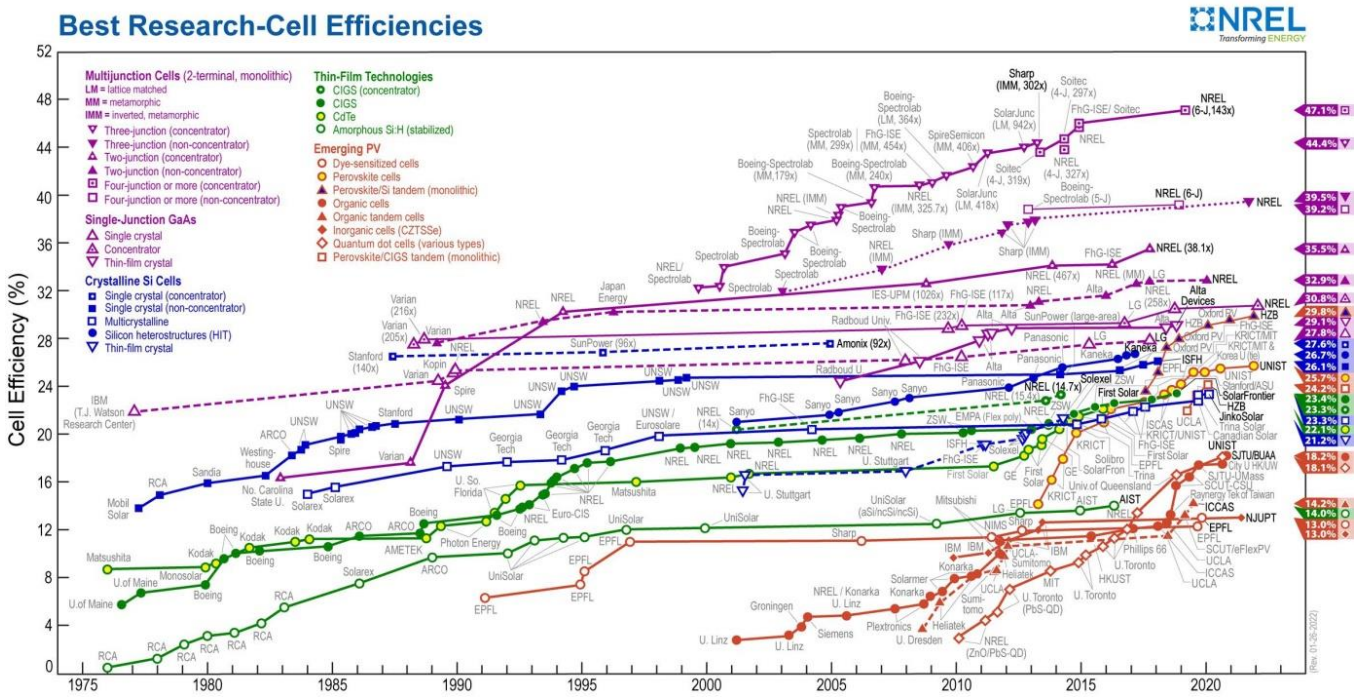


Figure 1.5 **:** Records des rendements de photo-conversion des différentes technologies photovoltaïques**.**

5.1. Cellule photovoltaïque organique

5.1.1. Principe de fonctionnement

Une cellule photovoltaïque organique présente une structure similaire à celle d'une diode OLED. Son élément central est la couche active, renfermant un semi-conducteur organique (sous forme de polymère ou de petites molécules) placé entre deux électrodes. La première électrode, généralement en ITO, agit comme une anode transparente, permettant la pénétration de la lumière dans la couche active et la collecte des trous. Sur cette anode, une fine couche de poly (3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) dopé au poly (styrènesulfonate) (PSS) est déposée. Cette couche a pour fonction de réduire la rugosité de surface, d'améliorer l'injection des charges et d'éviter le contact direct entre l'oxyde et la couche active, ce qui pourrait être préjudiciable [23]. L'autre électrode est la cathode, réalisée en un métal de type (Al, Ag, Au), et son rôle est de collecter les électrons (voir Figure 1.6).

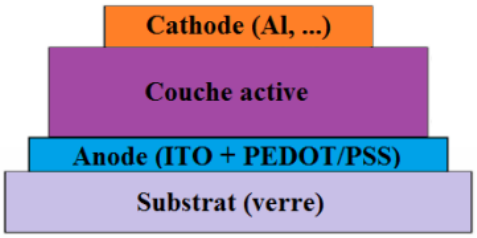


Figure 1.6 **:** Structure d'une cellule photovoltaïque organique

Le fonctionnement fondamental d'une cellule photovoltaïque organique repose sur l'effet photovoltaïque, assurant la conversion de l'énergie lumineuse des photons incidents en énergie électrique. Ce processus de conversion du photon en électron peut être décomposé en quatre étapes principales, illustrées dans la figure ci-dessous.

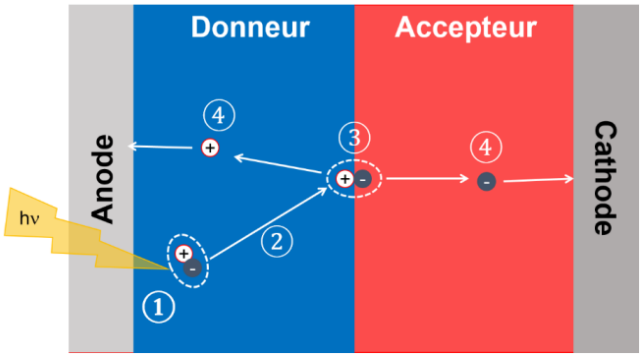


Figure 1.7**:** Les quatre étapes de la conversion photovoltaïque organique avec une couche active de type D/A.

(1) Absorption des photons – création des excitons

Lorsque les photons sont absorbés par la couche active d'une cellule photovoltaïque organique, l'énergie est fournie aux électrons du niveau HOMO du matériau organique. Cette transition génère une paire électron-trou, appelée exciton, qui est électriquement neutre et liée par des forces coulombiennes. Si les charges de l'exciton (l'électron et le trou) sont situées sur une seule molécule avec une courte distance électron-trou, on considère qu'il s'agit d'un exciton de Frenkel fortement lié. Inversement, si la distance électron-trou est grande, l'exciton est classé comme un exciton de type Wannier faiblement lié. En outre, pour une efficacité maximale, le matériau employé doit absorber et couvrir la totalité du spectre d'émission solaire.

(2) Diffusion des excitons

Il est important de noter que les excitons ont une durée de vie très limitée, notée τ. Si aucune action n'intervient pendant ce laps de temps, le processus de recombinaison se déclenchera, transformant l'énergie de l'exciton soit en un autre photon (désexcitation radiative), soit en chaleur. Cependant, l'exciton peut également se propager à travers le matériau actif de deux manières : le transfert de Förster (à longue distance) ou le transfert de Dexter (entre molécules adjacentes). Ce transfert perdurera jusqu'à ce que l'exciton atteigne le site de dissociation, c'est-à-dire la jonction entre le donneur et l'accepteur, où les porteurs de charge sont séparés. Pour que cela se produise, les excitons doivent être générés à une distance inférieure à la longueur de diffusion (LD) de cette jonction. Cette longueur, variable d'un matériau à l'autre, se situe généralement entre 5 et 20 nm [24].

(3) Dissociation des excitons

Les excitons, une fois diffusés jusqu'à la jonction donneur-accepteur (D-A), subissent une dissociation au sein de ce site, donnant naissance à deux charges qui forment une paire de polarons. Une de ces charges, négative (électron), se déplace en direction du matériau accepteur (A), tandis que l'autre charge, positive (le trou), demeure dans le matériau donneur (D). Cependant, si la dissociation se produit avant d'atteindre l'interface D-A, dans une région neutre, l'électron et le trou ont tendance à se recombiner. Afin de favoriser la dissociation des excitons, il est crucial d'utiliser deux matériaux organiques présentant des affinités électroniques différentes, ainsi que des niveaux énergétiques HOMO/LUMO distincts. Le matériau donneur doit posséder le niveau HOMO le plus élevé, tandis que l'autre matériau,

appelé accepteur, doit avoir le niveau HOMO le plus bas. Cette différence énergétique entre les deux matériaux induit la création d'un champ électrique intense capable d'assurer la dissociation des porteurs de charges. Pour garantir une dissociation efficace des excitons, la différence entre les niveaux LUMO doit être supérieure à 0,3 eV.

(4) Transport et collecte des charges aux électrodes

Dans la dernière phase de la conversion photovoltaïque, les deux porteurs de charges situés près de la jonction donneur-accepteur (D-A) doivent atteindre les électrodes. Le matériau donneur assure le transport des porteurs de charges négatives (électrons), tandis que les trous sont déplacés au niveau du matériau accepteur. Pour assurer une diffusion optimale des charges, il est essentiel que les deux matériaux présentent des mobilités élevées et des valeurs proches, permettant ainsi aux porteurs de charges (électrons et trous) d'atteindre simultanément les électrodes pour assurer un bon équilibre des charges. Il convient de noter que la purification et l'organisation accrues de la structure moléculaire du matériau augmentent la mobilité des charges, tandis que les impuretés entravent le transfert de charges et agissent comme des pièges, favorisant les sites de recombinaison.

Le choix des électrodes est crucial pour une collecte efficace de ces charges. Les électrodes doivent être des matériaux conducteurs, transparents, et surtout, pour l'anode (collecteur de trous), facilement accessibles et déposables par évaporation sous vide. Ainsi, dans les cellules photovoltaïques, on utilise fréquemment des métaux tels que l'aluminium, l'argent, le calcium ou l'or en tant que bons collecteurs d'électrons. Quant à l'ITO (oxyde d'indium et d'étain), c'est le matériau le plus couramment employé pour collecter les trous en raison de sa conductivité électrique et de sa transparence. Toutefois, l'ITO est coûteux et cassant, limitant la flexibilité des cellules organiques. Des recherches sont actuellement en cours pour développer d'autres oxydes métalliques, comme le ZnO dopé à l'aluminium, afin de remplacer l'ITO.

5.1.2. Structure des cellules photovoltaïques organiques

Les matériaux organiques ont fait des progrès considérables dans le domaine de l'optique et sont désormais bien placés pour jouer un rôle crucial dans la prochaine révolution photovoltaïque à faible coût. Les premières cellules solaires photovoltaïques organiques sont apparues dans les années 1970. En 1977, Shirakawa, A. MacDiarmid et A. Heeger ont constaté la conductivité électrique du polyacétylène, ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie

en 2000 [25]. J. Ces cellules possèdent un potentiel de croissance considérable dans le cadre de la recherche de modules de production d'électricité à faible coût.

Les cellules photovoltaïques organiques sont classées en fonction de leur architecture et de leur couche active comme suit :

A. Cellules de type Schottky (structure monocouche)

Les premières cellules photovoltaïques organiques de base ont été créées dans les années 1970. Appelées cellules monocouches ou cellules de type Schottky [26], elles comportent une seule couche organique légère scellée entre deux électrodes non symétriques. L'une des électrodes est une électrode transparente, normalement de l'ITO, qui fait office d'anode ou de cathode, tandis que l'autre électrode est un métal comme l'Ag, l'Al ou l'Au, qui possède une fonctionnalité de travail inférieure à celle de l'ITO (voir Figure 1.8).

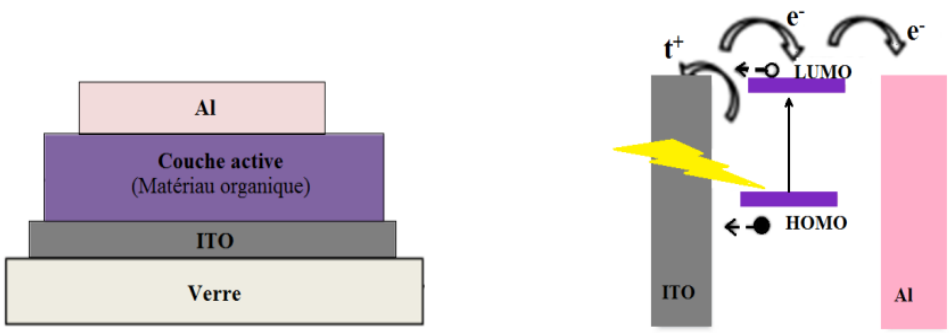
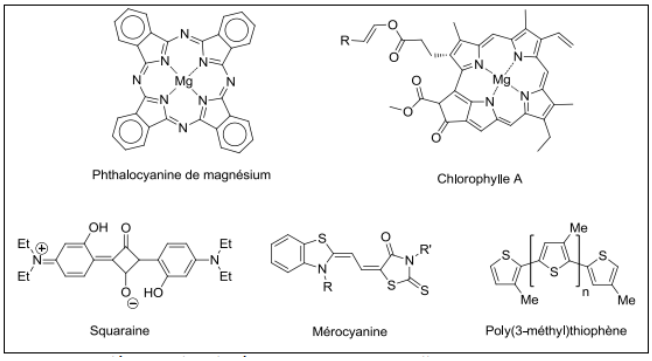


Figure 1.8 **:** Structure d'une cellule de type Schottky (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie ITO/matériau organique/Al (à droite)

Le film organique mince constituant la couche active est typiquement basé sur un polymère conjugué comme le poly(thiophène) (PT) ou le poly(p-phényl vinylène) (PPV), ou de petites molécules comme les phtalocyanines métalliques (MPc, M= Zn, Cu, ...) ou des oligomères. Vous trouverez ci-dessous quelques exemples concrets de matériaux actifs appliqués dans une cellule Schottky.



La composition des électrodes et le matériau organique formant la couche active sont essentiels à la performance de ces cellules. Malgré la sélection de matériaux organiques et d'électrodes appropriés, les cellules Schottky restent limitées en raison de la faible mobilité des porteurs de charge, de la forte interaction électron-trou et de la recombinaison potentielle des charges au sein du matériau organique, ce qui se traduit par une faible efficacité.

B. Cellules bicouches : hétérojonction planaire D/A

Les cellules bicouches sont constituées de deux matériaux organiques conjugués (semi-conducteurs) de natures diverses, comprenant essentiellement de petites molécules. L'un est le donneur d'électrons (ou de type p) peut être une petite molécule, un oligomère ou un polymère, tandis qu'un accepteur d'électrons (ou de type n) est généralement un fullerène C60 ou C70 et ses dérivés, tels que le [6,6]-phényl-C61-méthyl-butanoate (PCBM), qui est l'accepteur le plus couramment utilisé. Les matériaux susmentionnés constituent la couche active qui est située entre deux électrodes métalliques (ITO et Al, Ag, Ca ou Mg), comme illustré à la Figure 1.9.

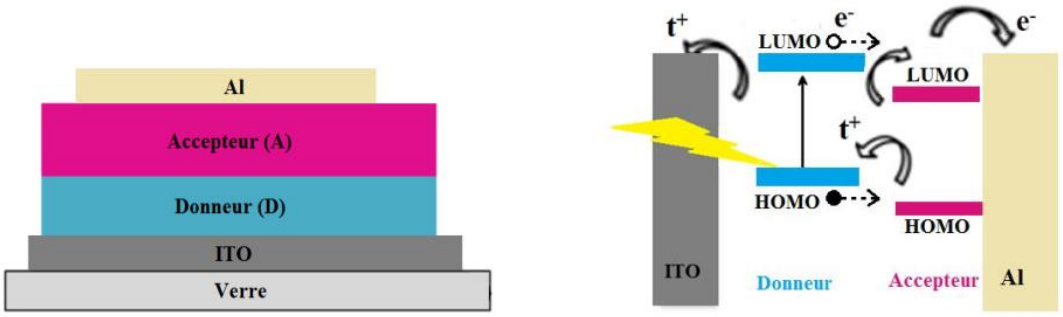


Figure 1.9**:** Schéma de la structure d'une cellule bicouche (à gauche), représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/donneur/accepteur/Al (à droite).

Une couche de PEDOT : PSS, c'est-à-dire du poly (3,4-éthylènedioxythiophène) poly (styrénesulfonate), est insérée entre la couche active et la cathode ITO pour améliorer la collecte des charges positives et niveler la surface. Grâce au champ électrique produit à l'interface entre les matériaux donneur et accepteur, résultant de la différence entre leurs potentiels d'ionisation et leurs affinités électroniques, l'exciton se dissocie à cet endroit. Les cellules bicouches offrent plusieurs avantages par rapport aux cellules Schottky, notamment l'élargissement de la zone d'absorption utile et la diminution de la recombinaison des charges en raison de la présence de l'interface D/A. Il convient de noter que ces cellules bicouches permettent d'augmenter l'efficacité des cellules solaires, ce qui en fait un candidat prometteur pour de futures applications. Il est important d'envisager la mise en œuvre potentielle de ces

cellules dans différents contextes afin de comprendre pleinement leur viabilité. Cependant, ce type de cellule solaire présente plusieurs limites, car la séparation des excitons est restreinte dans l'interface D/A, et une partie importante des photons absorbés ne parvient pas à générer des porteurs libres qui peuvent participer à la conversion photovoltaïque en raison de la distance de diffusion confinée des excitons (environ 10 à 20 nm à l'intérieur du matériau donneur).

C. Cellules à hétérojonction volumique ou BHJ

Pour remédier aux limites de la structure bicouche, notamment en ce qui concerne l'amélioration de la diffusion des excitons et de l'efficacité de la dissociation, la structure d'hétérojonction en volume a été développée. Cette structure augmente la surface de contact D/A en combinant physiquement les matériaux donneurs et accepteurs qui forment la couche active. Les cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction en masse sont des cellules bicouches dans lesquelles la couche active est constituée d'un mélange physique des deux semi-conducteurs donneur et accepteur dans une solution déposée par la technique de filage ou par coévaporation sous vide de ces deux matériaux semi-conducteurs (D et A) (figure I-10). La principale caractéristique des jonctions bicouches est la plus grande surface de l'interface D/A, qui s'étend à tout le volume de la couche. Cela permet une dissociation plus efficace des excitons et atténue les problèmes de recombinaison. Ce type de cellule est actuellement plus répandu que les cellules monocouches et bicouches. ZnO, PCPDTBT : En 2005, A. Heeger et ses collègues ont obtenu un rendement d'environ 5% en utilisant une cellule dotée d'une structure ITO/PEDOT-PSS/P3HT : PCBM/Al [27]. Au cours des dernières années, de nombreux efforts de recherche ont été consacrés à l'amélioration de ce type de cellule et de son efficacité. Parmi les exemples notables, citons P3HT : PCBM [28], P3HT : ZnO [29], PVK : SiNWs [30] et P3HT : SiNWs [31].

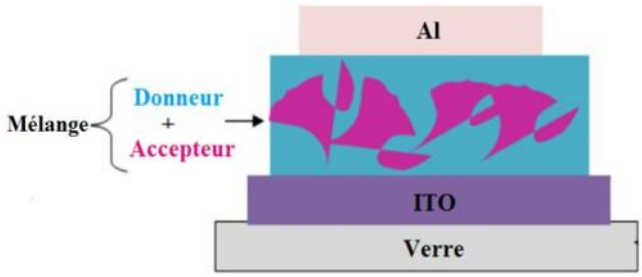


Figure 1.10 **:** Structure d'une cellule solaire organique de type hétérojonction en volume.

5.2. Cellules photovoltaïques hybrides

5.2.1. Cellules sensibilisées à colorant (DSSC)

Les cellules sensibilisées à colorant (DSSC, Dye Sensitized Solar Cells), ou cellules de Grätzel (du nom de leur concepteur), ont été développées au début des années 1990 par l'équipe de M. Grätzel [32,33]. Les abréviations techniques seront expliquées lors de leur introduction. Une DSSC comprend une anode conductrice transparente (généralement de l'oxyde d'étain dopé au fluor ou FTO), un film mésoporeux semi-conducteur de type n (généralement du dioxyde de titane TiO_2) sensibilisé par un colorant organique ou un complexe organométallique (appelé sensibilisateur) et greffé de manière covalente sur le TiO_2. Un électrolyte liquide comprenant le médiateur redox en solution, en particulier le couple iodure/triiodure (I^-/I_3^-), et une cathode métallique recouverte de platine (voir Figure 1.11).

Le mécanisme de fonctionnement de la cellule de type Grätzel diffère de celui décrit dans les cellules précédentes et repose sur un principe photoélectrochimique. Lorsqu'il est éclairé, le colorant assimile les photons entrants et conduit à une transition des électrons du niveau HOMO au niveau LUMO. Le colorant excité injecte des électrons de sa LUMO dans la bande de conduction du TiO_2. Les électrons traversent ensuite la couche poreuse de dioxyde de titane (TiO_2) et pénètrent dans le circuit externe (l'anode). Les électrons du colorant sont régénérés par l'échange trou/électron avec le système redox (I^-/I_3^-), qui s'oxyde pour former des ions I_3^-. Ces ions diffusent vers la cathode de Pt où, après avoir reçu les électrons circulant dans le circuit externe, ils sont réduits en ions iodure. Les étapes du fonctionnement peuvent être résumées par les réactions suivantes [34]:

- **Anode** : $S + h\nu \rightarrow S^*$ Absorption du photon et excitation du sensibilisateur (S).
  $S^* \rightarrow S^+ + e^-(TiO_2)$ Injection d'électrons.
  $2\,S^+ + 3I^- \rightarrow 2S^* + I_3^-$ Régénération du colorant.
- **Cathode** : $I_3^- + 2e^-(Pt) \rightarrow 3I^-$ Transport de l'électron par réduction du triodure.
- **Cellule** : $e^-(Pt) + h\nu \rightarrow e^-(TiO_2)$

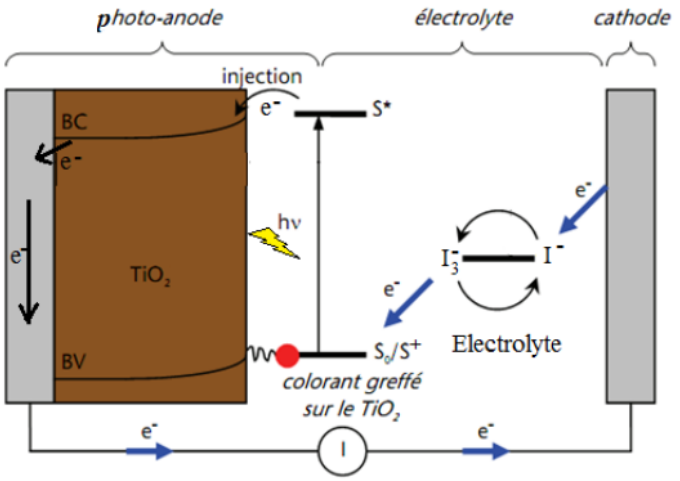


Figure 1.11 **:** Structure et principe de fonctionnement d'une cellule de Grätzel

Actuellement, les cellules utilisant des complexes de ruthénium comme colorant ont atteint des rendements supérieurs à 11 % (dans des conditions d'éclairage standard AM1.5) [35]. Cependant, en raison des coûts élevés et de la toxicité associée aux complexes de ruthénium, plusieurs groupes de recherche développent actuellement des cellules à colorant organique sans métal dont le rendement se situe entre 5 et 14.7 % [11,36].

5.2.2. Cellules solaires à pérovskite

Ces cellules reposent sur un matériau hybride inorganique/organique caractérisé par sa structure cristalline, connue sous le nom de "pérovskite". Cette classe de matériaux présente une configuration générale de type ABX_3, où A représente un cation organique, B un cation métallique et X un anion halogénure. La structure de référence est formulée comme $CH_3NH_3PbI_3$. Initialement présentant des rendements d'environ 3,8 % [37], ces cellules solaires ont désormais atteint des efficacités dépassant les 22 % [38]. Cette amélioration est principalement attribuée aux excellentes propriétés de transport d'électrons de la pérovskite (25 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$) et au transport de trous efficace des matériaux organiques associés dans les dispositifs. Les défis majeurs associés à ce type de cellules solaires incluent l'utilisation de matériaux inorganiques toxiques comme le plomb, ainsi qu'une stabilité jusqu'ici limitée en raison d'une sensibilité élevée à l'humidité et aux fluctuations de température [39]. Toutefois, des avancées récentes ont démontré la possibilité d'améliorer considérablement la stabilité tout en conservant des performances élevées [40].

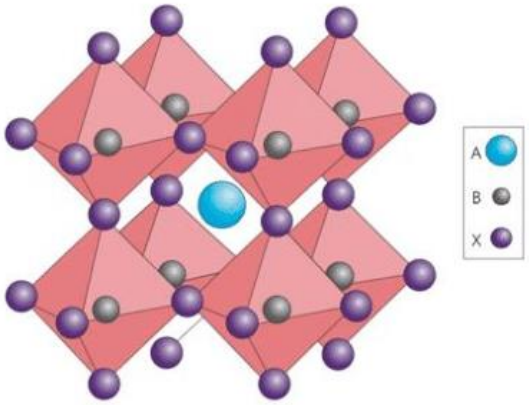


Figure 1.12 **: S**tructure d'un cristal de pérovskite générique ABX_3

6. Paramètres pour la caractérisation des cellules solaires

6.1. La caractéristique de densité de courant-tension J(V)

La représentation graphique de la caractéristique de densité de courant-tension J(V) d'une cellule photovoltaïque donne la possibilité de dégager certains paramètres caractérisant les propriétés de cette cellule, tels que le courant de court-circuit (I_{SC}) (ou densité de courant de court-circuit (J_{SC})), la tension en circuit ouvert (V_{OC}) et le facteur de forme (FF) de l'élément. La figure 1.13 illustre la caractéristique J(V) dans l'obscurité et sous éclairage.

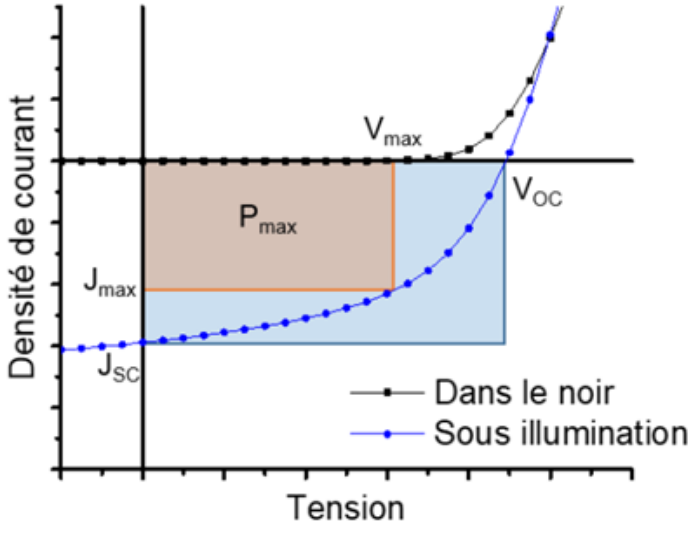


Figure 1.13**:** Caractéristique densité de courant-tension et paramètres physiques d'une cellule photovoltaïque.

6.2. Tension en circuit ouvert V_{OC}

La tension en circuit ouvert (V_{OC}) est considérée comme étant la tension générée par l'éclairage alors qu'il n'y a pas de courant dans le dispositif photovoltaïque (courant nul). Il s'agit d'un paramètre cinétique pour lequel la valeur peut être établie à l'aide de la formule suivante :

$$V_{OC} = \frac{E_{CB}}{q} + \frac{K_B T}{q} \times \mathrm{Ln}\left(\frac{n}{N_{CB}}\right) - E_{(M+/M)} \qquad (1-3)$$

Où E_{CB} est le niveau de la bande de conduction du semi-conducteur, q la charge électronique, K_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, n le nombre d'électrons dans le SC, N_{CB} la densité d'état effective de la bande de conduction et $E_{(M+/M)}$ le potentiel du couple redox. Le V_{OC} dépend donc du matériau organique, de la couche active de la cellule et du niveau d'énergie des orbitales frontières : HOMO du donneur d'électrons et LUMO de l'accepteur d'électrons [41].

6.3. Densité de courant de court-circuit (J_{SC})

J_{SC} est le courant débité par la cellule solaire à tension nulle. J_{SC} varie en fonction du nombre de photons absorbés, et donc de la surface de la couche active et de l'épaisseur de la cellule solaire. Elle est également influencée par la capacité de la couche active à absorber les photons du spectre solaire. En outre, le J_{SC} est influencé par la mobilité des porteurs de charge ; plus leur mobilité est grande, plus le J_{SC} est élevé.

$$J_{SC} = \frac{ne\mu E}{S} \qquad (1-4)$$

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

6.4. Facteur de forme

Ce paramètre évalue la qualité de la caractéristique courant-tension. Une valeur plus élevée indique que les caractéristiques J(V) se rapprochent davantage de celles d'une source idéale. Par conséquent, la puissance maximale générée par la cellule sous éclairage est J_{SC} x V_{OC}. Cependant, dans la réalité, les caractéristiques courant-tension suivent une forme exponentielle, ce qui limite la puissance maximale à J_{max} x V_{max}. Le FF indique la qualité de

la forme des courbes J(V). Il correspond au rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance théorique idéale avec une plus grande précision.

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{SC}V_{OC}} = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{SC}V_{OC}} \qquad (1-5)$$

Le facteur de forme, qui reflète l'équilibre entre le transport de charges et la recombinaison, sert d'indicateur de la qualité de l'interface [42]. Un facteur de forme plus proche de 1 indique une performance supérieure de la cellule.

6.5. Rendement photovoltaïque (η)

En utilisant les paramètres V_{OC}, J_{SC}, et FF, il est possible de calculer le rendement de conversion photovoltaïque de la cellule qui évalue sa performance. Ce rendement s'exprime par le rapport entre la puissance maximale générée par la cellule (P_{max}) et la puissance incidente (P_{in}) des rayons lumineux éclairant la cellule, selon la formule suivante :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times J_{SC} \times V_{OC}}{P_{in}} \qquad (1-6)$$

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

Références

[1] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, J. Appl. Phys. 676, 22 (1954).
[2] M. A. Fazal and S. Rubaiee, Sol. Energy 258, 203 (2023).
[3] S. Kashyap, R. Pandey, J. Madan, and R. Sharma, Micro and Nanostructures 165, (2022).
[4] C. W. Tang and A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 62, 2139 (1975).
[5] C. W. Tang and A. C. Albrecht, Nature 254, 507 (1975).
[6] V. Y. Merritt and H. J. Hovel, 414, 27 (1976).
[7] V.Y.Merritt, IBM J. RES. Dev. 22, 353 (1978).
[8] D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, and E. Al, Appl. Phys. Lett. 32, 495 (1978).
[9] A. K. Ghosh and T. Feng, J. Appl. Phys. 49, 5982 (1978).
[10] A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, and C. A. Rowe, J. Appl. Phys 45, 230 (1974).
[11] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. Nazeeruddin, and M. Gratzel, Nat. Chem. 6, 242 (2014).
[12] J. Metzdorf, S. Winter, and T. Wittchen, Metrologia 37, 573 (2000).
[13] W. Jessen, S. Wilbert, C. A. Gueymard, J. Polo, Z. Bian, A. Driesse, A. Habte, A. Marzo, P. R. Armstrong, and F. Vignola, Sol. Energy 168, 30 (2018).
[14] A. Labouret and M. Villoz, Energie Solaire Photovoltaique, 3ème éditi (Dunod, Paris, 2006).
[15] M. N. H. HAFSIA, Thèse de doctorat, Contribution à La Conception et Modélisation d ' Un Capteur Solaire Hybride Photovoltaïque Thermique à Base de Cellules Solaires En Couches Minces, (2014).
[16] https://www.wikiwand.com/fr/Raies_de_Fraunhofer#Media/File:Sonne_Strahlungsintensitaet.svg
[17] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, and D. Zhu, Chem. Rev. 112, 2208 (2012).
[18] A. Slimi, Thèse de doctorat, Etude Théorique de Nouveaux Matériaux Moléculaires à Base de

Triphénylamine Pour Des Applications En Photovoltaique, (2021).
[19] M. V. Jacob, Electron. 3, 594 (2014).
[20] Https://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur_organique
[21] Https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/photochimie/le-dioxyde-de-titane-une-ceramique-semi-conductrice-d
[22] Https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html
[23] N. R. Armstrong, C. Carter, C. Donley, A. Simmonds, P. Lee, M. Brumbach, B. Kippelen, B. Domercq, and S. Yoo, Thin Solid Films 445, 342 (2003).
[24] T. Stübinger and W. Brütting, J. Appl. Phys. 90, 3632 (2001).
[25] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 578 (1977).
[26] S. Glenis, G. Tourillon, and F. Garnier, Thin Solid Films 122, 9 (1984).
[27] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, Adv. Funct. Mater. 15, 1617 (2005).
[28] L. Whittaker-Brooks, J. Gao, A. K. Hailey, C. R. Thomas, N. Yao, and Y. L. Loo, J. Mater. Chem. C 3, 2686 (2015).
[29] D. Duché, F. Bencheikh, S. Ben Dkhil, M. Gaceur, N. Berton, O. Margeat, J. Ackermann, J. J. Simon, and L. Escoubas, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 126, 197 (2014).
[30] S. Ben Dkhil, R. Ebdelli, R. Bourguiga, J. Davenas, and D. Cornu, Synth. Met. 162, 1120 (2012).
[31] S. Ben Dkhil, R. Ebdelli, W. Dachraoui, H. Faltakh, R. Bourguiga, and J. Davenas, Synth. Met. 192, 74 (2014).
[32] Brian O'Regan & Michael Grätzel, Nature 354, 737 (1991).
[33] M. Grätzel, Nature 414, 338 (2001).
[34] O. O. Nnorom, G. C. Onuegbu, C. K. A. Joe-Uzuegbu, and E. E. Atimati, 2020 IEEE PES/IAS PowerAfrica, PowerAfrica 2020 1 (2020).
[35] M. Grätzel, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 164, 3 (2004).
[36] Z. Yao, H. Wu, Y. Li, J. Wang, J. Zhang, M. Zhang, Y. Guo, and P. Wang, Energy Environ. Sci. 8, 3192 (2015).
[37] K. A, T. K, S. Y, and M. T, J. Am. Chem. Soc. 131, 6050 (2009).
[38] W. S. Yang, B. W. Park, E. H. Jung, N. J. Jeon, Y. C. Kim, D. U. Lee, S. S. Shin, J. Seo, E. K. Kim, J. H. Noh, and S. Il Seok, Science (80-.). 356, 1376 (2017).
[39] Y. Rong, L. Liu, A. Mei, X. Li, and H. Han, Adv. Energy Mater. 5, 1 (2015).
[40] N. Arora, M. I. Dar, A. Hinderhofer, N. Pellet, F. Schreiber, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, Science 358, 768 (2017).
[41] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, and C. J. Brabec, Adv. Mater. 18, 789 (2006).
[42] D. Gupta, S. Mukhopadhyay, and K. S. Narayan, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94, 1309 (2010).

Chapitre 2 : Méthodes et approximations de la chimie quantique

1. Introduction

Grâce au développement considérable de la technologie des ordinateurs et à sa capacité à effectuer des calculs complexes en un temps minimal, la chimie théorique et informatique est parvenue à fournir des solutions optimales à un nombre de problèmes. En général, l'équation de Schrödinger pour un système multiparticulaire ne peut pas être résolue avec précision lors de l'utilisation de méthodes analytiques. Cependant, il est possible mathématiquement d'arriver à des solutions approximatives à ce problème, par exemple en utilisant des méthodes de fonction d'onde telles que les méthodes Hartree Fock (HF) et post-HF. En 1927, Thomas et Fermi ont développé la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Cette théorie résout le problème principal des méthodes fonctionnelles de densité, qui est la complexité de la fonction d'onde avec un nombre croissant d'électrons, puisque la DFT dépend exclusivement de trois coordonnées spatiales. Cette méthode se caractérise également par un coût de calcul inférieur à celui d'HF et post-HF. Hohenberg et Kohn ont développé la DFT, démontrant une correspondance univoque entre la densité électronique d'un système et son énergie. Ainsi, la densité électronique définit parfaitement l'énergie électronique de l'état fondamental. Bien qu'il ait été montré que chaque densité différente donne une énergie d'état fondamental différente, le principal problème est la relation fonctionnelle entre la densité électronique et l'énergie d'état, qui est inconnue. Pour cela, plusieurs fonctions ont été suggérées. Le présent chapitre propose des synthèses bibliographiques des bases théoriques de la chimie quantique, ainsi que des définitions des principales méthodes et approximations appliquées dans ce travail.

2. Équations et principes fondamentaux

2.1. Équation de Schrödinger

Dans ce travail de recherche, en utilisant des méthodes de chimie quantique, des molécules organiques seront étudiées dans le but de les utiliser dans des cellules solaires organiques. Ces molécules étudiées sont constituées de "n" électrons et de "N" noyaux, qui seront traitées à l'aide de l'équation de Schrödinger [1] pour décrire leur évolution temporelle et spatiale. Lorsque la fonction temps est négligée, l'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit comme suit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad (2-1)$$

Où l'opérateur $\hat{H}$ est l'hamiltonien d'une molécule avec (N) noyaux et (n) électrons, E est l'énergie totale de la molécule et Ψ est la fonction d'onde de la molécule. Pour les systèmes polyatomiques et multiélectroniques, l'hamiltonien peut être exprimé en unités atomiques comme suit :

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

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \qquad (2-3)$$

Dans cette équation, le premier terme représente l'énergie cinétique des noyaux, le deuxième l'énergie cinétique des électrons, le troisième la répulsion coulombienne des noyaux, le quatrième l'attraction coulombienne des électrons et des noyaux et le cinquième la répulsion coulombienne des électrons.

Le calcul des énergies propres permet d'accéder à plusieurs propriétés qui caractérise les systèmes étudiés, notamment la géométrie du système, les spectres d'absorption et d'émission, les descripteurs de réactivité, etc. Cependant, la résolution exacte de cette équation est réalisée uniquement pour les systèmes mono-électroniques. Pour les systèmes multiélectroniques, il est indispensable de recourir à quelques approximations. L'approximation de Born-Oppenheimer est l'une des approximations les plus pertinentes appliquées à l'équation de Schrödinger.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Parmi les approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger, on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette approximation indique que la masse des électrons est négligeable devant la masse des noyaux [2,3]. Ainsi, les électrons se déplacent à une vitesse nettement supérieure à celle des noyaux. Par conséquent, il est possible d'envisager que les électrons réagissent quasiment instantanément à tout changement de position des noyaux. Simultanément, les électrons se meuvent au sein d'un champ moyen engendré par des noyaux immobiles, rendant envisageable la négligence de l'énergie cinétique des noyaux par rapport à celle des électrons. La constance de l'énergie potentielle associée à l'interaction noyaux-noyaux (V_{NN}) en découle. Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est simplifiée par la séparation des composantes

électronique et nucléaire au sein de la fonction d'onde. Selon cette approximation, l'équation de Schrödinger se présente sous la forme d'un produit de deux fonctions.

$$\Psi(R,r) = \Psi_e(r,R).\Psi_N(R) \qquad (2-4)$$

$\Psi_N(R)$: La fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_e(r,R)$: La fonction d'onde électronique.

R : Les positions des noyaux.

r : Les positions des électrons.

$\hat{\mathrm{H}}$ devient :

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{\mathrm{T}}_{\mathrm{e}} + \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{NN}} + \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{Ne}} + \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{ee}} \qquad (2-5)$$

Sachant que $\hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{NN}} = constante$, donc l'équation *II-5* devient :

$$\hat{H} - \hat{V}_{NN} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \qquad (2-6)$$

Par conséquent $\hat{\mathrm{H}}$ se réduit à un Hamiltonien électronique $\hat{\mathrm{H}}_e$, Alors :

$$\hat{\mathrm{H}}_e = \hat{\mathrm{T}}_{\mathrm{e}} + \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{Ne}} + \hat{\mathrm{V}}_{\mathrm{ee}} \qquad (2-7)$$

Donc l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$\hat{H}_e\Psi = E_e\Psi \qquad (2-8)$$

E_e: C'est l'énergie électronique du système dépend de l'énergie totale *E* par :

$$E = E_e + V_{NN} \qquad (2-9)$$

Selon la formulation de l'équation (2-8), la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps se ramène à un problème exclusivement électronique.

Malgré ces simplifications, la résolution précise de l'équation de Schrödinger demeure réalisable uniquement pour les systèmes monoélectroniques tels que l'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. La présence du terme biélectronique V_{ee} entrave toute tentative de séparer l'électron i de la contribution des autres électrons j. Par conséquent, l'obtention d'une solution analytique à l'équation de Schrödinger demeure hors de portée pour les systèmes multiélectroniques. Dans ce contexte, l'introduction de nouvelles approximations devient

cruciale pour une meilleure compréhension des interactions électroniques. Deux approximations distinctes émergent : la première repose sur la fonction d'onde, connue sous le nom de méthode Hartree-Fock, tandis que la seconde s'appuie sur la densité électronique, désignée sous le terme de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière que nous avons appliquées dans les diverses activités décrites dans ce rapport.

2.3. La méthode de Hartree-Fock (HF)

Pour calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques en 1927, Hartree a proposé une méthode approximative qui permet d'écrire ces fonctions d'ondes sous la forme de produits de spinorbitales monoélectroniques [4]:

$$\Psi_e(1,2,3,\dots,n_e) = \phi_1(1).\phi_2(2).\phi_3(3)\dots\phi_i(n) \qquad (2-10)$$

Étant donné que chaque spinorbitale résulte de la multiplication entre une fonction de position de l'électron, notée φ_i, et une fonction de spin, notée $\chi(S_i)$.

$$\phi_i(n_i) = \varphi_i(r_i).\chi(S_i) \qquad (2-11)$$

Ce principe fut ultérieurement généralisé par Hartree et Fock [5], qui exprimèrent la fonction d'onde en recourant à un déterminant de Slater élaboré à partir des fonctions d'onde de chaque électron, ce afin de respecter le principe de Pauli :

$$\Psi_{HF}(1,2,\dots,2n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}}\begin{bmatrix}\phi_1(1) & \cdots & \phi_1(n)\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ \phi_n(1) & \cdots & \phi_n(n)\end{bmatrix} \qquad (2-12)$$

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

2.4. Limites de la méthode Hartree-Fock

Malgré les résultats hautement satisfaisants obtenus, l'approche de Hartree-Fock, en négligeant le terme de corrélation, présente une limitation majeure : elle tend à surestimer la distance moyenne entre les électrons, en supposant que chaque électron évolue dans un champ moyen créé par tous les autres, sans tenir compte des interactions interélectroniques. De plus, elle surestime l'énergie de répulsion électronique. Sur le plan théorique, le développement analytique des orbitales moléculaires en termes des orbitales atomiques ne peut converger vers la solution exacte que si la base est complète $m \to \infty$:

$$\varphi_i = \sum_{p}^{\infty} C_{ip}\chi_p \qquad (2-13)$$

Afin de décrire de manière précise le système, Löwdin [6] a conceptualisé l'énergie de corrélation, notée $E_{corrélation}$, comme la différence entre l'énergie évaluée par la méthode de Hartree-Fock (E_{HF}) et l'énergie exacte non relativiste du système.

$$E_{corrélation} = E_{exact} - E_{HF} \qquad (2-14)$$

Ou encore :

$$E_c = \langle \Psi_{exact} | \hat{H} | \Psi_{exact} \rangle - \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \qquad (2-15)$$

L'obtention de l'énergie de corrélation est envisageable dès lors qu'il est possible d'approximer, au moyen d'une méthode quelconque, la fonction d'onde authentique du système ou, de manière équivalente, la véritable densité électronique $|\Psi_{exact}|^2$.

Pour aborder la corrélation électronique, deux catégories de méthodes en chimie quantique, post Hartree-Fock et DFT :

La méthode post-Hartree-Fock, notamment la méthode d'interaction de configuration (CI) [7,8], la méthode d'autoconsistance multiconfiguration (MC-SCF) [7], la perturbation de Møller-Plesset (MP) [9], ainsi que la méthode de couplage de clusters (CC) [10-13], se caractérise par l'expression de la fonction d'onde sous la forme d'une combinaison linéaire de divers déterminants de Slater.

Toutefois, ces approches induisent des coûts substantiels en matière de temps de calcul et de capacité informatique, par conséquent, applicables que pour de petits systèmes.

Les méthodes de la DFT représentent une alternative privilégiée à ces approches post-Hartree-Fock.

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

Pour étudier la structure électronique des systèmes moléculaires, la théorie fonctionnelle de la densité peut être utilisée. Il s'agit d'une méthode quantique dans laquelle l'énergie et les propriétés de tout système électronique sont déterminées en utilisant la densité électronique comme variable principale, contrairement aux méthodes basées sur la fonction d'onde. Cette approche permet d'éliminer la fonction d'onde, qui dépend des 3N coordonnées

cartésiennes d'un système de n électrons, en le remplaçant par la densité électronique ρ (r), laquelle ne dépend que de 3 coordonnées. La densité électronique est liée à la fonction d'onde, comme l'illustre la relation suivante :

$$\rho(\mathrm{r}) = \mathrm{N} \int d^3 r_2 \int d^3 r_2 \ldots \int d^3 r_N \Psi(r, r_1, \ldots, r_N)\, \Psi^*(r, r_1, \ldots, r_N) \qquad (2-16)$$

En 1927, apparaît le modèle Thomas-Fermi [14], considéré comme la fondation de la méthode DFT. Ce modèle a par la suite été perfectionné par Dirac [15], qui a ajouté une énergie d'échange dépendant uniquement de la densité électronique du système. En 1964, Hohenberg et Kohn [16] ont formulé la possibilité d'utiliser la densité électronique pour décrire un système composé de n électrons, donnant ainsi lieu au développement de deux théories distinctes.

3.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

3.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème d'Hohenberg et Kohn affirme que la seule connaissance de la densité électronique de l'état fondamental permet de déterminer toutes les propriétés électroniques du système [16]. En conséquence, la densité électronique peut être considérée comme une variable primaire pour résoudre l'équation électronique de Schrödinger. Ainsi, l'Hamiltonien électronique pour un système multiélectronique s'exprime comme suit :

$$\widehat{H}_e = -\frac{1}{2}\sum_{i}^{n} \Delta_i + \sum_{i>j}^{n} \frac{1}{r_{ij}} + v_{ext}(r_i) \qquad (2-17)$$

Où $v_{ext}(r_i) = -\sum_{A=1}^{N} \frac{Z_A}{r_{iA}}$ est le potentiel externe d'attraction de l'électron i avec les N noyaux. La densité électronique ρ(r) est définie comme le nombre total d'électrons n dans le système quand elle est intégrée dans un espace r quelconque.

$$\int_0^\infty \rho(r) dr = n \qquad (2-18)$$

L'énergie totale du système peut être exprimée sous la forme suivante :

$$E[\rho] = V_{Ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \qquad (2-19)$$

Avec :

- l’énergie potentielle noyau-électron peut s’écrire :

$$V_{Ne}[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) dr \qquad (2-20)$$

- la somme de l’énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron peut s’écrire :

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \qquad (2-21)$$

Donc la fonctionnelle d'énergie devient:

$$E[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + F[\rho] \qquad (2-22)$$

Avec F[ρ] symbolise la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui rassemble tous les termes indépendants du potentiel externe. Bien que la connaissance de F[ρ] permette l'exploration de toutes les propriétés de l'état fondamental du système moléculaire, elle ne fournit aucune indication sur la manière de prédire la densité d'un tel système.

3.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn stipule que la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système a plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l’état fondamental et à la densité des particules de l’état fondamental.

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0 \qquad (2-23)$$

Hohenberg et Kohn ont démontré que l'énergie qui satisfait aux conditions aux limites $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r) dr = n$ et liée à un potentiel externe $v_{ext}(r)$, est toujours plus grande ou égale à celle liée à la densité d'électrons de l'état fondamental.

En se basant sur les deux théories de Hohenberg et Kohn, une solution à l'équation de Schrödinger peut être trouvée en considérant la densité électronique comme variable, mais cela reste au niveau théorique, car ils ne fournissent pas la procédure pour calculer l'énergie exacte de l'état fondamental.

3.2. Equations de Kohn-Sham

En utilisant la densité électronique de l'état fondamental, Kohn et Sham [17] ont proposé, en 1965, une méthode pratique pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Cela

se fait en utilisant un système effectif composé de n électrons non interagissant, avec la même densité électronique que le système réel en interaction.

$$\rho_{\text{effectif}}(r) = \rho_0(r) \qquad (2-24)$$

L'hamiltonien du système à n électrons non interagissant est exprimé sous la forme suivante :

$$\widehat{H}^{KS} = \sum_{i=1}^{n}\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{effectif}}(r_i)\right] = \sum_{i=1}^{n} h_i^{KS} \qquad (2-25)$$

$$\text{Où } \; h_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{effectif}}(r_i) \qquad (2-26)$$

On peut donc écrire les équations monoélectroniques de Kohn et Sham sous la forme ci-dessous.

$$h_i^{KS}\varphi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS}\varphi_i^{KS} \qquad (2-27)$$

φ_i^{KS}: spin-orbitale de Kohn et Sham de l'électron i.

ε_i^{KS} : représente l'énergie spin-orbitale de Kohn et Sham.

Pratiquement, l'utilisation du déterminant de Slater permet de résoudre l'équation (2-27), et les orbitales moléculaires associées à ce déterminant peuvent être déduites après la résolution de l'équation.

Dans un système où n électrons interagissent entre eux, l'énergie est exprimée par l'équation suivante :

$$E[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}\,(r)dr + F[\rho] \qquad (2-28)$$

Il s'agit d'exprimer l'énergie cinétique du système réel $T[\rho]$ en fonction de celle du système fictif $T_{\text{effectif}}[\rho]$.

Ainsi, la différence d'énergie cinétique entre le système réel et le système effectif s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta T = T[\rho] - T_{\text{effectif}}[\rho] \qquad (2-29)$$

ΔV représente la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion colombienne entre deux distributions de charge ponctuelles, et peut être exprimé ainsi :

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \qquad (2-30)$$

Ainsi, la fonctionnelle de densité E[ρ] peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T_{\text{effectif}}[\rho] + E_H[\rho] + V_{Ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \qquad (2-31)$$

Avec :

- $T_{\text{effectif}}[\rho]$ représente l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactifs caractérisée par la même densité que celle du système réel.
- $E_H[\rho]$ représente la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron ou énergie de Hartree:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \qquad (2-32)$$

- $V_{Ne}[\rho]$ représente le potentiel externe agissant sur les particules :

$$V_{Ne}[\rho] = \int \rho(r) v_{ext}(r) dr \qquad (2-33)$$

- $E_{xc}[\rho]$ représente l'énergie d'échange-corrélation, qui est une fonctionnelle décrivant l'interaction entre les électrons, non déduite du système non interactif :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V[\rho] \qquad (2-34)$$

Remarquons que le terme d'échange est lié aux interactions entre les électrons de même spin, tandis que la corrélation décrit les interactions entre les électrons de spins opposés.

Ainsi, l'énergie peut être exprimée sous la forme :

$$E[\rho] = T_{\text{effectif}}[\rho] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \int \rho(r) v_{ext}(r) dr + E_{xc}[\rho] \qquad (2-35)$$

Cette équation peut être reformulée en regroupant les trois derniers termes de la manière suivante :

$$E[\rho] = T_{\text{effectif}}[\rho] + V_{eff}(r) \qquad (2-36)$$

La principale complexité des calculs DFT, d'après Kohn et Sham, réside dans l'élaboration d'une approximation appropriée pour anticiper de manière précise les valeurs de l'échange et de la corrélation.

Les orbitales de Kohn et Sham offrent la possibilité de calculer la densité électronique ρ(r) en utilisant la formule suivante :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n} \left|\varphi_i^{KS}\right|^2 \qquad (2-37)$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est défini comme la dérivée d'énergie échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité électronique $\rho(r)$.

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \qquad (2-38)$$

Selon Kohn et Sham, le choix d'une approximation efficace pour l'énergie d'échange-corrélation est un élément déterminant du succès de la DFT. Dans ce même contexte, diverses approximations visant à déterminer ce terme sont décrites dans les paragraphes suivants.

3.3. Approximation de la densité locale (LDA)

L'hypothèse selon laquelle la densité électronique peut être traitée localement comme un gaz d'électrons uniforme constitue l'approximation la plus simple pour évaluer la fonctionnelle d'échange-corrélation, E_{xc}. Cette approche considère la densité électronique en un point comme étant localement définie et constante. L'expression de la fonctionnelle d'échange-corrélation peut ainsi être formulée de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho\,(r)\varepsilon_{xc}\big(\rho(r)\big)dr \qquad (2-39)$$

Avec $\varepsilon_{xc}\big(\rho(r)\big)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme de la densité $\rho(r)$.

Où : $\varepsilon_{xc}\big(\rho(r)\big) = \varepsilon_x\big(\rho(r)\big) + \varepsilon_c\big(\rho(r)\big) \qquad (2-40)$

- $\varepsilon_x\big(\rho(r)\big)$ représente l'énergie d'échange pour un gaz homogène d'électrons introduite par Dirac en 1927 [15], elle est exprimée de la manière suivante :

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3\rho(r)}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (2-41)$$

- $\varepsilon_c(\rho(r))$ représente l'énergie de corrélation, formulée selon l'approche de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [18]. Cette méthode repose sur une interpolation des résultats obtenus à partir de calculs de Monte-Carlo quantique très précis effectués sur le gaz d'électrons uniforme par Ceperley et Alder [19].

Cette approximation a été généralisée pour inclure les systèmes sans contrainte de spin, et est appelée LSDA ou LSD (Local Spin Density Approximation en anglais). Cela permet de distinguer entre les densités de spin α et β. L'expression de l'énergie d'échange-corrélation est alors la suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}] = \int \varepsilon_{xc}(\rho^{\alpha}, \rho^{\beta})\rho(r)d^3r \qquad (2-42)$$

De manière générale, la méthode LDA peut être considérée comme plus performante que la méthode Hartree-Fock. Cependant, la LDA a tendance à sous-estimer l'énergie d'échange d'environ 10% et à surestimer l'énergie de liaison [20] (les erreurs relatives se situent généralement entre 20 et 30 % et peuvent atteindre 50 %) tout en prédisant des longueurs de liaison à l'équilibre plus courtes que celles mesurées expérimentalement.

3.4. L'approximation de gradient généralisé GGA

3.4.1. Fonctionnelles non hybrides

Les fonctionnelles dites non-locales, prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique et intégrant simultanément la densité et son gradient, connues sous le nom d'approximation du gradient généralisé (GGA, de l'anglais Generalized Gradient Approximation), représentent la deuxième génération de fonctionnelles visant à améliorer l'efficacité des fonctionnelles d'échange-corrélation. D'une manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est formulée dans l'approximation GGA [21] de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr \qquad (2-43)$$

Avec ε_{xc}^{GGA} représente la densité d'énergie d'échange-corrélation. La complexité réside dans la recherche de l'expression analytique de ε_{xc}^{GGA}. À cet égard, diverses fonctionnelles GGA ont été élaborées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les fonctionnelles d'échange

les plus reconnues et couramment utilisées, on peut citer celle de Becke (B88) [22] et celle de Perdew et Wang (PW91) [23]. En ce qui concerne la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [24], de Lee, Yang, et Parr (LYP) [25] et de Perdew et Wang (PW91) [26].

Comparées aux méthodes LDA, les méthodes GGA améliorent les résultats concernant les énergies de liaison et les géométries des systèmes chimiques examinés. Mais la qualité de cette approximation GGA reste insuffisante pour déterminer les propriétés chimiques des systèmes moléculaires d'une manière précise. Pour cette raison, et pour améliorer les résultats fournis par des méthodes GGA, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développés à partir de l'année 1990. Ces fonctionnelles, connues sous le nom de fonctionnelles d'échange-corrélation hybrides, sont de plus en plus utilisées pour accroître la précision du terme d'échange-corrélation.

3.4.2. Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides représentent une nouvelle génération de fonctionnelles d'échange et de corrélation, dans lesquelles on intègre une portion de l'énergie d'échange du type Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn et Sham, en plus des fonctionnelles de la densité. De cette manière, l'association d'une fonctionnelle d'échange et de corrélation permet une description exhaustive des termes électroniques d'échange et de corrélation. L'intégration de la partie HF avec les fonctionnelles GGA produit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle hybride a été proposée par Becke en 1993, utilisant 50 % d'échange HF ; elle est connue sous le nom de fonctionnelle « half and half » [27]. Cette fonctionnelle contient une proportion importante d'échange d'Hartree-Fock, considérée comme un inconvénient. Pour remédier à cela, une nouvelle fonctionnelle a été proposée, utilisant 20 % d'échange HF. Actuellement, la fonctionnelle la plus largement utilisée en DFT est B3LYP [25], qui intègre l'échange suggéré par Becke à trois paramètres (B3) et trois approximations de Lee, Yang et Parr (LYP). Mais on trouve aussi B3PW91 [28] et B3P86 [29]. L'équation suivante représente l'énergie d'échange-corrélation au niveau B3LYP :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \qquad (2-44)$$

Les paramètres a=0,20, b=0,72 et c=0,81 sont établis en ajustant les données d'énergie provenant d'un ensemble d'atomes et de molécules. Pour un vaste éventail de systèmes, la

fonctionnelle B3LYP produit des résultats d'une précision remarquable. Selon les auteurs, la fonctionnelle B3LYP génère des résultats similaires à ceux obtenus par la théorie perturbative MØLLER-PLESSET à l'ordre deux [9], notée MP2, qui est souvent utilisée comme référence, notamment dans le contexte de systèmes fortement corrélés.

Récemment, Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [30] ont introduit d'autres fonctionnelles hybrides sur une base purement théorique. Ces fonctionnelles se sont révélées hautement efficaces pour le calcul des géométries, des fréquences et des énergies d'excitation des systèmes moléculaires. PBE0, une fonctionnelle d'échange-corrélation, intègre 25% d'échange de HF dans une fonctionnelle GGA de type PBE et devient une fonctionnelle hybride selon la proposition d'Adamo [31,32].

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} + E_x^{PBE}) \qquad (2-45)$$

Parmi les avantages de cette fonctionnelle, le pourcentage d'HF inclus n'est pas empirique, mais basé sur des arguments de théorie perturbationnelle, ce qui la rend non paramétrée. De plus, cette fonctionnelle fournit des résultats très précis, que ce soit au niveau du calcul des structures moléculaires, des structures électroniques ou encore des propriétés spectroscopiques [31].

L'approche DFT présente une efficacité moindre à longue portée, mais elle est généralement bien adaptée pour décrire les électrons d'un point de vue local. Récemment, une nouvelle série de fonctionnelles hybrides a été élaborée, connue sous le nom de fonctionnelles à séparation de portée. Dans cette catégorie, le terme d'échange est divisé en deux parties distinctes : une première partie à courte portée et une seconde à longue portée. Chacune de ces parties à un pourcentage d'échange de Hartree-Fock (HF) différent. En d'autres termes, cette famille de fonctionnelles implique le traitement distinct des interactions à courte distance par une fonctionnelle de densité et à longue distance par la fonction d'onde, en utilisant une fonction d'erreur *erf*, comme illustré dans l'expression suivante :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{erf(wr_{12})}{r_{12}} + \frac{erfc(wr_{12})}{r_{12}} \qquad (2-46)$$

Avec r_{12} représentant la distance interélectronique et le paramètre w exprimant l'inverse de la distance, ce dernier permet de réguler l'interaction à courte distance ($\frac{erf(wr_{12})}{r_{12}}$) et à longue distance ($\frac{erfc(wr_{12})}{r_{12}}$).

CAM-B3LYP [33] est la fonctionnelle la plus réputée parmi cette catégorie, utilisant une version ajustée de la fonction d'erreur pour intégrer les caractéristiques de B3LYP, selon le schéma général LC élaboré par le groupe de Hirao [34]. De plus, elle attribue un pourcentage plus élevé d'échange HF exact aux interactions interélectroniques à longue portée (65%) par rapport à celles à courte portée (19%). En conséquence, cette fonctionnelle est qualifiée de fonctionnelle corrigée à longue portée.

En conclusion, il n'existe pas encore d'expression analytique exacte pour une fonctionnelle générale capable de traiter de manière exhaustive tous les systèmes moléculaires. B3LYP figure parmi les fonctionnelles les plus fréquemment employées en DFT pour l'étude de diverses propriétés des systèmes moléculaires, telles que la géométrie, la fréquence de vibration, la densité électronique, la réactivité, etc. Cependant, cette fonctionnelle présente plusieurs inconvénients qui restreignent sa précision, notamment pour les interactions non covalentes et à longue portée. Ainsi, en ce qui concerne les fonctionnelles corrigées à longue portée, elles sont recommandées pour l'étude des états excités. En effet, ces fonctionnelles ont démontré une précision satisfaisante dans la détermination des énergies des états excités et des propriétés optiques des systèmes moléculaires, en particulier dans le contexte des applications photovoltaïques. C'est pourquoi nous avons opté pour l'utilisation des fonctionnelles corrigées à longue portée dans le cadre de la théorie dépendante du temps de la DFT (TD-DFT).

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

Pour étudier les états fondamentaux des systèmes, on se réfère aux travaux préalablement évoqués de Hohenberg, Kohn et Sham. Toutefois, l'application de ces formalismes devient impraticable lorsqu'un système est soumis à une perturbation induite par un potentiel externe temporellement dépendant, tel que dans le cas de l'interaction rayonnement-matière. La version dépendante du temps de la DFT, appelée TD-DFT, offre la possibilité de rendre compte de ces phénomènes. Cette approche a été introduite par Runge et Gross en 1984 [35]. Conformément au formalisme TD-DFT, lorsque l'on perturbe un système polyélectronique avec un potentiel externe temporellement dépendant, toutes les propriétés

sont définies en fonction de la valeur de la densité dépendant du temps à un instant t, représentée par $\rho(r,t)$. Les théorèmes de Runge et Gross équivalent à ceux d'Hohenberg et Kohn, à la différence près que cette fois-ci, le potentiel externe est temporellement dépendant. Ces théorèmes assurent une relation unique entre le potentiel externe dépendant du temps, noté $v_{ext}(r,t)$, et la densité dépendant du temps, $\rho(r,t)$.

De façon similaire aux équations de Kohn-Sham, il est possible de formuler des équations temporelles pour résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps, permettant ainsi la détermination des grandeurs recherchées à partir de la densité électronique de l'état excité :

$$i\frac{\partial}{\partial t}\phi_i(r,t) = H_{KS}(r,t)\phi_i(r,t) \qquad (2-47)$$

Où : $H_{KS}(r,t) = T_S[\rho(r)] + \int \frac{\rho(r,t)\rho(r',t)}{r-r'}dr' + v_{ext}(r,t) + V_{xc}[\rho(r)](r,t)$ $(2-48)$

Et : $V_{xc}[\rho(r)](r,t) = \frac{\partial A_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r,t)}$ $(2-49)$

Tout comme dans le cas de la DFT, la fonction A_{xc} n'est pas connue de manière analytique. Une approximation, appelée adiabatique, permet d'exprimer cette fonction de la manière suivante :

$$A_{xc}[\rho(r)] = \int E_{xc}[\rho_t(r),t]dt \qquad (2-50)$$

E_{xc} : l'énergie d'échange-corrélation intégrée dans le formalisme de Kohn-Sham.

$\rho_t(r)$: la densité électronique à un instant t.

Cette approximation est valide uniquement dans le cas où le potentiel externe évolue de manière lente avec le temps.

Le calcul du potentiel d'échange-corrélation se fait exclusivement en fonction de la densité temporelle t. Ainsi, il peut être perçu comme une approximation locale par rapport au temps. La formulation finale du potentiel d'échange-corrélation est la suivante :

$$V_{xc}[\rho(r)](r,t) = \frac{\partial A_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r,t)} \approx \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho_t(r)} = V_{xc}[\rho_t(r)](r) \qquad (2-51)$$

En adoptant l'approximation adiabatique, le potentiel d'échange-corrélation utilisé est celui de la DFT indépendante du temps. Cependant, il est également nécessaire de résoudre

les équations formulées par Kohn et Sham pour un potentiel externe variant avec le temps (à chaque instant). Dans le cadre de la théorie de la Réponse Linéaire (RL), le potentiel externe dépendant du temps peut être décomposé en la somme d'un terme indépendant du temps et d'un terme dépendant du temps :

$$v_{ext}(r,t) = v_{ext}^{0}(r) + v_{ext}^{1}(r,t) \qquad (2-52)$$

En suivant la même approche, nous avons la possibilité de reformuler la densité électronique :

$$\rho_{ext}(r,t) = \rho_{ext}^{0}(r) + \rho_{ext}^{1}(r,t) \qquad (2-53)$$

On peut calculer la densité corrigée du premier ordre en se servant de la fonction de réponse linéaire :

$$\rho_{ext}^{1}(r,t) = \iint \chi(r,r',t-t')v_{ext}^{1}(r',t')drdr' \qquad (2-54)$$

En présence d'une perturbation externe sous la forme d'un champ électromagnétique oscillant (comme c'est le cas pour la lumière, par exemple) avec une pulsation ω, les pulsations pour lesquelles la fonction de réponse linéaire diverge (appelées pôles de la fonction) correspondent aux transitions électroniques du système, déterminant ainsi les valeurs d'absorption. Dans le scénario d'un système comprenant des électrons non interactifs, la fonction de réponse linéaire, χ, se présente comme une somme de termes fractionnaires où le dénominateur englobe la différence de pulsation et l'écart énergétique entre les orbitales occupées et virtuelles. Dans cette configuration, les transitions se manifestent à des énergies correspondant à l'écart énergétique entre les orbitales occupées et virtuelles.

$$\chi_s(r,r',\omega) = \sum_{i}^{occ}\sum_{j}^{virt} \frac{\phi_i^*(r)\phi_j(r)\phi_i^*(r')\phi_j(r')}{\omega - \varepsilon_j + \varepsilon_i + i_\eta} \qquad (2-55)$$

Les termes indexés par les indices i et j se rapportent aux caractéristiques associées aux orbitales occupées et virtuelles respectivement. Cependant, dans le contexte des systèmes réels, où les électrons interagissent entre eux, la fonction de réponse linéaire prend une forme plus générale :

$$\chi(r,r',\omega) = \chi_s(r,r',\omega) + \iint \chi_s(r,r_1,\omega)k(r_1,r_2,\omega)\chi_s(r_2,r',\omega)dr_1dr_2 \qquad (2-56)$$

La fonction $k(r_1,r_2,\omega)$ constitue le noyau qui prend en considération les interactions électron-électron. Les énergies de transition ne résultent plus uniquement des différences énergétiques entre les orbitales occupées et virtuelles. Casida, en se basant sur la formulation générale de la Réponse Linéaire (RL) et du noyau, a introduit une fonction propre dont les valeurs propres correspondent aux énergies d'excitation [36,37]. Les forces d'oscillateur de la

transition, qui représentent l'intensité de cette transition entre deux états électroniques, ϕ_0 et ϕ_1, caractérisés par les énergies E_0 et E_1, sont obtenues de la manière suivante :

$$f = \frac{2}{3}(E_1 - E_0)\left|\langle\phi_1|\vec{R}|\phi_0\rangle\right|^2 \qquad (2-57)$$

Dans l'analyse d'un phénomène de fluorescence, qui implique le retour d'un système de l'état excité à l'état fondamental avec l'émission d'un photon, cette force d'oscillateur se transforme en le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée, noté A, et permet ainsi de calculer la durée de vie de l'état excité, notée t :

$$A = \frac{(E_1 - E_0)^2}{2\varepsilon_0\pi\hbar^4c^3}f \quad ; \quad \tau = \frac{1}{A} \qquad (2-58)$$

La méthode TD-DFT offre la possibilité de déterminer avec une grande précision les spectres d'absorption et d'émission des systèmes moléculaires, tout en nécessitant des temps de calcul plus courts que certaines méthodes post-HF.

5. Bases d'orbitales atomiques

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham appliquées aux molécules, il est essentiel de définir l'espace dans lequel s'étend la fonction d'onde moléculaire. Cela s'accomplit en introduisant un ensemble de fonctions variables, connues sous le nom d'ensembles de base. Étant donné que les orbitales moléculaires sont définies à travers une combinaison linéaire d'orbitales atomiques χ_i centrées sur chaque atome, il convient de souligner l'importance de choisir un ensemble de base suffisamment étendu pour assurer une description adéquate des fonctions d'onde moléculaires. La partie spatiale de chaque orbitale moléculaire (OM), ϕ(r), est construite en tant que combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) :

$$\phi_i(r) = \sum_j c_{ij}\chi_j(r) \qquad (2-59)$$

Où c_{ij} désigne le coefficient représentant l'influence de l'orbitale atomique $\chi_j(r)$ dans l'orbitale moléculaire, et les $\chi_j(r)$ sont les fonctions de la base. Dans cette perspective, on peut identifier deux types de fonctions de base pour caractériser les orbitales atomiques : les orbitales de type Slater (STO) [38] et les orbitales de type Gaussienne (GTO) [39].

Les orbitales de type Slater peuvent être exprimées en coordonnées sphériques de la manière suivante :

$$\chi^{STO}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\xi r} \qquad (2-60)$$

Où:

- N : un facteur de normalisation,
- n, l, et m : les nombres quantiques,

- ξ : l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale,
- $Y_{l,m}$: les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction.

Ces fonctions démontrent une décroissance exponentielle appropriée par rapport à *r*. Bien que les fonctions de type Slater possèdent une forme analytique simple, elles ne sont pas largement employées dans les logiciels moléculaires à grande échelle. Ceci résulte de la complexité inhérente au calcul des intégrales moléculaires sur la base des orbitales de type Slater (couramment utilisée pour les systèmes atomiques et diatomiques). C'est pourquoi les fonctions gaussiennes ont été introduites dans le but de simplifier les calculs électroniques. La forme générale de ce type de fonction est la suivante :

$$g_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\alpha r^2} \qquad (2-61)$$

α représente une constante qui détermine la taille de la fonction. La somme (n+l+m) définit le type de l'orbitale atomique.

Les fonctions gaussiennes jouissent d'une utilisation répandue dans les calculs de chimie quantique. Cette préférence s'explique par le fait que le produit de deux gaussiennes centrées en deux points distincts A et B équivaut à une gaussienne centrée en un point C. Cette propriété mathématique facilite considérablement le calcul des intégrales moléculaires multicentriques.

5.1. Bases minimales

Les orbitales atomiques de type Slater sont modélisées à l'aide d'une combinaison de plusieurs orbitales atomiques gaussiennes. La plus élémentaire de ces combinaisons est la base STO-nG, également connue sous le nom de base minimale ou "simple zêta". Cette approche implique que les orbitales de type Slater sont approximativement représentées par n gaussiennes primitives. Dans la base minimale la plus couramment utilisée, STO-3G, on emploie trois gaussiennes pour approximer chaque orbite de type Slater.

Cette base offre une description assez précise de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r\rightarrow\infty$); cependant, elle présente des limitations dans la représentation du comportement exact de la fonction d'onde à proximité du noyau ($r\rightarrow 0$). C'est pourquoi plusieurs bases gaussiennes étendues ont été développées, se distinguant par le nombre de fonctions contractées et les coefficients de contraction.

5.2. Bases étendues

Les bases étendues, dites double ou triple zêta, sont les plus préférées en réalité. Ces bases utilisent respectivement deux ou trois contractions pour chaque orbitale atomique. Cela permet à la fonction d'onde de s'ajuster de manière plus efficace en se contractant ou en se dilatant, grâce à la flexibilité améliorée de la partie radiale de la base. À partir de 1980, le groupe de Pople [40] a élaboré une série de bases appelée « split valence », symbolisée de manière notée n-ijG (ou nijkG). Naturellement, ces bases accordent une plus grande importance aux orbitales de valence qu'aux orbitales de cœur lors des calculs des propriétés électroniques. Selon la notation n-ijG (ou nijkG), chaque orbite de cœur est exprimée par une contraction de n primitives, tandis que chaque orbite de valence est représentée par deux (ou trois) contractions de i et j (et k) primitives.

5.3. Fonctions de polarisation

On définit les fonctions de polarisation comme des fonctions ayant un nombre quantique orbital l+1 supérieur à celui de l'orbitale de valence la plus externe (l). Ces fonctions sont cruciales pour une description plus précise des régions d'espace proches de la valence, orientant ainsi les orbitales d'un atome dans les directions adéquates des liaisons. Elles jouent un rôle essentiel dans la caractérisation des structures géométriques des molécules, ainsi que dans toutes les propriétés qui y sont liées (moment dipolaire, fréquence de vibration, etc.). De plus, elles sont indispensables pour traiter correctement la corrélation électronique. Ces bases sont signalées par des astérisques « * ».

6-31G* : extension de la base 6-31G incluant une fonction de polarisation d pour les atomes lourds (Z>2).

6-31G** : extension de la base 6-31G comprenant deux fonctions de polarisation : une de type d (ou f) pour les atomes lourds (premier astérisque*), et une de type p pour les atomes H ou He (deuxième astérisque*).

5.4. Fonctions diffuses

Les fonctions diffuses se caractérisent par un nombre quantique principal n+1 supérieur à celui de la couche de valence (n). La base diffuse est employée pour décrire les régions au-delà des orbitales de valence, formant ce que l'on appelle l'espace diffus. Son rôle est d'accroître le nuage électronique. Dans le cas d'espèces possédant des doublets libres et

d'espèces chargées (anions), l'existence d'orbitales diffuses s'avère essentielle. Ces bases sont notées d'un signe + pour les atomes lourds, ou de deux signes ++ si la molécule inclut des atomes d'hydrogène.

6. Description de solvant.

Pratiquement, dans le déroulement des réactions et des synthèses des composés dans la chimie organique le solvant joue un rôle très important. Par conséquent, il devient impératif d'appréhender de manière approfondie ces composés par le biais de calculs théoriques. Ainsi, il apparaît essentiel d'adopter une méthode permettant d'incorporer les effets du solvant dans les calculs DFT et TD-DFT. Les interactions entre un soluté et le solvant exercent une influence significative sur la géométrie, l'énergie, la réactivité, ainsi que la stabilité des espèces chimiques. À partir de l'équation de Poisson, et en respectant certaines conditions aux limites, plusieurs modèles ont été ultérieurement avancés. Il est à noter que l'impact de la solvatation sur la réactivité des réactions chimiques a suscité un intérêt marqué depuis les travaux de recherche de Rivail et de ses collaborateurs en 1973 [41]. Deux approches de solvatation sont implémentées dans les programmes de calcul théorique :

1) Le modèle explicite aborde la solvatation de manière explicite, en incorporant des molécules de solvant au système sous étude et en calculant l'énergie du super-système ainsi constitué. L'avantage inhérent à une telle approche réside dans sa capacité à prendre en considération les interactions spécifiques entre le soluté et le solvant, notamment les interactions hydrogène, etc.

Cependant, cette méthode exige un investissement temporel conséquent en raison de la nécessité de prendre en compte de multiples conformations pour permettre aux molécules de s'arranger autour du soluté.

2) La seconde approche consiste à traiter le solvant de manière implicite. Dans cette perspective, le soluté, traité quantiquement, est positionné au sein d'une cavité, enveloppée du solvant considéré comme un continuum diélectrique. Cette méthodologie est connue sous le nom de méthode PCM (Polarisable Continuum Model), qui prend en considération la polarisation auto-cohérente entre le soluté et le solvant, ainsi qu'une cavité présentant une forme plus réaliste. La cavité du soluté est définie par la sphère de Van der Waals centrée sur chaque atome, et la surface de la cavité est construite à partir d'un grand nombre d'éléments de surface de petite taille appelés "tesserae". L'adoption du modèle implicite permet une

réduction significative des temps de calcul, ce qui motive notre utilisation de cette approche dans nos travaux, en particulier avec le modèle PCM dans sa formulation IEF-PCM (Integral Equation Formalism like Polarized Continuum Method), où l'effet de polarisation du continuum est représenté de manière numérique.

7. Conclusion

Au sein de ce chapitre, il a été exposé que, dans le contexte du développement de la chimie quantique au fil des années, deux approches ont émergé. L'une de ces approches vise à résoudre les problèmes en décrivant les systèmes au moyen d'une fonction d'onde, tandis que l'autre opte pour une description basée sur leur densité électronique. Grâce à l'évolution de fonctionnelles adaptées, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a rencontré un succès significatif. La simplicité de sa mise en œuvre, conditionnée par la connaissance de la géométrie moléculaire et le choix approprié de la fonctionnelle, conjuguée à la rapidité des calculs et à la précision des résultats, en fait aujourd'hui la méthode DFT la plus fréquemment employée dans l'investigation de la structure électronique. L'efficacité de ces calculs suscite actuellement l'intérêt accru des expérimentateurs, qui tendent à intensifier leurs collaborations avec les théoriciens. Une augmentation marquée des travaux collaboratifs a été observée dans la littérature scientifique au cours des dernières années.

Références

[1] E. Schrödinger, Ann. Phys 440 (1926).
[2] M. Born and W. Heisenberg, Ann. Phys 84, 457 (1927).
[3] M. Born and K. Huang, Oxford Univ. Press. (1996).
[4] D. R. Hartree, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1927).
[5] V. V. Fock, Z. Phys 795 (1930).
[6] P. Löwdin, Adv. Chem. Phys. 2, 207 (1959).
[7] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. A 201, 125 (1950).
[8] J. A. Pople, J. S. Binkley, and R. Seeger, Int. J. Quant. Chem. Symp. 10, 1 (1976).
[9] C. Møller and M. S. Plesset, Phys. Rev 46, 61 (1934).
[10] F. Coester and H. Kummel, Nucl. Phys 17, 477 (1960).
[11] J. Cizek, J. Chem. Phys 45, 4256 (1966).
[12] J. Cizek and J. Paldus, Phys. Scr. 21, 251 (1980).
[13] G. D. Purvis and R. J. Barlett, J. Chem. Phys. 68, 2114 (1978).
[14] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 542 (1927).
[15] P. A. Dirac, Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930).
[16] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
[17] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, 1133 (1965).
[18] S. H. Volsko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
[19] H. Chermette, Actual. Chim. 7, 10 (1996).
[20] J. P. Perdew, Phys.Rev B38, 7406 (1986).
[21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

[22] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
[23] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Rev. B 54, 16533 (1996).
[24] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 37,785 (1988).
[25] A. D. Becke, J.Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
[26] R. G. Parr and W. T. Yang, Oxford Univ. Press. (1989).
[27] Axel D. Becke and A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).
[28] J. P. Perdew, P. Ziesche, and H. Eschrig, Acad. Verlag, Berlin (1991).
[29] J. P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822 (1986).
[30] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
[31] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. 110, 6158 (1999).
[32] C. Adamo and V. Barone, Chem. Phys. Lett. 274, 242 (1997).
[33] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 393, 51 (2004).
[34] H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, and K. Hirao, J. Chem. Phys. 115, 3540 (2001).
[35] E. Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. 52, 997 (1984).
[36] M. Casida and D. Chong, World Sci. Singapore (1995).
[37] M. E. Casida and M. Huix-Rotllant, Annu. Rev. Phys. Chem. 63, 287 (2012).
[38] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
[39] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 54, 720 (1971).
[40] W. J. Hehre, K. Ditchfield, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 56, 2257 (1972).
[41] V. Dillet, D. Rinaldi, J. Bertrán, and J. L. Rivail, J. Chem. Phys. 104, 9437 (1996).

Chapitre 3: Étude théorique des sensibilisateurs organiques basés sur le 2, 6-diphényl-4H-pyranylidène /1, 3, 4-oxadiazole pour les cellules solaires à colorant (DSSC)

Résumé

En raison de l'accroissement des besoins énergétiques de l'humanité, de l'épuisement des ressources énergétiques fossiles et de leurs impacts néfastes sur la santé et l'environnement, l'exploration de solutions alternatives est devenue une préoccupation majeure. Parmi ces solutions, les cellules solaires, notamment les cellules organiques (OSC), ont attiré l'attention des chercheurs ces dernières années. Plus spécifiquement, les cellules solaires à colorant (DSSC) se distinguent comme l'une des alternatives les plus prometteuses. Dans ce chapitre, nous avons étudié théoriquement dix colorants organiques en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT/ B3LYP/6-31G (d,p)) et la théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d,p)/IEF-PCM), où la triphénylamine a été utilisée comme donneur pour les colorants D1-D5 tandis que le donneur 2,6-diphényl-4H-pyranylidène a été utilisé pour les colorants D6-D10. Des substituants (méthyle, éthyle, tert-butyle et méthoxy) ont également été introduits dans ces groupes donneurs. Ces colorants comprennent également le 1,3,4-oxadiazole et le phényle comme pont π et l'acide cyanoacrylique comme accepteur. Les propriétés électroniques et optiques et photovoltaïques de tous les colorants de structure D-π-A ont été calculées comme E_{HOMO}, E_{LUMO}, E_{gap}, V_{OC} (la tension photoélectrique en circuit ouvert), λ_{max}, E_{ex}, LHE (l'efficacité de collecte de la lumière) et ΔG_{inject} (la variation d'énergie d'injection libre) afin de comparer leurs performances en tant que sensibilisateurs DSSC. L'effet de changement du donneur D a été discuté d'une part, et d'autre part l'effet de l'introduction de substituants (méthyle, éthyle, tert-butyle et méthoxy) au donneur avant et après la simulation de l'adsorption sur la surface $(TiO_2)_8$. Les résultats montrent que la performance des colorants utilisant le 2, 6-diphényl-4H-pyranylidène comme donneur a été améliorée par rapport aux autres colorants (réduction de la bande interdite E_{gap} et un décalage bathochromique de 49 nm), ce qui peut améliorer l'efficacité de la conversion d'énergie. L'introduction de substituants (méthyle, éthyle, tert-butyle et méthoxy) au donneur D dans la structure D-π-A a conduit à une légère amélioration des propriétés optiques et électroniques de ces colorants. Par conséquent, les colorants D6-D10 sont de bons candidats pour une utilisation en tant que sensibilisateurs DSSC.

1. Introduction

Given the increase in human energy needs, in addition to the depletion of fossil energy resources and their negative effects on health and the environment, the need to search for clean and sustainable alternatives arises, where solar cells, especially organic ones (OSCs) [1], are among the most important alternatives that have occupied researchers in recent years. In particular, we mention dye-sensitized solar cells (DSSC) which, compared to inorganic solar cells, are transparent, flexible and have high performance in addition to low cost [2-4].

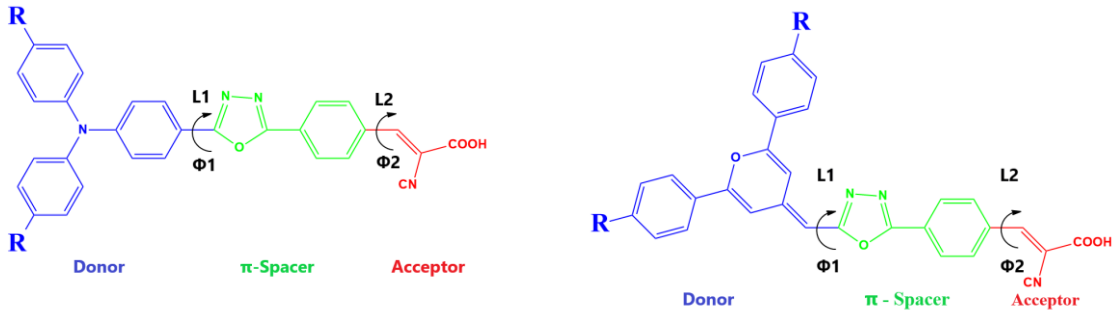
In the same context, and because of its role in improving the quality of light collection and increasing efficiency, the photosensitive dye is the most important component of the DSSC [5]. During the last decade, mineral-free organic dyes have been developed which can be considered as a good alternative to the ruthenium complexes used in DSSC [6] due to the scarcity of ruthenium and its high toxicity, but in general mineral complexes still contribute to the development of DSSC [7]. On the other hand, mineral-free dyes are characterized by the ability to control their photoelectric and electrochemical properties, in addition to their ease of installation, as well as their colour, lightness and high molar absorption coefficient [5]. To develop this field, it is necessary to research new organic dyes in order to obtain a high efficiency, knowing that an efficiency of up to 14.7% [8] has been obtained.

Because of its efficiency in transporting the photo-induced intramolecular charge (ICT) [5], the D-π-A structure is the most widely used as a sensitizer for DSSCs, as the π bridge connects electron donor D to electron acceptor A. In this context, many electron donors have been used [9-12] in addition to numerous π bridges [13-16]. On the other hand, we note that cyanoacrylic acid is the most widely used electron acceptor, due to the presence of the cyano group, which is characterized by its attraction to electrons and its good electron injection properties [17].

The triphenylamine group is considered to be one of the most widely used electron donors in mineral-free organic dyes used as a sensitizer in DSSC [18], due to its high electron donating capacity, in addition to its propeller-shaped, which prevents assembly and weakens the charge recombination of the triiodide-TiO_2 system in DSSC [19], thereby increasing overall conversion revenues. The utilization of dyes containing γ-Pyranylidene as sensitizer for DSSC has given great results, particularly when utilizing 4H-pyranylidene as electron donor [20-22]. One of the most important of these results is to achieve an efficiency of up to 5.86% [22] when using 2, 6-diphenyl-4H-pyranylidene as an electron donor. The π bridge is

of great importance because it can improve some of the photochemical properties of the sensitizers [23] by controlling the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) and HOMO (highest occupied molecular orbital) energy levels, in addition to increasing the absorption range. 1, 3, 4-oxadiazole is one of the π bridges used [24-27] because of the quality of its thermal and chemical stability, in addition to its high quantitative yield for brightness.

In this work, bearing in mind the previously reported theoretical studies [28-31], we have designed five new molecules based on five molecules K. Srinivas et al [25], where we changed the triphenylamine electron donor to 2, 6-diphenyl-4H-pyranylidene in the structure D-π-A as shown in Figure 3.1, where the π bridge is composed of 1, 3, 4-oxadiazole and phenyl, and cyanoacrylic acid is used as electron acceptor A. We used the DFT (density functional theory) and TD-DFT (time-dependent density functional theory) methods to study the geometrical, optoelectronic and photovoltaic properties of these molecules and then reported them. This study aims to examine the effect of electron donor switching and the effect of introducing substituents (methyl, ethyl, tert-butyl and methoxy) on the optical properties before and after binding to the $(TiO_2)_8$ cluster and on the electronic and photovoltaic properties of these molecules.



D1 : R=H

D2 : R=CH_3

D3 : R=C_2H_5

D4 : R=$C(CH_3)_3$

D5 : R=OCH_3

D6 : R= H

D7 : R= CH_3

D8 : R= C_2H_5

D9 : R= $C(CH_3)_3$

D10 : R= OCH_3

Figure 3.1: Chemical structures of the studied molecules D1-D10.

2. Computational details

In this work, we used Gaussian 09 [32] to perform all the theoretical calculations. The optimization of the geometry of the molecules at the fundamental state was performed by the DFT method using the hybrid functional B3LYP (Beck's three parameter exchange and the

Lee–Yang–Parr) [33] with the 6-31G (d,p) basis set. This function with the basic set used is one of the most reliable methods for optimizing the geometry of organic dyes [34,35]. A frequency was calculated to confirm that the optimized structure corresponded to a minimum [36].

To perform the TD-DFT calculations, four different exchange-correlation functions were used to select the best method for predicting the experimental spectra with good accuracy. Using PBE0 (25% Hartree - Fock exchange) [37,38], B3LYP (20% HF exchange) [35], BHandHLYP (50% HF exchange) [39] and CAM-B3LYP (15% HF exchange) [40], with the 6-31G (d,p) basis set, for dye D1. The results of these calculations, using these functionals for dye D1, led us to rely on the CAM-B3LYP method to perform the remaining calculations to determine the optical properties of the other dyes D2-D10. To predict the experimental data with high accuracy, we used the Integrated Equation Form Polar Continuity Model (IEF-PCM) [41] to study the solvent effect of TetraHydroFuran (THF). This model is among the most widely used in many works to evaluate the optical properties of dyes [41-43].

To study the adsorption of dyes on the surface of the anatase (101), DFT calculations were performed using the $DMol^3$ software package implemented in Materials Studio [44,45]. The dye/$(TiO_2)_8$ systems have been optimized using the generalized gradient-corrected approximation (GGA) method of the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [46] functional with the double numerical polarization (DNP) basis set which is the highest quality basis set available in $DMol^3$ [47]. Finally, the TD DFT/ CAMB3LYP / 6-31G (d, p) level was used to study the optical properties of the dye/TiO_2 cluster at the ground state of the optimized geometry of $DMol^3$.

3. Results and discussion

3.1. Ground-State Geometries

To choose the best basis set used with B3LYP: gap Energy (E_{gap}) was calculated theoretically using B3LYP in combination with the two basis sets 6-31G(d,p) and 6-311+G(2d,2p) for D1 which are listed in Table 3.1. Note that the energy gap (E_{gap}) obtained with B3LYP/6-31G(d,p) is quite similar to that obtained with B3LYP/6-311+G(2d,2p) (Table 3.1). Moreover, B3LYP/6-311+G(2d,2p) requires a very long time compared to B3LYP/6-31G(d,p) to make the theoretical calculations for all dyes. For this reason B3LYP/6-31G(d,p)

was chosen to describe the electronic properties and geometry of the organic molecules studied.

Table 3.1: The band gap energy (E_{gap}) for D1 obtained by DFT using B3LYP/6-31G(d,p) and B3LYP/6-311+G(2d,2p), compared with that obtained experimentally.

	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-311+G(2d,2p)	Experimental E_{gap}
E_{gap}	2,455 eV	2,428 eV	2.95eV

The optimization of the geometries of the D1-D10 dyes was performed using DFT/B3LYP/6-31G (d,p), and these optimal structures are shown in Figure 3.2. The bond lengths and dihedral angles extracted from the optimized structures are given in Table 3.2 for all dyes studied. To investigate the effect of donor switching and the effect of substituents (alkyl and methoxy), an analysis of the data in Table 3.2 was performed for all dyes studied.

In the D-π-A system, the values of the dihedral angle Φ1 between donor D and the bridge π for the dyes D1-D10 are -179.17°, 178.26°, 178.47°, 178.53°, 177.64°, 179.95°, -179.96°, -179.95°, -179.91°, -179.91° respectively, when switching from dye D1 to dye D5, we notice that Φ1 has changed by about 2°, this may be due to the intramolecular interactions between phenyl and diphenylamine moieties that result in increased dihedral angle between phenyl and oxadiazole (The very short carbon-hydrogen distances between four carbon atoms of diphenylamine and the hydrogens carried by the C2 and C5 carbon of phenyl. The C-H distances are even smaller than the sum of the Van der Waals radii of the two atoms < 2.9 Å (e.g. the C-H distances of hydrogen carried by C2 are : D1'2.64 Å'-D5'2.60 Å' and D1'2.85 Å'-D5'2.80 Å'), these distances decrease under the effect of the substituents (alkyl and methoxy) introduced to diphenylamine), and also due to the intramolecular interactions between the hydrogens of the phenyl ring and the O, N atoms of the oxadiazole ring which blocks the rotation of the phenyl. While Φ2 is the dihedral angle between acceptor A and the bridge π, the values of this angle Φ2 for these dyes (D1-D10) are 179.93°, 179.76°, 179.74°, 179.58°, 179.87°, 179.87°, 179.95°, 179.98°, -179.94°, 179.99° respectively.

Based on these results, we can say that Φ1 and Φ2 are the same for all the dyes and are approximately equal to 180°; this indicates that all the D1-D10 dyes are characterized by a plane conformation, which contributes to improving the electron delocalization by the molecule [48,49]. This planar conformation may be due to intramolecular interactions between the H atoms of the phenyl ring and the O, N atoms of the oxadiazole ring [25].

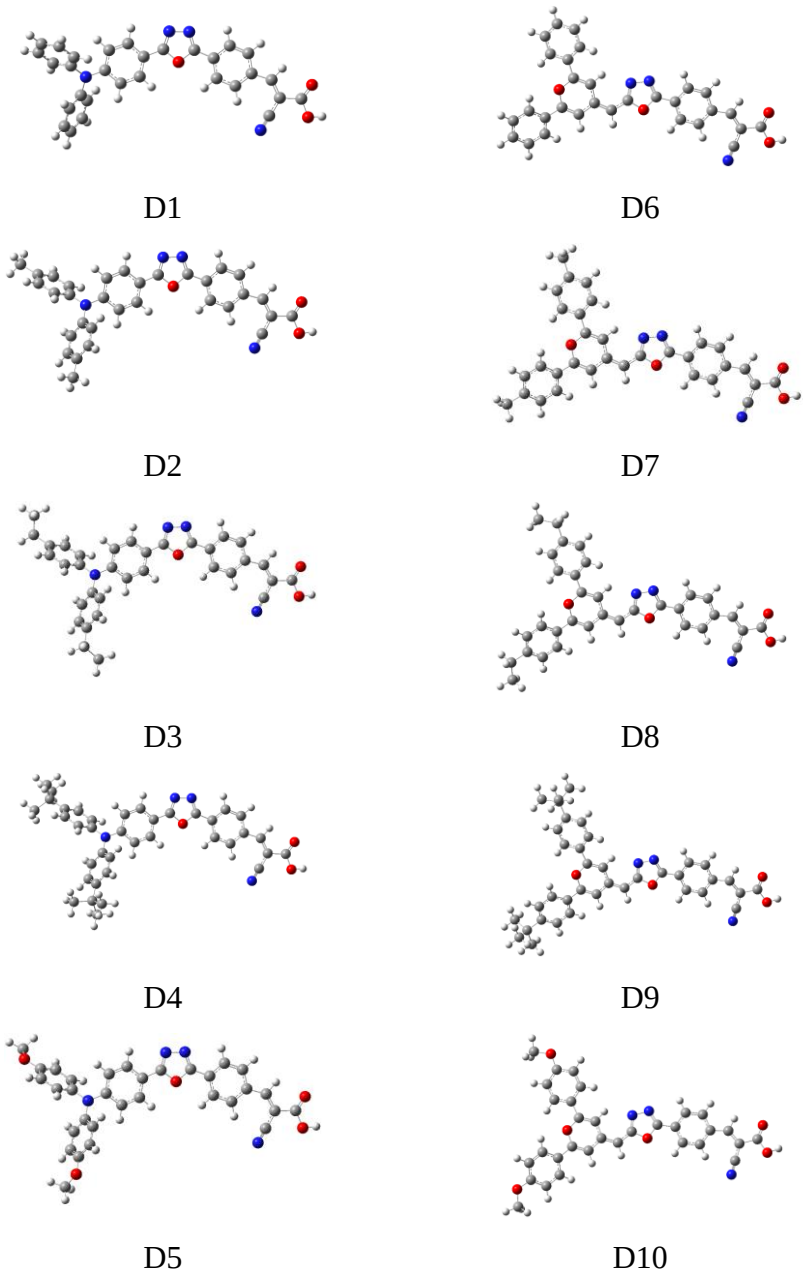


Figure 3.2: Optimized ground state structures of all studied dyes D1-D10

For the bond lengths of all dyes, values between 1.428 A° and 1.450 A° are obtained for L1 and L2 which represent the lengths between donor D and bridge π, acceptor A and bridge π respectively. These values correspond to the bond length C=C, which facilitates intra-charge transfer (ICT), which also means that the electrons π are delocalized between the groups constituting the molecule.

Table 3.2: The selected parameters from the optimized geometries in the ground state of studied dyes at B3LYP/6-31G(d,p)

	Dihedral angle (°)		Bond length (A°)	
Dye	Φ1	Φ2	L1	L2
D1	-179.17	179.93	1.449	1.450
D2	178.26	179.76	1.448	1.450
D3	178.47	179.74	1.448	1.450
D4	178.53	179.58	1.448	1.450
D5	177.64	179.87	1.447	1.450
D6	179.95	179.87	1.425	1.449
D7	-179.96	179.95	1.424	1.448
D8	-179.95	179.98	1.424	1.448
D9	-179.91	-179.94	1.424	1.448
D10	-179.91	179.99	1.423	1.448

3.2. Frontier Molecular Orbitals and Energy Levels of the Designed Dyes

Among the most important factors affecting efficient charge transfer in sensitizers is the electronic distribution of frontier molecular orbits (FMO), and its identification is essential in any theoretical study of organic solar cells. In Table 3.3, E_{HOMO}, E_{LUMO} and E_{gap} were identified for all D1-D10 dyes obtained using DFT / B3LYP / 6-31 (p, d), and in Figure 3.3, the electronic densities of HOMO and LUMO were displayed for all dyes.

According to these results the FMOs are distributed over the entire D-π-A conjugate system, where HOMO is located relative to the D1-D5 dyestuffs on both donor D (triphenylamine) and part of the π (1,3,4-oxadiazole) bridge, while HOMO is concentrated on the other dyes D6-D10 both on donor D (2,6-diphenyl-4H-pyranylidene) and the π bridge in its entirety, which consists of 1,3,4-oxadiazole and phenyl, on the other hand, LUMO is located on acceptor A (cyanoacrylic acid) and the π bridge for all dyes D1-D10. From these results, electrons are transferred from donor D through the π bridge to acceptor A, which is necessary during the excitation process to transfer the electron to the TiO_2 semiconductor.

The E_{HOMO} and E_{LUMO} energies and the associated E_{gap} energy gap ($E_{gap}=E_{LUMO}-E_{HOMO}$) of all molecules are shown in Fig.3.4, where the HOMO energy levels for all dyes are characterized by values lower than the redox electrolyte potential I^-/I_3^- (-4.6 eV) [50]. These values increased slightly during donor substitution; these results indicate the presence of a driving force for the regeneration of all dyes via the redox electrolyte. On the other hand, the LUMO levels of all dyes are characterized by values greater than the TiO_2 conduction band (-4.0 eV) [51], which indicates the possibility of injecting electrons, when photoexcited, into

the conduction band of the TiO_2 semiconductor, these values increase slightly with the introduction of the substituents to the donors.

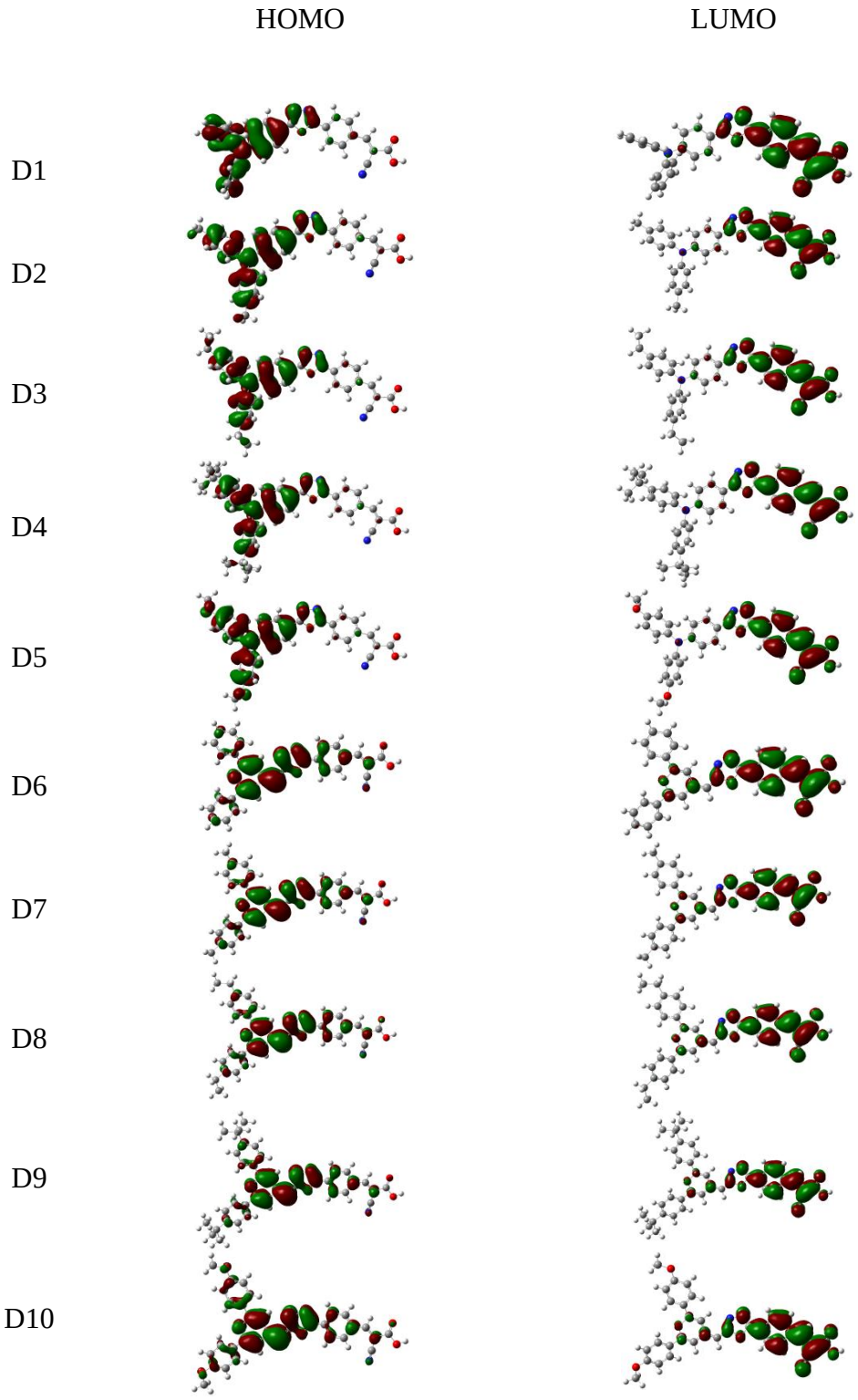


Figure 3.3: The contour of HOMO and LUMO orbitals for the studied dyes D1-D10

When we compare the E_{GAP} band gap energy of the experimentally obtained dye D1 (2.95eV) [25] with the result obtained by calculation (2.456 eV), we find that these two values are approximately equal. On the other hand, and judging from the results in Table 3.3, we note that the value of the energy band gap decreases slightly with the introduction of triphenylamine substituents where D1 (2.456 eV) > D2 (2.356 eV) > D3 (2.358 eV) > D4 (2.339 eV) > D5 (2.230 eV), these results are slightly lower than the rest of the dyes D6-D10 which consist of 2,6-diphenyl-4H-pyranylidene as donor, these dyes are also characterized by a slight decrease when introducing the substituents where D6 (2.556 eV) > D7 (2.505 eV) > D8 (2.494 eV) > D9 (2.499 eV) > D10 (2.442 eV).

Table 3.3: Values of E_{HOMO}, E_{LUMO}, and E_{gap} for the studied dyes, as calculated at the B3LYP/6- 31G (d,p) level

Dye	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{gap}
D1	-5.319	-2.863	2.456
D2	-5.186	-2.830	2.356
D3	-5.192	-2.834	2.358
D4	-5.172	-2.833	2.339
D5	-5.024	-2.794	2.230
D6	-5.288	-2.732	2.556
D7	-5.197	-2.692	2.505
D8	-5.175	-2.681	2.494
D9	-5.185	-2.686	2.499
D10	-5.084	-2.642	2.442

All these dyes can have acceptable photovoltaic performance, so they can be used as sensitizers in DSSC.

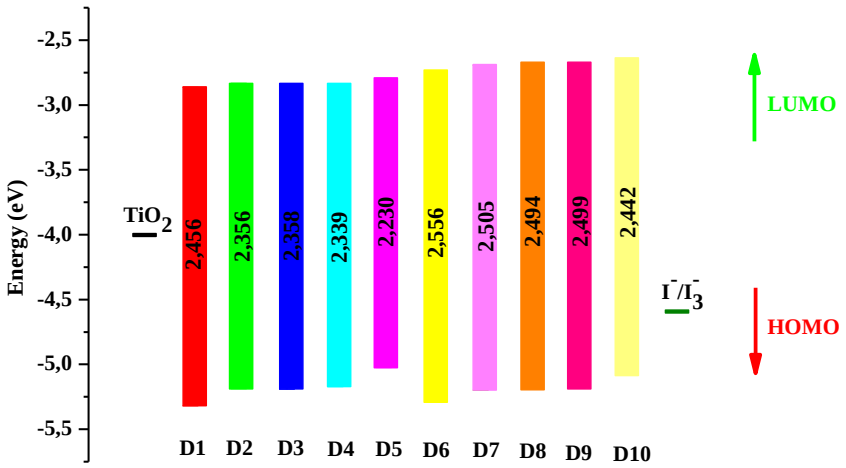


Figure 3.4: Schematic energy diagram of the dyes D1-D10, TiO_2 and electrolyte (I^-/I_3^-).

3.4. Absorption Properties

TD-DFT is one of the most important methods used to theoretically define UV-Visible spectra, as these spectra are of great importance in determining the efficacy of the DSSC dye. In order to determine the optical and electronic properties of the molecules studied, we performed TD-DFT calculations for dye D1 using four different functionals, which are B3LYP, PBE0, BHandHLYP and CAM-B3LYP, in addition to adopting the IEF-PCM/THF solvation model. In the second step, we determined λ_{max} the maximum absorption wavelength of the dye D1 when using the functionalities mentioned above. These values are shown in Table 3.4 in addition to the experimental value of λ_{max}. By comparing the values obtained by the calculation with the experimental value of λ_{max}, it is noted that this experimental value equals the value obtained when using the CAM-B3LYP.

Table 3.4: Evaluation of the functional in the TD-DFT prediction of the UV–Vis absorption maximum (λ_{max}) of the D1 dye in THF solvent

Functional	B3LYP	PBE0	BHandHLYP	CAM-B3LYP	EXP
λ_{max}	595.7 nm	542.3 nm	385.8 nm	377.2 nm	377 nm

Thus, to determine the absorption spectra and optical properties of all dyes, the CAM-B3LYP function was adopted with the 6-31 G (p, d) basis set in addition to using the IEF-PCM / THF solvation model, as the results of this function correspond to the results obtained experimentally. The results of these calculations are given in Table 3.5, in which the maximum absorption length λ_{max} of all dyes and the vertical excitation energies E_{ex} in addition to the oscillator forces f are given; Figure 3.5 shows the absorption spectra of these dyes.

Table 3.5: Absorption spectra data obtained at TD-DFT/ CAM-B3LYP /6-31G(d,p) level in THF

Dye	λ_{max} (nm)	E_{ex} (eV)	f	MO/character
D1	377.2	3.28	1.335	HOMO->LUMO (60%)
D2	383.6	3.23	1.283	HOMO->LUMO (62%)
D3	383.3	3.23	1.287	HOMO->LUMO (62%)
D4	383.7	3.23	1.298	HOMO->LUMO (62%)
D5	390.2	3.17	1.190	HOMO->LUMO (66%)
D6	417.3	2.97	1.877	HOMO->LUMO (74%)
D7	421.7	2.94	1.892	HOMO->LUMO (74%)
D8	422.2	2.93	1.900	HOMO->LUMO (74%)
D9	422.0	2.93	1.927	HOMO->LUMO (74%)
D10	426.7	2.90	1.888	HOMO->LUMO (74%)

By analysing these spectra, it becomes clear to us that the spectra of the dyes D1-D5, of which triphenylamine is the donor, have the same shape and that the absorption band in these spectra lies outside the visible region. The λ_{max} values for these dyes are as follows D1 (377.2nm) < D3 (383.3nm) < D2 (383.6nm) < D4 (383.7nm) < D5 (390.2nm). Thus, we can say that the values of λ_{max} increase with the introduction of substituents (alkyl and methoxy) to triphenylamine. On the other hand, the spectra of the dyes D6-D10, in which 2, 6-diphenyl-4H-pyranylidene is the donor, are characterized by the same form, on the other hand, the absorption band in these spectra is located in the visible region (400 nm<λ_{max}<800 nm), where the results of λ_{max} are D6 (417. 3nm) < D7 (421.7nm) < D9 (422.0nm) < D8 (422.2nm) < D10 (426.7nm). According to these results, an increase in the value of λ_{max} was noted with the introduction of (alkyl and methoxy) substituents to 2, 6-diphenyl-4H-pyranylidene. These results show that D10 is the candidate dye to harvest more light, as it has the highest λ_{max} value compared to other dyes, which increases the efficiency of solar cells. In addition, the large absorption range in the previous spectra is due to the transition π-π*.

According to Table 3.5, the excitation energy E_{ex} is obtained for the dyes D1-D5 in the following order, D1 (3.28eV) > D2 (3.23eV)=D3 (3.23eV)=D4 (3.23eV)>D5 (3. 17eV), for dyes D6-D10 the E_{ex} values were lower than the previous dyes, where this decrease is attributed to the effect of the donor 2,6-diphenyl-4H-pyranylidene, these values are D6 (2.97eV)>D7 (2.94eV)>D8 (2.93eV)=D9 (2.93eV)>D10 (2.90eV). With regard to the oscillator strengths f, an increase in its value from D5 (1.190) to D9 (1.927) is observed when the triphenylamine donor changes to 2, 6-diphenyl-4H-pyranylidene.

Finally, judging from the results of this paragraph, a significant effect on both absorption spectra, oscillator strengths f and excitation energy E_{ex} emerges when changing from the triphenylamine donor to the 2,6-diphenyl-4H-pyranylidene donor, where a redshift was observed when switching from D1 to D10. On the other hand, the influence of the alkyl and methoxy substituents on the optical properties of these dyes is weak due to the nature of the electron-withdrawal of 1,3,4-oxadiazole which facilitates the partial conjugation between the donor (triphenylamine, 2,6-diphenyl-4H-pyranylidene) and α-cyanocinnamic acid.

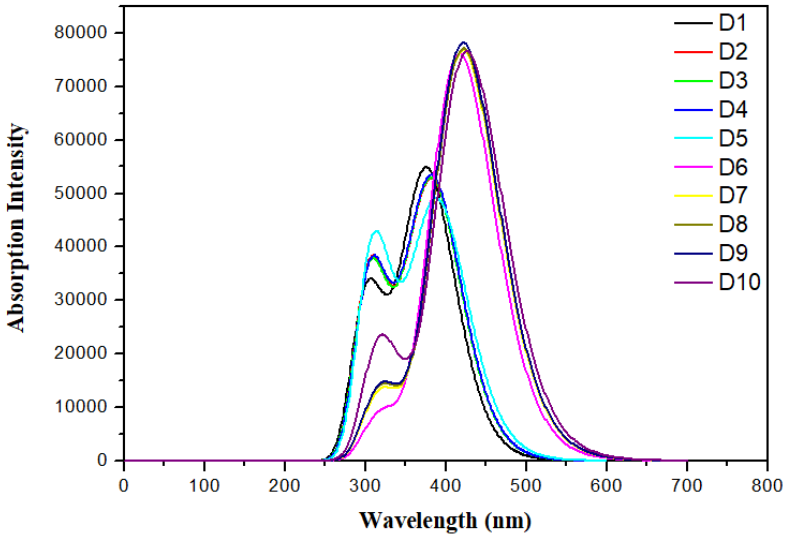


Figure 3.5: Simulated UV–visible optical absorption spectra of all dyes with data calculated by TD-DFT at CAM-B3LYP/6-31G (d,p) level in THF solvent.

3.5. Photovoltaic Properties

To determine the energy conversion efficiency of solar cells, several factors have to be identified, namely, the short-circuit current density (J_{SC}), the fill factor (FF), the open-circuit photovoltage (V_{OC}) and the incident solar power (P_{inc}), where we use the following relationship [52]:

$$\eta = \frac{J_{sc}\, V_{oc}\, FF}{P_{inc}} \qquad (3-1)$$

Theoretically, to calculate V_{OC} the open-circuit photovoltage for a DSSC, we calculate the difference between the LUMO energy of the donor (E_{LUMO} of the dye) and the LUMO energy of the acceptor (E_{CB}=-4.0 eV energy of the TiO_2 conduction band), according to the following relation [43]:

$$eV_{oc} = (E_{LUMO} - E_{CB}) \qquad (3-2)$$

After calculating the V_{OC} for all the dyes using relation III-2, values between 1.137 V and 1.358 V were obtained, arranged as follows D1 (1, 137 V) < D3 (1.166 V) < D4 (1.167 V) < D2 (1.17 V) < D5 (1.206 V) < D6 (1.268 V) < D7 (1.308 V) < D9 (1.314 V) < D8 (1.319 V) < D10 (1.358 V). In general, these results can be explained by the large volume of the donor group, especially when introducing bulky substitutes, which leads to the prevention of molecular aggregation and intermolecular energy transfer.

The short-circuit current density J_{SC} is just as important as V_{OC} in determining the efficiency of the DSSC and can be calculated using the following relationship [53]:

$$J_{sc} = \int LHE(\lambda)\phi_{inj}\,\eta_{coll}\,d\lambda \qquad (3-3)$$

As shown in relation (3-3), the short-circuit current density J_{SC} depends on the light harvesting efficiency LHE, the electron injection efficiency ϕ_{inj} and the charge collection efficiency η_{coll}. Where LHE is calculated using the following relation [54]:

$$LHE = 1 - 10^{-f} \qquad (3-4)$$

Where f is the oscillating force associated with λ_{max}, where the higher the value of f, the higher the value of LHE, and therefore the higher the value of J_{SC}. LHE values for all dyes are given in Table 3.6. From these results, we see that the LHE values are high and are between 0.93 and 0.98, which shows that all molecules give a similar photocurrent.

J_{SC} also increases with the increase of the electron injection efficiency ϕ_{inj}, which depends on free energy injection ΔG_{inj}.

ΔG_{inj} is the driving force to inject electrons from the molecule in the excited state to TiO_2. ΔG_{inj} can be calculated by the following relationship [55]:

$$\Delta G_{inj} = E^{dye*} - E_{CB} \qquad (3-5)$$

E^{dye*} is the oxidation potential of the excited molecule and E_{CB} is the reduction potential of the TiO_2 conduction band. E^{dye*} can be calculated by the relation [43]:

$$E^{dye*} = E^{dye} - E_{ex} \qquad (3-6)$$

Where E^{dye} is the oxidation potential of the dye in the ground state which can be estimated as the negative of E_{HOMO} (E^{dye} = - E_{HOMO}) and E_{ex} is the transition energy between the ground state and the excited state corresponding to λ_{max}.

In Table 3.6, E^{dye*}, E^{dye} and ΔG_{inj} are shown, where the values from ΔG_{inj} are negative for all dyes, and between -2.152 eV and -1.682 eV in the following order D6 (-1.682 eV) > D7 (-1.743 eV) > D9 (-1.753 eV) > D8 (-1.761 eV) > D10 (-1.821 eV) > D1 (-1.967 eV) > D3 (-2.042 eV) > D2 (-2.045 eV) > D4 (-2.058 eV) > D5 (-2.152 eV). This indicates that the

electrons of the molecules studied are spontaneously injected towards the TiO_2 semiconductor.

Table 3.6: Calculated values of V_{OC}, E^{dye}, E^{dye*}, ΔG_{inj}, and LHE for D1-D10 dyes

Dye	V_{OC}	E^{dye}	E^{dye*}	ΔG_{inj}	LHE
D1	1.137	5.319	2.033	-1.967	0.953
D2	1.170	5.186	1.955	-2.045	0.947
D3	1.166	5.192	1.958	-2.042	0.948
D4	1.167	5.172	1.942	-2.058	0.949
D5	1.206	5.024	1.848	-2.152	0.935
D6	1.268	5.288	2.318	-1.682	0.986
D7	1.308	5.197	2.257	-1.743	0.987
D8	1.319	5.175	2.239	-1.761	0.987
D9	1.314	5.185	2.247	-1.753	0.988
D10	1.358	5.084	2.179	-1.821	0.987

From the previous results, it is clear to us that the V_{OC}, LHE and ΔG_{inj} values of the dyes D6-D10 (whose donor is 2,6-diphenyl-4H-pyranylidene) are higher than those of the dyes D1-D5 (whose donor is triphenylamine), thus the conversion efficiency values η of the dyes D6-D10 will be higher than those of the experimentally obtained D1-D5 dyes D1(2.79%), D2 (3.11%), D3 (3.08%), D4 (3.21%), D5 (2.85%) [25].

3.6. Optical properties of dye adsorbed onto TiO_2

The interface between the dye and TiO_2 is of great importance in determining the electron injection efficiency. We used $(TiO_2)_8$ cluster as a model for a semiconductor system that has balanced electronic properties (CB of~ 4.0 eV vs vacuum and E_{gap}=3.18 eV) [51].

The optimized structures of the dyes adsorbed on the surface of $(TiO_2)_8$ (1 0 1) have been shown in Figure 3.6, and Figure 3.7 shows the UV-Vis absorption spectra for all dyes/$(TiO_2)_8$ clusters, which were obtained from the TD DFT calculations, and the corresponding optical properties are presented in Table 3.7. We observe a change in the absorption spectra of the dyes attached to the TiO_2 surface compared to the absorption spectra of the dyes in solution, where we obtained the values λ_{max} for D1/TiO_2, D2/TiO_2, D3/TiO_2, D4/TiO_2, D5/TiO_2, D6/TiO_2, D7/TiO_2, D8/TiO_2, D9/TiO_2, D10/TiO_2 as follows: 705.98, 697.78, 698.99, 681.15, 708.46, 708.58, 773.44, 767.04, 792.47 and 889.29 nm, respectively.

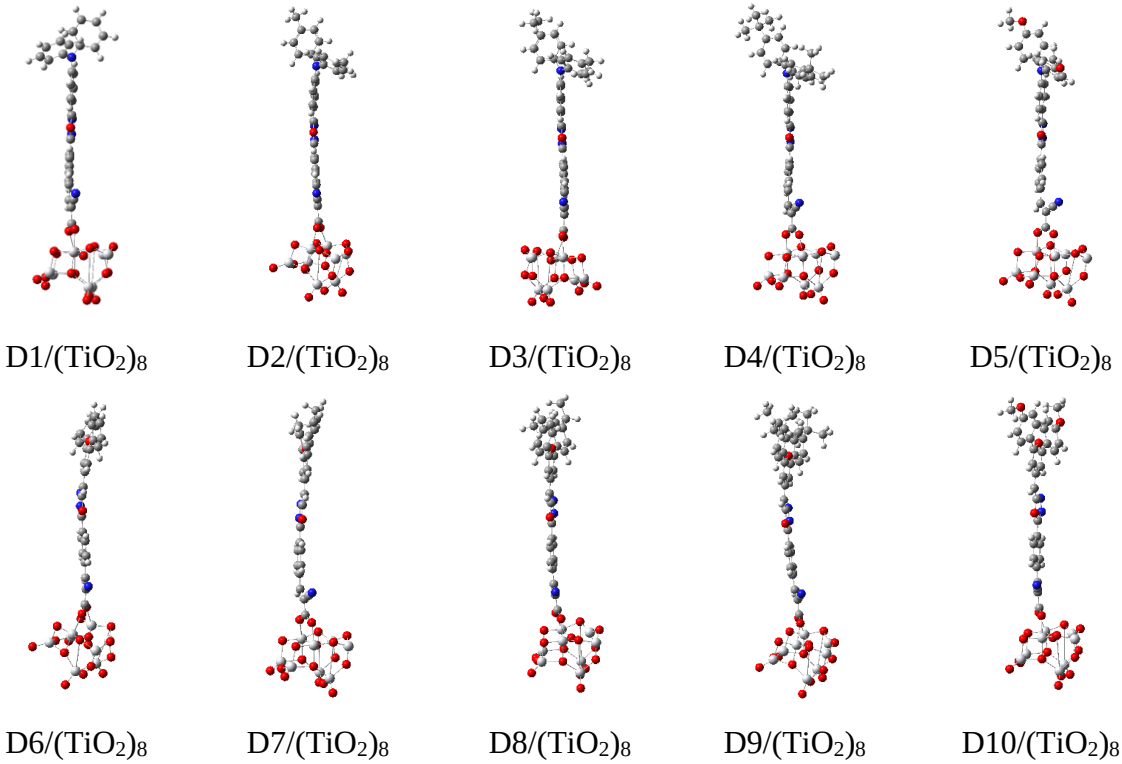


Figure 3.6: Ground state optimized geometries of dye/$(TiO_2)_8$ cluster obtained using DMol[3].

The redshift values of D1/TiO_2-D10/TiO_2 are 328.7, 314.4, 315.6, 297.4, 318.2, 291.2, 351.7, 344.8, 370.4, and 462.5 nm, respectively, compared with the isolated dyes.

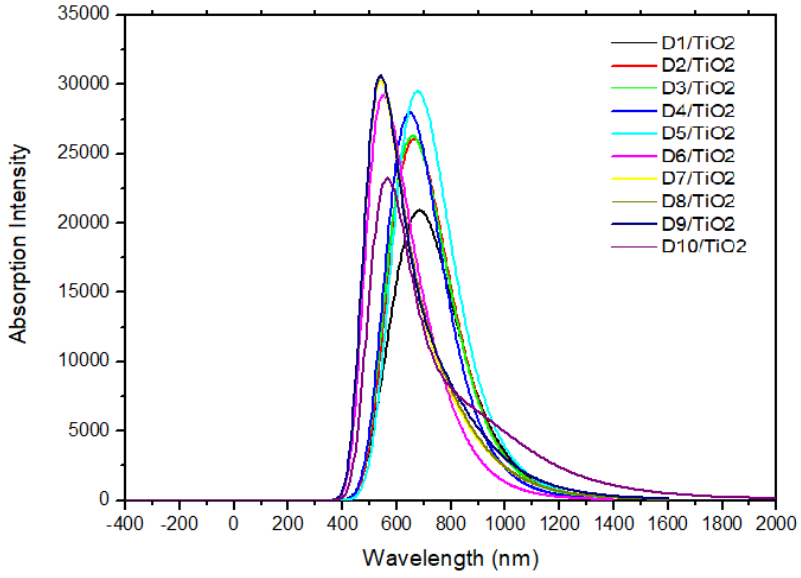


Figure 3.7: Computed UV-Vis absorption spectra of dye/$(TiO_2)_8$ cluster obtained using CAM-B3LYP/6-31G(d,p) method.

Based on these results, it can be seen that the λ_{max} values of D2/TiO_2-D5/TiO_2 have decreased compared to D1/TiO_2, so it can be said that the introduction of substituents (alkyl,

methoxy) to the donor (triphenylamine) has led to this decrease, albeit to a limited extent. On the other hand, there has been a significant increase in the λ_{max} values of D7/TiO_2- D10/TiO_2, which may be due to the introduction of substituents (alkyl, methoxy) to the donor (2, 6-diphenyl-4H-pyranylidene). It should also be noted that all dye/TiO_2 complexes have lower (f) values contrasted with the isolated dyes.

Table 3.7: Optical properties of dye/$(TiO_2)_8$ clusters computed with TD-DFT/ CAM-B3LYP /6-31G(d,p)

Dye/TiO_2	λ_{max} (nm)	E_{ex} (eV)	f	MO/character
D1/TiO_2	705.9	1.75	0.439	HOMO->LUMO (53%)
D2/TiO_2	697.7	1.77	0.448	HOMO->LUMO (50%)
D3/TiO_2	698.9	1.77	0.428	HOMO->LUMO (51%)
D4/TiO_2	681.1	1.82	0.425	HOMO->LUMO (52%)
D5/TiO_2	708.4	1.75	0.296	HOMO-1->LUMO (91%)
D6/TiO_2	708.5	1.74	0.095	HOMO->LUMO (85%)
D7/TiO_2	773.4	1.60	0.111	HOMO->LUMO (87%)
D8/TiO_2	767.0	1.61	0.121	HOMO->LUMO (87%)
D9/TiO_2	792.4	1.56	0.126	HOMO->LUMO (87%)
D10/TiO_2	889.2	1.39	0.130	HOMO->LUMO (88%)

4. Conclusion

Ten dyes were studied to find out the extent of their light-harvesting ability, where we changed the donor used in dyes D1-D5 with another donor, which is 2,6-diphenyl-4H-pyranylidene, where theoretical calculations were made in addition to comparisons between the different dyes to increase the extent of the influence of the donor on the optoelectronic properties. We also studied four functional models to select the most appropriate and accurate method for predicting absorption spectra.

The CAM-B3LYP/6-31G (d,p)/IEF-PCM level was chosen because of the accuracy of its results compared to the results obtained experimentally for the D1 dye. Through the results obtained, we found that 1, 3, 4 oxadiazole plays an important role in the flatness of the isolated dyes, these results also showed that the 2,6-diphenyl-4H-pyranylidene donor caused a reduction of the E_{gap} band gap and a bathochromic shift of 49 nm and the introduction of substituents (alkyl and methoxy) to the donor led to a slight improvement in the optical and electronic properties of these isolated dyes.

We also noted that all the dye/TiO_2 complexes have redshifted UV-visible absorption spectra than those of the corresponding isolated dyes.

Through this study, we show the importance of DFT and TD-DFT methods that help predict the optoelectronic properties of organic molecules used in solar cells with high accuracy.

References

[1] M. E. Ragoussi and T. Torres, Chem. Commun. 51, 3957 (2015).
[2] Brian O'Regan & Michael Grätzel, Nature 354, 737 (1991).
[3] M. Grätzel, Nature 414, 338 (2001).
[4] B. E. Hardin, H. J. Snaith, and M. D. McGehee, Nat. Photonics 6, 162 (2012).
[5] A. B. Marco, N. Martínez de Baroja, J. M. Andrés-Castán, S. Franco, R. Andreu, B. Villacampa, J. Orduna, and J. Garín, Dye. Pigment. 161, 205 (2019).
[6] P. et al. Nazeeruddin MK, De Angelis F, Fantacci S, Selloni A, Viscardi G, Liska, J. Am. Chem. Soc. 127, 48, 16835 (2005).
[7] C. A. Bignozzi, R. Argazzi, R. Boaretto, E. Busatto, S. Carli, F. Ronconi, and S. Caramori, Coord. Chem. Rev. 257, 1472 (2013).
[8] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J. I. Fujisawa, and M. Hanaya, Chem. Commun. 51, 15894 (2015).
[9] M. Liang and J. Chen, Arylamine Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (2013).
[10] A. Alagumalai, M. F. Munavvar, P. Vellimalai, M. C. Sil, and J. Nithyanandhan, ACS Appl. Mater. Interfaces 8, 35353 (2016).
[11] G. Sathiyan, E. K. T. Sivakumar, R. Ganesamoorthy, R. Thangamuthu, and P. Sakthivel, Tetrahedron Lett. 57, 243 (2016).
[12] J. Luo, Z. Wan, C. Jia, Y. Wang, X. Wu, and X. Yao, Electrochim. Acta 211, 364 (2016).
[13] R. Li, X. Lv, D. Shi, D. Zhou, Y. Cheng, G. Zhang, and P. Wang, J. Phys. Chem. C 113, 7469 (2009).
[14] H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu, and W. You, Angew. Chemie - Int. Ed. 50, 2995 (2011).
[15] I. Duerto, E. Colom, J. M. Andrés-Castán, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, and M. J. Blesa, Dye. Pigment. 148, 61 (2018).
[16] M. E. Cinar and T. Ozturk, Chem. Rev. 115, 3036 (2015).
[17] K. Srinivas, K. Yesudas, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, and L. Giribabu, J. Phys. Chem. C 113, 20117 (2009).
[18] J. Wang, K. Liu, L. Ma, and X. Zhan, Chem. Rev. 116, 14675 (2016).
[19] M. Thelakkat, Macromol. Mater. Eng. 287, 442 (2002).
[20] G. D. Sharma, K. R. Patel, M. S. Roy, and R. Misra, Org. Electron. 15, 1780 (2014).
[21] J. M. Andrés-Castán, S. Franco, B. Villacampa, J. Orduna, and R. Pérez-Tejada, RSC Adv. 5, 106706 (2015).
[22] R. Pérez-Tejada, N. Martínez De Baroja, S. Franco, L. Pellejà, J. Orduna, R. Andreu, and J. Garín, Dye. Pigment. 123, 293 (2015).
[23] P. Gao, H. N. Tsao, C. Yi, M. Grätzel, and M. K. Nazeeruddin, Adv. Energy Mater. 4, 1 (2014).
[24] Y. T. Li, C. L. Chen, Y. Y. Hsu, H. C. Hsu, Y. Chi, B. S. Chen, W. H. Liu, C. H. Lai, T. Y. Lin, and P. T. Chou, Tetrahedron 66, 4223 (2010).
[25] K. Srinivas, G. Sivakumar, C. Ramesh Kumar, M. Ananth Reddy, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, C. W. Chen, Y. C. Hsu, and J. T. Lin, Synth. Met. 161, 1671 (2011).
[26] A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. McHarfi, M. Hamidi, and M. Bouachrine, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 124, 646 (2014).
[27] M. Bourass, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, S. M. Bouzzine, F. Serein-Spirau, T. Jarrosson, J. M. Sotiropoulos, and M. Bouachrine, Comptes Rendus Chim. 20, 461 (2017).
[28] S. ElKhattabi, M. Hachi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, and M. Bouachrine, J. Mol. Model. 25, (2019).
[29] A. SLIMI, A. FITRI, A. T. BENJELLOUN, S. ELKHATTABI, M. BENZAKOUR, M. MCHARFI, and

M. BOUACHRINE, J. Electron. Mater. (2019).
[30] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J.A.Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H.Nakatsuj, J. A. Pople, R. Dennington, T. Keith, J. Millam, and All, Gaussian Inc , Wallingford CT (2009).
[31] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).
[32] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
[33] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 37,785 (1988).
[34] H. C. Zhu, C. F. Li, Z. H. Fu, S. S. Wei, X. F. Zhu, and J. Zhang, Appl. Surf. Sci. 455, 1095 (2018).
[35] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. 110, 6158 (1999).
[36] Y. Wen, W. Wu, Y. Li, W. Zhang, Z. Zeng, L. Wang, and Z. Jinglai, J. Power Sources 326, 193 (2016).
[37] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 110, 5029 (1999).
[38] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 393, 51 (2004).
[39] J. Tomasi, B. Mennucci, and E. Cancès, J. Mol. Struct. THEOCHEM 464, 211 (1999).
[40] Y. S. Yen, Y. C. Chen, H. H. Chou, S. T. Huang, and J. T. Lin, Polymers (Basel). 4, 1443 (2012).
[41] W. Sang-Aroon, S. Saekow, and V. Amornkitbamrung, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 236, 35 (2012).
[42] A. Justyniarski, J. K. Zaręba, P. Hańczyc, P. Fita, M. Chołuj, R. Zaleśny, and M. Samoć, J. Mater. Chem. C 6, 4384 (2018).
[43] C. Zhu and L. Fang, Macromol. Rapid Commun. 39, 1 (2018).
[44] G. Zhang, Y. Bai, R. Li, D. Shi, S. Wenger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, and P. Wang, Energy Environ. Sci. 2, 92 (2009).
[45] U. Mehmood, I. A. Hussein, M. Daud, S. Ahmed, and K. Harrabi, Dye. Pigment. 118, 152 (2015).
[46] D. Chattopadhyay, S. Lastella, S. Kim, and F. Papadimitrakopoulos, J. Am. Chem. Soc. 124, 728 (2002).
[47] S. L. Chen, L. N. Yang, and Z. S. Li, J. Power Sources 223, 86 (2013).
[48] Z. L. Zhang, L. Y. Zou, A. M. Ren, Y. F. Liu, J. K. Feng, and C. C. Sun, Dye. Pigment. 96, 349 (2013).
[49] H. G. and T. JOHN B. ASBURY, YONG-QIANGWANG, ENCAI HAO, Res. Chem. Intermed. 27, 393 (2001).
[50] Mehmood U, Hussein I A, Daud M, Ahmed S, Harrabi K. Dye Pigment 118:152–158 (2015).
[51] Chattopadhyay D, Lastella S, Kim S, Papadimitrakopoulos F. J Am Chem Soc 124:728–729 (2002).
[52] Chen S L, Yang L N, Li Z S. J Power Sources 223:86–93 (2013).
[53] Zhang Z L, Zou L Y, Ren A M, Liu Y F, Feng J K, Sun C C. Dye Pigment 96:349–363 (2013).
[54] B Asbury J, Wang Y Q, Hao E, N Ghosh H, Lian T. Res Chem Intermed 27:393–406 (2001).
[55] Tian H, Yang X, Chen R, Zhang R, Hagfeldt A, Sun L. J. Phys. Chem. C 112: 11023–11033 (2008).

Chapitre 4 : Étude théorique de l'effet de la modification de l'accepteur auxiliaire sur la performance des colorants organiques D-A'-A utilisés comme sensibilisateurs dans les DSSC

Résumé

Les cellules solaires à colorant (DSSC) ont montré un énorme potentiel dans la technologie de l'énergie solaire peu coûteuse, efficace et propre. Dans ce chapitre, sept nouveaux colorants (D2-D8) avec la structure D-A'-A ont été conçus dans lesquels le thiophène dans le colorant de référence (D1) a été remplacé par des accepteurs auxiliaires (A'). Ces colorants se composent principalement d'un donneur d'électrons D à base de pyranylidène et d'une fraction d'acide cyanoacrylique comme accepteur A. En utilisant les approches de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP/6-31G(d,p) et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) utilisant le niveau CAM-B3LYP/6-31G(d,p)/IEF-PCM, une étude computationnelle a été menée sur l'effet de divers accepteurs auxiliaires A' sur l'efficacité des colorants D-A'-A isolés et après leur adsorption à la surface TiO_2. A partir des structures optimisées, les paramètres géométriques, optoélectroniques et photovoltaïques ont été calculés pour prédire les colorants prometteurs en vue d'une utilisation potentielle comme sensibilisateurs de cellules solaires, à savoir la bande interdite (E_{gap}), l'analyse d'orbitale des liaisons naturelles (NBO), les propriétés optiques non linéaires (NLO), les spectres d'absorption UV-Vis, la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), l'énergie de réorganisation (λ_{total}), l'efficacité de la collecte de lumière (LHE), la force motrice d'injection d'électrons (ΔG_{inject}) et la tension photoélectrique en circuit ouvert (V_{OC}). Les calculs DFT ont été effectués avec le progiciel $DMol^3$ pour simuler l'adsorption du colorant étudié sur la surface TiO_2 de l'anatase (101), en utilisant l'approche GGA/PBE/DNP. Les résultats de cette étude ont révélé que la modification du thiophène par les accepteurs auxiliaires a conduit à une diminution significative de E_{gap} (de 2,118 à 1,403 eV), ce qui a augmenté la valeur de λ_{max} (de 474,78 à 734,98 nm), de sorte que les colorants conçus ont montré un déplacement vers le rouge par rapport au colorant de référence D1. Ces colorants sont caractérisés aussi par des petites valeurs λ_{total}, en plus de propriétés NLO significatives et d'une grande énergie d'adsorption (E_{ads}). Par conséquent, tous les colorants étudiés peuvent être utilisés comme sensibilisateurs prometteurs dans les cellules solaires DSSC.

1. Introduction

The rapid development of the global economy, combined with population growth, has led to a huge demand for energy, putting pressure on fossil fuels, the consumption of which leads to environmental pollution [1]. This has prompted international research centers to focus on finding sustainable alternatives, with a particular emphasis on renewable energy, especially solar energy, which is characterized as an abundant and clean source of energy [2]. Since their paper in 1991 by M. Grätzel and B. O'Regan [3], DSSCs have been considered a potential alternative to solar cells based on silicon because of their high efficiency in converting sunlight [4], their ease of manufacture, their environmental friendliness, their transparency, their low cost and, above all, their good low-light performance [5,6]. The DSSC is a multi-component device: transparent conductive glass followed by a sensitizing dye, plus a semiconductor (TiO_2), redox electrolyte (iodide/triiodide), and finally a metal counter electrode [7-9].

There are five steps in the DSSC work process [10,11]: (1) Absorption of photons leads to the excitation of an electron in the light-sensitive dye, then the electron transfer occurs from the HOMOs to the LUMOs of the dye. (2) The dye is capable of injecting these electrons into the semiconductor's (TiO_2) conduction band. (3) After diffusing into the TiO_2 layer, the injecting electrons are gathered by the external circuit via the conductive transparent electrode. (4) Redox I^- ions in the electrolyte reduce the oxidized dyes. This returns them to their ground state. (5) At the level of the counter electrode, the reduced form of the redox couple is again regenerated.

Sensitizers, which absorb light and separate holes from electrons playing a significant role in electron transfer, are the key element in the development of high-efficiency DSSCs [12]. Transition metal sensitizers, specifically ruthenium and zinc, have achieved a good power conversion efficiency (PCE) of over 10% [13-15]. However, because these metals are highly toxic, traceable, and expensive, alternative sensitizers must be considered [16, 17]. Metal-free organic sensitizers are preferred over metal-based sensitizers due to their benefits; they possess a high molar extinction coefficient and can be adjusted to suit the optical response range [4, 5].

To improve the efficiency of these devices, researchers have employed various molecular structures as sensitizers in Dye-sensitized solar cells based on organic compounds. These structures include D-π-A, D-π-A-A, D-A-π-A, and D-A'-A [18, 19]. Recent studies

have investigated organic molecules with D-A'-A structures as sensitizers in DSSC cells, owing to a range of advantages including broad absorption capability, easy energy gap tuning, efficient intramolecular charge transfer, and the achievement of high short circuit current density (J_{SC}) and high open circuit voltage (V_{OC}) [20,21].

γ-Pyranylidene is a powerful electron donor that has been extensively developed by several researchers [22-28]. Pyranylidene is a readily synthesizable molecule that may be altered directly by the introduction of various substituted groups at the 2 and 6 positions or on the exocyclic carbon, this enables its use in push-pull dyes as an electron donor moiety [29]. Their electron-donating ability is attributed to the formation of an aromatic pyrylium moiety, which occurs through a process of intramolecular charge transfer (ICT) [29]. In earlier investigations, the γ-pyranylidene units were incorporated as donor groups in different metallo-organic complexes and organic molecules based on platinum and ruthenium to fabricate push-pull devices with high second-order nonlinear optical (NLO) properties [30,31]. These properties are advantageous for enhancing the behavior of Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) [32,33]. Recently, modified and optimized pyranylidene derivatives as sensitizers have shown encouraging results, with power conversion efficiencies of up to 6% being achieved [34].

The aim of this study is to investigate the effects of auxiliary acceptor groups (A') in the structure (D-A'-A) on the geometric, electronic, and optical properties, in order to understand the relation existing between the chemical structure and the performance of the device.

In the present theoretical work, we have designed seven new molecules based on the 20a sensitizer (D1) of D-π-A structure experimentally synthesized by S. Gauthier [29], whose D electron donor is based on γ-pyranylidene, we have replaced the thiophene (π-bridge) in the structure D-π-A (Figure 4.1) by the following A' auxiliary acceptors (D-A'-A): Benzothiadiazole (D2), 1,2,5-thiadiazolo[3,4-d]pyridazine (D3), 1,2,5-oxadiazolo[3,4-d]pyridazine (D4), 1,4-bis(methylthio)pyrrolo[3, 4-c]pyrrole (D5) 1,4-dimethoxypyrrolo[3,4-c]pyrrole (D6) Thieno[3,4-b]pyrazine (D7) Furo[3,4-b]pyrazine (D8), Cyanoacrylic acid is used as an electron acceptor (A) due to its dual functionality as an acceptor moiety (cyano) and an anchor moiety (carboxylic acid), which results in the excellent electron injecting characteristics of TiO_2 [35,36]. We have used DFT (Density Functional Theory) and TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory) methods to study the geometric, electronic,

photovoltaic, and optical properties, charge transfer parameters, dye reorganization mechanism, and finally the interaction between the molecule and the cluster $(TiO_2)_8$.

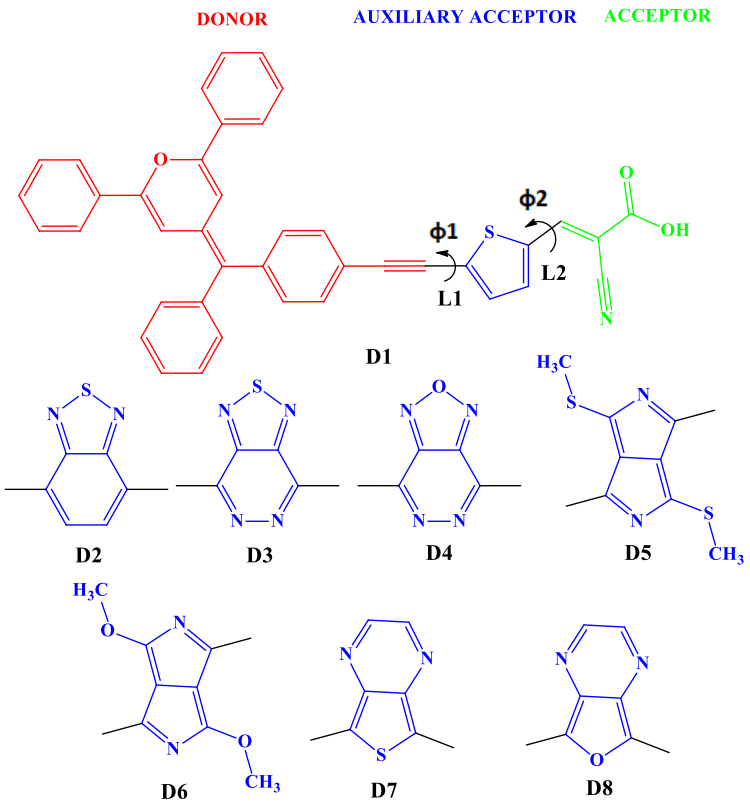


Figure 4.1: Chemical structure of the dyes investigated (D1-D8)

2. Methodology

2.1. Theoretical background

The overall power conversion efficiency (η or PCE) is an important key parameter characterizing the solar cell device performance, defined by the expression [37]:

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_{inc}} \qquad (4-1)$$

The short-circuit current density is represented by J_{SC}, while the open-circuit photovoltage is represented by V_{OC}, incident solar power is denoted by P_{inc}, and the fill factor is represented by FF.

The short-circuit current density (J_{SC}) is a parameter that relates to the interaction between the surface of the TiO_2 and the dyes, as well as to the dye absorption coefficient. This parameter can be determined using the formula [38]:

$$J_{SC} = \int LHE(\lambda)\Phi_{inj}\,\eta_{coll}\,d\lambda \qquad (4.2)$$

Here, LHE (λ) refers to the light-harvesting efficiency at the maximum wavelength. Φ_{inj} denotes the electron injection efficiency and η_{coll} represents the charge collection efficiency. Since all the D-A'-A dyes designed show few differences in structure (auxiliary acceptor A'). Thus, if we assume that the dyes (sensitizers) studied are designed under the same conditions and that the electrode in the DSSC cells is the same. It is reasonable to assume that η_{coll} is constant [39,40]. Consequently, LHE (λ) can be derived from the following formula [41]**:**

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad (4-3)$$

with f indicating the oscillator strength of the chromophore molecules at a particular wavelength. Whereas Φ_{inj} is linked to the driving force ΔG_{inject} of the injecting electrons into the semiconductor from the excited state, as defined as follows [37]:

$$\Phi_{inj}\ \alpha\ f(-\Delta G_{inject}) \quad (4-4)$$

ΔG_{inject} may be determined by [42]:

$$\Delta G_{inject} = E^{dye*} - E_{CB} \quad (4-5)$$

in which, E^{dye*} and E_{CB} indicate the excited state oxidation potential and the ground state reduction potential of the conduction band of the semiconductor TiO_2, respectively, with $E_{CB}(TiO_2) = -4.0$ eV. E^{dye*} is given by [43]:

$$E^{dye*} = E^{dye} - E_{ex} \qquad (4-6)$$

The parameters of this relationship are:

-E^{dye}: represents the oxidation potential energy of the molecule in the ground state, which is equal to -E_{HOMO}.

-E_{ex}: indicates the electronic vertical transition energy that corresponds to λ_{max}.

V_{OC} is one of the most important parameters influencing η of the DSSC. The V_{OC} can be theoretically predicted via the following approximation [42]:

$$eV_{OC} = E_{LUMO} - E_{CB} \quad (4-7)$$

E_{LUMO} refers to the LUMO energy of the dyes, while E_{CB} indicates the conduction band of the semiconductor TiO_2 (- 4.0 eV).

2.2. Computational details

Firstly, the Gaussian 09 software package [44] was used for all isolated dye calculations. By employing DFT approaches [45] applying the B3LYP functional and 6-31G(d,p) basis set [46,47], all geometries of the ground state, anionic and cationic forms of the isolated dyes were completely optimized. This theoretical approach has been successfully confirmed for organic dyes and is commonly applied by many scientists for DSSC devices [48-53]. In order to make sure that all geometrical structures created have no imaginary frequency, the frequency of vibration was carried out at a level similar to the theory. Bond lengths and dihedral angles, HOMO, LUMO, E_{gap} energies, ICT parameters, electron injection and natural bond orbitals (NBO), and NLO were then computed from these geometries. A time-dependent DFT (TD-DFT) approach using the CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level of theory was applied to simulate the UV-visible absorption properties including absorption maximum wavelengths, oscillator strengths, and excitation vertical energy of the dyestuffs. Furthermore, using the integral equation formalism polarized continuum model (IEF-PCM) with the solvent dichloromethane employed experimentally [54], the influence of the solvent was investigated. Multiwfn 3.6 program was applied to estimate the intramolecular charge transfer (ICT) characteristics and NLO [55]. DFT calculations have been carried out with the $DMol^3$ package included in Materials Studio [55,56] for simulating the adsorption of the investigated dyestuff on the TiO_2 surface of anatase (101). The dye@$(TiO_2)_8$ systems were completely optimized by means of the generalized gradient-corrected approximation (GGA) approach of the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [57] functional with the double numerical polarization (DNP) basis set, which represents the highest-quality basis set present in $DMol^3$ [58]. Finally, to investigate the optical performance of the cluster of dye@TiO_2 in the ground state geometry optimized by $DMol^3$, the PBE/DNP method present in $DMol^3$ was applied.

3. Results and discussion

3.1. Assessment of methodology

From our reading of many published works concerning the theoretical study of solar cells, we have noticed that authors have adopted two ways to choose and approve the DFT functionals they have used, both to optimize the dyes studied on the one hand and to study the

optical properties on the other hand. A group of authors used two steps to choose the appropriate functionals [59-61]: in the first step, they calculate the E_{gap} of a reference molecule to determine the appropriate functional for improving the molecules studied, using several of the most commonly used functionals, where the choice is made for the functional that gives the value closest to the experimental value of E_{gap}. The second step is the calculation of λ_{max} to determine the appropriate functional for studying the optical properties using different functionals and comparing the values obtained with the experimental value of λ_{max}. On the other hand, some authors have used a single functional to optimize the molecules studied and also to calculate the optical properties [62-64], and to choose this functional they have relied on the calculation of λ_{max} using several functionals and compared the values obtained with the experimental value of λ_{max}. In this work, we have chosen the first way.

For the identification of the optimum functional for the study of the geometry of the dyes being investigated. The gap energy (E_{gap}) of the reference dye D1 has been computed by employing B3LYP [45], PBE0 [65], and B3PW91 [66] using the 6-31G(d,p) basis set, the results of which are reported in Table 4.1. On the basis of these calculations, it is evident that the E_{gap} computed by means of the B3LYP functional is the closest to the experimentally obtained value (E_{gap} = 2.18 eV) [29]. Consequently, we used the B3LYP/6-31G (d,p) level to study the geometric and electronic properties of all the molecules.

Table 4.1: The theoretical bandgap (E_{gap}) using different functionals and its experimental value for the reference dye D1

Functional	B3LYP	B3PW91	PBE0	Experimental value
E_{gap}(eV)	2.118	2.117	2.391	2.180

Recently, a very efficient approach for the prediction of the optical properties of organic systems is TD-DFT [67]. Additionally, in order to more fully explain the optical characteristics of the developed molecules, we examined three hybrid functional, including those that are most frequently employed, such as CAM-B3LYP [68], B3LYP [45], PBE0 [65], and BHANDHLYP [69]. These functional were evaluated in order to determine which the best fit for our structures was.

Therefore, we have computed the λ_{max} for the reference D1 dye by means of CAM-B3LYP, B3LYP, PBE1PBE, and BHANDHLYP in combination with the base 6-31G(d,p) in the solvent dichloromethane (CH_2Cl_2) applying the Integrated Equation Form Polar Continuity Model (IEF-PCM). The values calculated are displayed and are in comparison with the experimental value of λ_{max} of D1 (Table 4.2).

Examination of this table shows that the functional CAM-B3LYP is the best choice to investigate the developed dyes. Actually, the λ_{max} value computed by CAM-B3LYP (474.78 nm) is almost equal to the experimental value (480 nm) [29], but the value obtained by B3LYP (712.26 nm) is very far from the experimental value of λ_{max}, even though B3LYP is the most appropriate functional for particle optimization.

Table 4.2: λ_{max} using different functions and its experimental value for the reference dye D1

Functional	BHANDHLYP	CAM-B3LYP	PBE0	B3LYP	Experimental value
λ_{max}(nm)	489.03	474.78	654.63	712.26	480

3.2. Optimized structures of isolated dyes

The DSSC efficiency is known to be linked to the effectiveness of the ICT; the coplanar dyes have a better conjugation, facilitating the transfer inside the molecule. Figure 4.2, illustrates the ground-state optimized molecules of the system D-A'-A utilizing multiple auxiliary acceptor moieties, by means of the B3LYP/6-31G(d,p) approach, and in Table 4.3 the obtained geometric data (dihedral angles and bond lengths) are presented.

A high degree of flatness and conjugation enables the dyestuffs to possess a greater capacity for intramolecular electron transfer (ICT) [70]. To determine the degree of flatness, we calculated the dihedral angles (Φ1 and Φ2 see Figure 4.1) between fragments D (Pyranylidene-based donor), A' (auxiliary acceptor) and A (acceptor: cyanoacrylic acid). The closer the values of the dihedral angles are to 0° or 180°, the higher the degree of flatness, which means that the two fragments (which define the dihedral angle) belong to the same plane. On the other hand, the further the dihedral angles are from 0° or 180°, the lower the degree of flatness. According to Table 4.3, the Φ1 dihedral angles between D (donor) and A' (auxiliary acceptor) of all the dyes are between 169° and 179°, which can be said to be close to 180°. This can be explained by the presence of rigid triple bonds, which would increase the distance separating the donor from the auxiliary acceptor, thus reducing steric hindrance in the molecules. We can therefore deduce that the insertion of triple bonds can considerably improve the flatness of the dyes and lead to a higher rate of dye conjugation. Generally, the change in the auxiliary acceptor moved Φ1 slightly away from 180° except D5. We also note that the results obtained from the dihedral angles Φ2 between A' (auxiliary acceptor) and A (acceptor) are almost the same (179°), so they are very close at 180°, this higher flattening can be explained by the existence of non-covalent interactions of type N---S, N---N, N---O. In practice, the change in the auxiliary acceptor did not affect Φ2. Consequently, the values of

Φ1 and Φ2 indicate that the degree of flatness of the D-A'-A structures is high, of which, the auxiliary acceptor is almost coplanar concerning the donor and coplanar concerning the acceptor, this indicates the strong conjugation effect between these units, resulting in an efficient ICT.

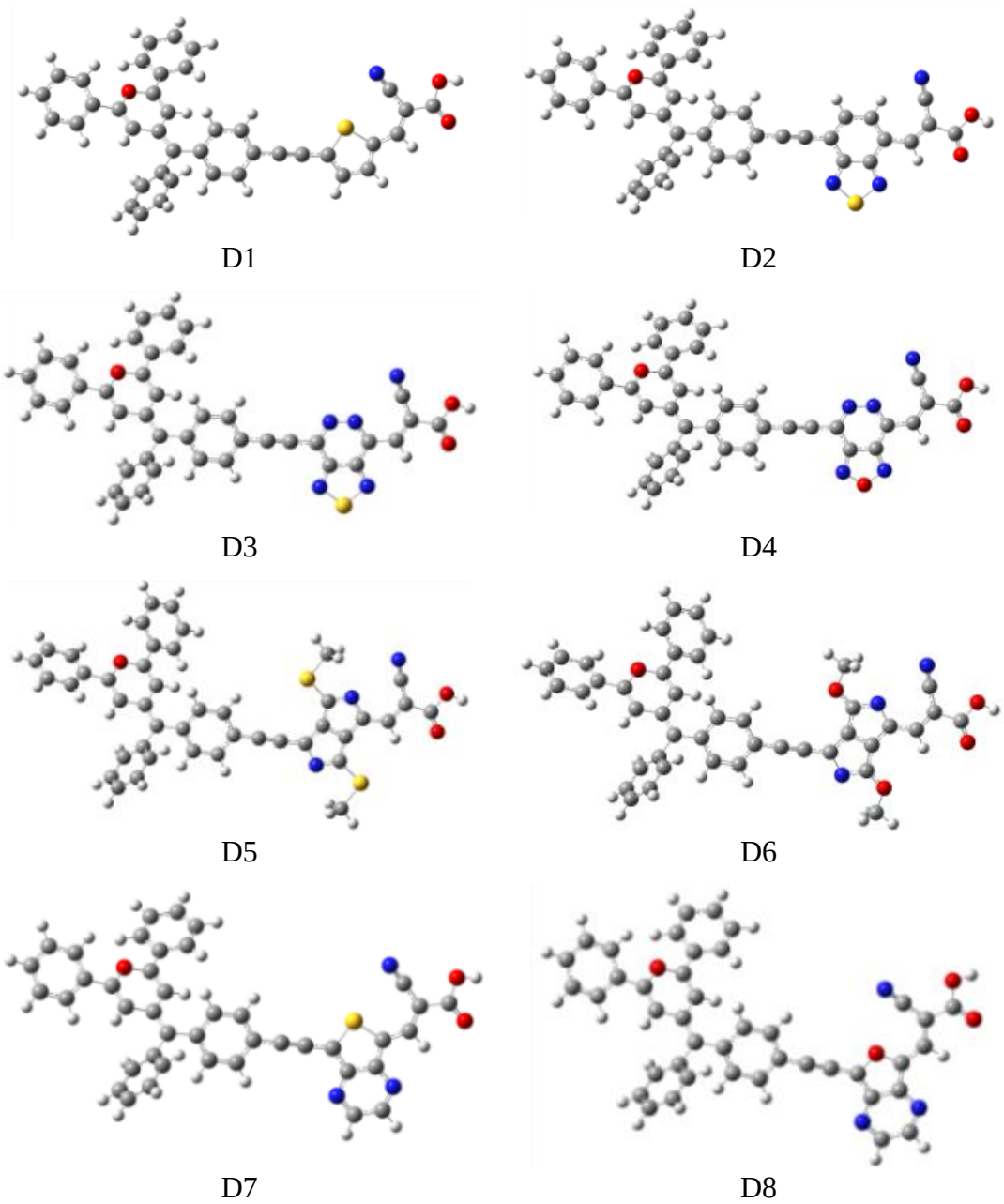


Figure 4.2: Optimized structures of all isolated dyes.

In addition, all the compounds investigated had Li (i = 1, 2) values between 1.386 Å and 1.447 Å and are lower than the C-C single bond, favoring the ICT [71]. These obtained results indicate that the electrons from the photoexcited molecule can be injected into the TiO_2 surface conduction band (CB) [10].

Table 4.3: Selected bond lengths (L) and dihedral angles (Φ) of the dyes studied.

Dyes	L1 (Å)	L2 (Å)	Φ1 (°)	Φ2 (°)
D1	1.399	1.423	-178.873	179.624
D2	1.407	1.442	-169.234	179.993
D3	1.405	1.447	175.468	179.997
D4	1.402	1.446	175.281	179.922
D5	1.393	1.429	179.737	179.356
D6	1.394	1.427	-178.123	179.914
D7	1.388	1.414	171.438	179.855
D8	1.386	1.405	-9.573	179.617

3.3. Frontier molecular orbitals (FMOs)

Typically, the energy gap ($E_{gap}=E_{LUMO}-E_{HOMO}$) in the DSSC considerably affects the efficiency of the PCE. In addition, the wavelength band (λ_{max}) and the ICT can be greatly improved through the reduction of the energy of the gap, thereby increasing the dye's PCE. Figure 4.3 and Table 4.4 show the HOMO (the highest occupied molecular orbitals), LUMO (the lowest unoccupied molecular orbitals), and E_{gap} values of each molecule by employing the B3LYP/6-31G(d,p) level. From Figure 4.3 it can be seen that the E_{LUMO} of each dye are well located above the conduction band energy of TiO_2 (-4.0 eV), thus facilitating the injection of electrons into TiO_2 from the LUMO of each dye. Likewise, the HOMO energy level of each dye is situated under the I^-/I_3^- Redox potential (-4.8 eV). This allows for the regeneration of the dye. Consequently, the E_{HOMO} and E_{LUMO} of all molecules under investigation are in compliance with the essential energetic conditions for DSSCs. From Table 4.4 it can be observed that the E_{gap} of each dye is decreasing in the order given as follows: D1 (2.118 eV) > D8 (1.762 eV) > D2 (1.721 eV) > D7 (1.715 eV) > D6 (1.612 eV) > D5 (1.490 eV) > D3 (1.439 eV) > D4 (1.403 eV). All developed dyes have considerably narrower band gaps as compared to D1.

Table 4.4: E_{HOMO}, E_{LUMO}, and E_{gap} for all investigated dyes

Dyes	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
D1	-4.863	-2.745	2.118
D2	-4.916	-3.195	1.721
D3	-5.017	-3.578	1.439
D4	-5.116	-3.713	1.403
D5	-5.016	-3.526	1.490
D6	-4.997	-3.385	1.612
D7	-4.912	-3.197	1.715
D8	-4.893	-3.131	1.762

This indicates that for each dye the energy gap is significantly affected by the electronegativity of the heteroatoms (O, N, S) in the acceptor moieties. Accordingly, for the

investigated compounds, a change in the auxiliary acceptor reduces the energy gap. Taking E_{gap} into account, it is predicted that the absorption spectrum of the compounds will have a red shift and a higher electron transition capacity compared to D1, in particular, D4, D5, and D6, which have considerable photoelectric characteristics.

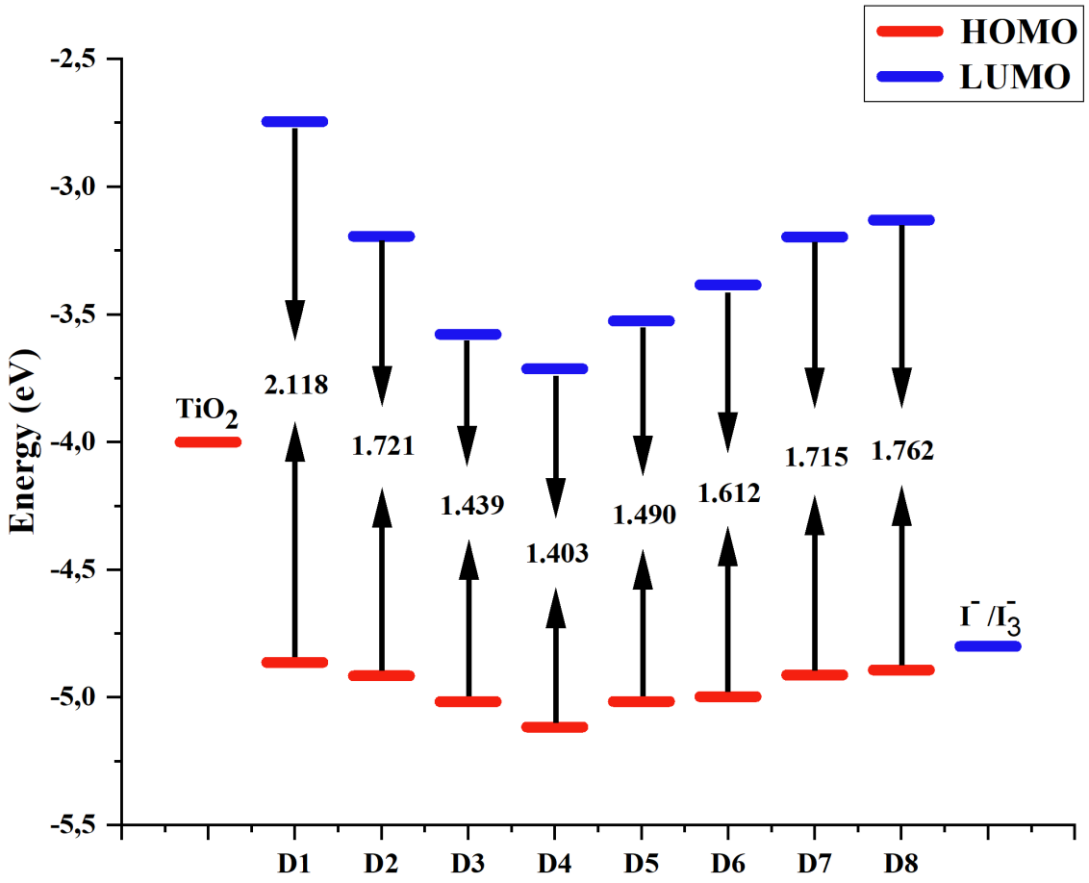


Figure 4.3: The FMO values for all dyes studied, TiO_2 and electrolyte (I^-/I_3^-)

Typically, the electron excitations that occurred from the HOMOs to the LUMOs are mainly related to the light absorption and charge transfer in dye-sensitized solar cells. Figure 4.4, therefore, shows the plotted FMOs of all the molecules under investigation. It can be seen that all of the dyes exhibit very similar distributions of FMOs. The HOMOs are specifically located in the pyranylidene moiety for all dyes under investigation. The LUMOs, on the other hand, are situated in particular on the auxiliary acceptor moieties and the electrons acceptor. This is an advantageous configuration for efficiently injecting electrons into the conduction band of TiO_2 because when light is absorbed, the electron density significantly shifts from one extreme of the compound to the other at the anchoring group moiety.

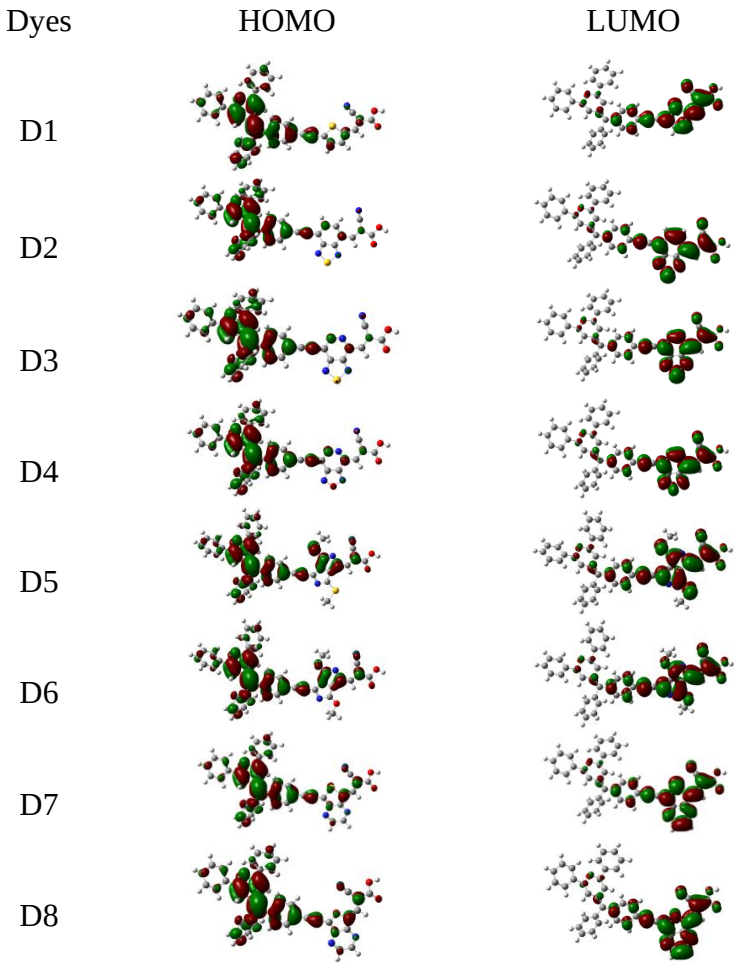


Figure 4.4: The contour plots of FMOs of all the dyes studied.

3.4. Natural bond orbital (NBO) analysis

In Table 4.5, the results of the NBO analysis obtained using the method of DFT/B3LYP/6-31G(d,p) are presented, with the aim of analyzing and studying the charge populations of the dyes studied (D-A'-A). The positive values of NBO of the donor and auxiliary acceptor moieties of dyes D1, D7, and D8 indicate that they are efficient electron-pushing moieties. In contrast, the negative NBO charge of the auxiliary acceptor A' of dyes D2, D3, D4, D5, and D6 and of the acceptor moieties A of all the dyes investigated shows that they are efficient electron-withdrawal moieties. Based on Table 4.5, the values of the NBO charge for the D donor in all dyes are given in the order below: D4 (0.217 a.u) > D5 (0.205 a.u) > D6 (0.195 a.u) > D3 (0.188 a.u) > D7 (0.135 a.u) > D8 (0.130 a.u) > D1 (0.085 a.u) > D2 (0.044 a.u), demonstrating that all the dyes, except D2, have a higher electron-donating capability compared to D1. With regard to the auxiliary acceptors (A'), the NBO charge values of all the dyes D1, D2, D3, D4, D5, D6, D7, and D8 are respectively 0.07 a.u, -0.036 a.u, -0.147 a.u, -0.188 a.u, -0.123 a.u, -0.105 a.u, 0.018 a.u, 0.052 a.u, indicating that the

addition of thiadiazolo[3,4-d]pyridazine (D3), 1,2,5-oxadiazolo[3,4-d]pyridazine (D4), 1,4-bis(methylthio)pyrrolo[3,4-c]pyrrole (D5) and 1,4-dimethoxypyrrolo[3,4-c]pyrrole (D6) units can enhance the electron density in the auxiliary acceptor A'. Furthermore, the NBO charge of the acceptor of cyanoacrylic acid is decreasing for all the dyes investigated in the following order: D8(-0.182 a.u.) D8 (-0.182 a.u.) > D7 (-0.151 a.u.) > D1 (-0.150 a.u.) > D2 (-0.092 a.u.) > D6 (-0.087 a.u.) > D5 (-0.084 a.u.) > D3 (-0.037 a.u.) > D4 (-0.030 a.u.), which indicates that electrons can be transferred easily from the donor to the cyanoacrylic acid moiety during photoexcitation [10]. Lastly, according to the results reported in Table 4.5, D8 (0.312 a.u) has the highest value of Δq(D-A), followed by D5 (0.289 a.u), D7 (0.286 a.u), D6 (0.282 a. u), D4 (0.247 a.u), D1 (0.235 a.u), D3 (0.225 a.u) and D2 (0.136 a.u), which means that D8, D7, D5, D6, and D4 have a higher charge separation compared to D1 [72].

Table 4.5: The NBO (in a.u) analysis of all dyes.

Dyes	D	A'	A	Δq(D-A)
D1	0.085	0.070	-0.150	0.235
D2	0.044	-0.036	-0.092	0.136
D3	0.188	-0.147	-0.037	0.225
D4	0.217	-0.188	-0.030	0.247
D5	0.205	-0.123	-0.084	0.289
D6	0.195	-0.105	-0.087	0.282
D7	0.135	0.018	-0.151	0.286
D8	0.130	0.052	-0.182	0.312

3.5. Charge transfer

The electronic density difference Δρ between the first excited state and the ground state is an important factor for a proper understanding of the ICT process, for which we have presented Δρ in Table 4.6. On the basis of this table, we note that the blue areas, which indicate a decrease in electron density, are concentrated on the electron donor D for all the dyes studied. As for the violet color, which indicates an increase in electron density, we note that it is situated on the auxiliary acceptor A' and the acceptor A of all the investigated dyes. On the other hand, a key factor in obtaining high performance is the effective charge separation of the molecule. In order to produce an efficient dye, electrons are expected to be transferred from the donor moiety to the acceptor moiety during photo-excitation and are then injected into the TiO_2. For visual observation of the process of electron transfer, the centroïd of the distribution of positive and negative charges was computed and is presented in Table 6. It appears that all of the dyes have a significant separation of charge.

To study the extent of the ICT more clearly, some significant factors were calculated, such as the effective CT distance D_{CT} and the transferred charge q_{CT}, and then presented in Table 4.6. The transferred charges (q_{CT}) are obtained as follows [72]:

$$q_{CT} = \int \rho_+(r)d(r) = \int \rho_-(r)d(r) \qquad (4-8)$$

where $\rho_+(r)$ and $\rho_-(r)$ are the increments and the depletion of the density, respectively. The barycentres of the density distribution can be expressed as a function of ρ_+ and ρ_- by the following relationship [72]:

$$r_+ = (x_+, y_+, z_+) = \frac{1}{q_{CT}} \int r\rho_+ dr \qquad (4-9)$$

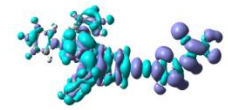
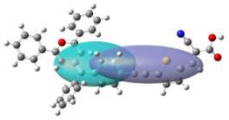
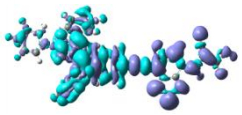
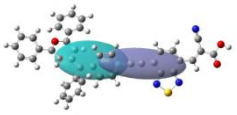
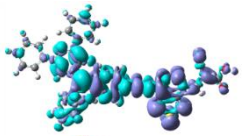
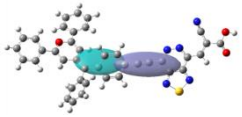
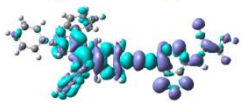
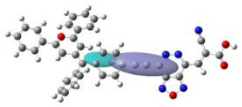
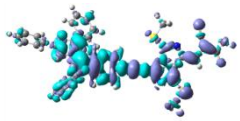
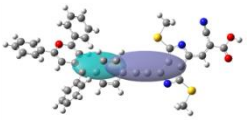
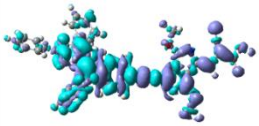
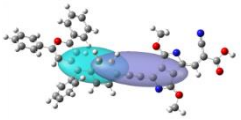
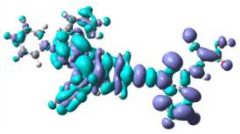
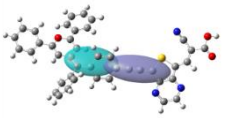
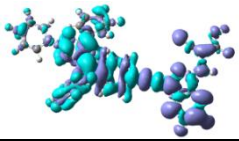
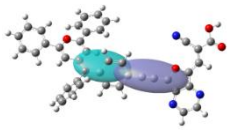
$$r_- = (x_-, y_-, z_-) = \frac{1}{q_{CT}} \int r\rho_- dr \qquad (4-10)$$

The CT distance (D_{CT}) is defined as the difference between the two barycenters r_+ and r_-, and can be written as follows [72]:

$$D_{CT} = |r_+ - r_-| \qquad (4-11)$$

Based on the above relations, the higher the D_{CT} and q_{CT} values, the more facilitated the electron transfer. The D_{CT} results show that dye D2(5.685Å) has the highest value, followed by D1(5.606Å), D7(5.152Å), D3(5.111Å), D6(5.073Å), D8(5.031Å), D5(4.943Å) and finally D4(4.724Å), while the q_{CT} values in decreasing order are: D1 (0.977 e^-) > D2 (0.898 e^-) > D8 (0.822 e^-) > D7 (0.808 e^-) > D3 (0.724 e^-) > D6 (0.700 e^-) > D5 (0.623 e^-) > D4 (0.618 e^-), where D1 is slightly higher than the other dyes, so we can say that the modification of thiophene by the auxiliary acceptors did not increase the q_{CT} value. In general, we note that the values of q_{CT} and D_{CT} are high for all the dyes investigated and that they are more or less similar, indicating that charge transfer can be very important, which is beneficial for enhancing the efficiency of solar cells. In conclusion, it is clear that all the molecules investigated have significant CT character.

Table 4.6: Charge density difference (Δρ) maps, centroids of charge, q_{CT}, and D_{CT} for all dyes.

Dyes	Δρ	Centroïds	q_{CT} (|e− |)	D_{CT} (Å)
D1			0.977	5.606
D2			0.898	5.685
D3			0.724	5.111
D4			0.618	4.724
D5			0.623	4.943
D6			0.700	5.073
D7			0.808	5.152
D8			0.822	5.031

3.6. Nonlinear optical properties (NLO)

It was found by Patil and al. that the enhancement of the NLO properties is advantageous for the improvement of the DSSC performance [73]. The nonlinear optical (NLO) properties can affect the properties of ICT and charge delocalization, which is key to improving the efficiency of injecting electrons and the photocurrent responsivity [74,75]. Tables 4.7 and 4.8 show the isotropic polarizability (α) and hyperpolarisation (β_{tot}) values of the molecules investigated by the B3LYP/6-31G(d,p) level in the solvent dichloromethane. The isotropic polarizability (α) can be calculated from the expression [74]:

$$\alpha = \frac{1}{3}\left(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}\right) \qquad (4-12)$$

α_{xx}, α_{yy} and α_{zz} are the components of the polarizability tensor. On the other hand, the tensor of the first hyperpolarization (β_{tot}) can be expressed as:

$$\beta_{\text{tot}} = \sqrt{\left(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}\right)^2 + \left(\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz}\right)^2 + \left(\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz}\right)^2} \quad (4-13)$$

As shown in Table 4.7 and Table 4.8, the isotropic polarizabilities of the molecules are ordered as follows: D5 > D6 > D4 > D3 > D7 > D2 > D8 > D1. The minimum value of α corresponds to dye D1 (936.1 a.u) whereas the highest values of α correspond to dyes D5 (1678.8 a.u), D6 (1499.7 a.u) and D4 (1482.8 a.u). This indicates an increase in the electronic charge transfer efficiency of the molecules studied compared with D1. β_{xxx} is the principal factor influencing β_{tot} amongst the 10 tensor factors of the first hyperpolarizability. The NLO properties of the material are dominated by a unique tensor component, suggesting that the electrons are undergoing a process of unidirectional transfer. Furthermore, D2-D8 have a greater first hyperpolarizability compared to D1, whose β_{tot} values are in the following order D4 > D5 > D3 > D6 > D2 > D7 > D8 > D1. The minimum value of β_{tot} corresponds to reference dye D1 (260991.7 a.u), while the highest values correspond to dyes D4 (1348423.0 a.u), D5 (1310466.8 a.u) and D3 (1201676.5 a.u).

Table 4.7: Isotropic polarizability of all studied dyes in dichloromethane solvent (a.u).

Dyes	α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	α
D1	1690.5	9.3	800.7	9.2	74.6	317.2	936.1
D2	2206.2	-36.1	837.2	37.0	-78.1	345.3	1129.6
D3	2795.3	11.3	836.6	-3.7	-65.2	338.1	1323.3
D4	3335.4	-9.3	798.6	6.0	-56.8	314.4	1482.8
D5	3539.2	-106.2	1053.6	-29.2	98.3	443.4	1678.8
D6	3176.0	-118.0	926.9	45.7	-65.3	396.2	1499.7
D7	2323.0	-43.3	905.3	27.7	-88.5	361.5	1196.6
D8	2067.5	-14.5	932.7	10.4	-75.4	340.1	1113.4

This indicates that the D4 and D5 molecules will have a higher response to photocurrent than the reference dye D1. Generally, the change of the auxiliary acceptor in the D-A'-A structure increased α and β_{tot} values of all dyes compared to the reference dye D1. In accordance with the results above, all designed dyes D2-D8 will have a greater efficiency than the reference dye D1 because of their better NLO properties.

Table 4.8: Hyperpolarizability of all studied dyes in dichloromethane solvent (a.u).

Dyes	β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_{tot}
D1	-262958.0	-7923.2	2448.9	-1052.2	-3031.3	-337.6	-205.2	-313.3	132.9	47.1	260991.7
D2	640463.0	-24202.2	-2613.0	-179.5	3851.9	187.3	121.2	18.8	50.9	9.0	638345.1
D3	1200700.0	-7045.5	-757.3	319.4	-20750.8	-495.2	91.6	1536.2	291.4	-164.8	1201676.5
D4	1346840.0	-24424.6	-8.2	389.2	-12336.0	281.2	293.4	1327.1	254.6	-71.6	1348423.0
D5	-1329920.0	33446.5	16194.6	-1900.5	4106.3	8707.6	-801.4	3620.8	-888.2	-247.5	1310466.8
D6	1102290.0	-19506.3	-8721.1	738.2	2118.7	4269.0	-294.2	-1640.9	549.9	-149.5	1092081.1
D7	618471.0	-14317.6	-2013.4	-145.1	-469.4	-675.5	-36.4	703.4	302.6	-85.6	617323.6
D8	484586.0	-8650.8	347.3	-1096.0	-1557.3	-2137.1	365.0	1362.1	141.2	-9.6	486391.8

3.7. Molecular electrostatic potential (MEP)

An interesting parameter for predicting intermolecular interactions is the molecular electrostatic potential. Using the DFT/B3LYP/6-31G(d,p) method, we have computed the MEP of our optimized dyes. Figure 4.5 illustrates the PEMs of the dyes investigated (D1-D8), with the red zone corresponding to the negative potentials maxima describing the electrophilic attack reactive region. In contrast, the maximum positive potentials are represented by the blue color, describing the reactive site for nucleophilic attack. Figure 4.5 shows that the maximum positive zone, represented by the blue color of all the dyes, is situated on the hydrogen of the carboxyl moiety, indicating that this region is susceptible to nucleophilic attack, whereas the negative region, represented by the red color, is localized principally on the nitrogen and oxygen atoms of the cyanoacrylic moieties, which are the sites most attracted by the electrolytes [72].

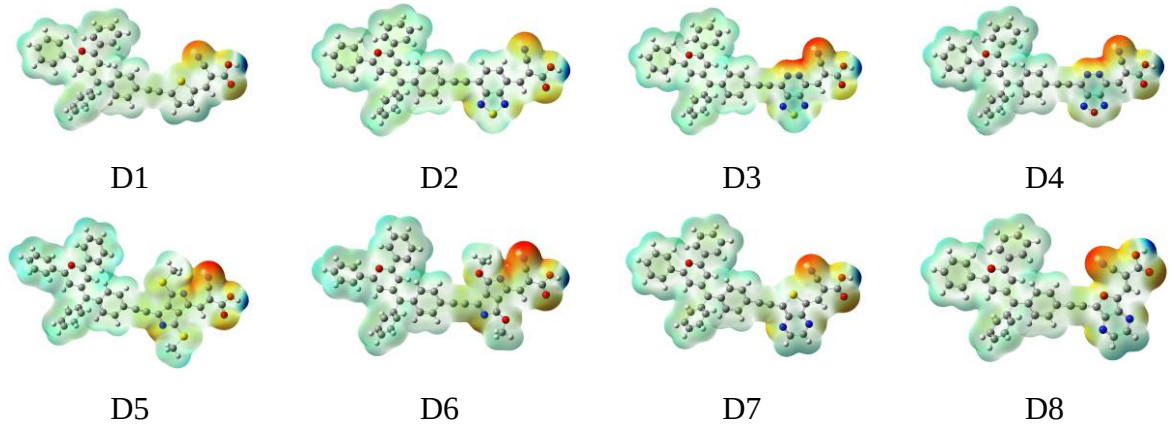


Figure 4.5: The MEP maps of all studied dyes.

3.8. Optical properties of isolated dyes

The ability of molecules to absorb light is an important factor affecting the J_{SC} value. The greater this absorption capacity, the greater the efficiency of the photovoltaic cells. By means of the TD-DFT/CAM-B3LYP/6-31G(d,p) level in dichloromethane solution, all the UV-visible absorption spectra of all the dyes investigated have been calculated and are displayed in Figure 4.6. We have also presented the Transition, the maximum absorption wavelengths (λ_{max}), the vertical transition energies (E_{ex}), the oscillation strengths (f), and the transition characters and % contribution in Table 4.9. From this table, we deduce that the transitions are predominantly HOMO -> LUMO for all molecules. Based on the results in Table 4.9, we determine the λ_{max} for all investigated dyes in descending order as follows: D5 (734.98 nm) > D6 (668.81 nm)> D4 (650.57 nm)> D3 (599.70 nm)> D7 (588.99 nm)> D8 (572.02 nm)> D2 (534.63 nm)> D1 (474.78 nm). It appears that these values are in agreement with the E_{gap} values obtained previously. It can be seen that λ_{max} of all the dyes studied are red-shifted in relation to the reference dye D1 when the thiophene is replaced by the auxiliary acceptors A'. The D4, D5, and D6 dyes displayed the highest redshift, which characterizes them as having a greater ability to harvest photons, and they will therefore be promising dyes for use in DSSCs.

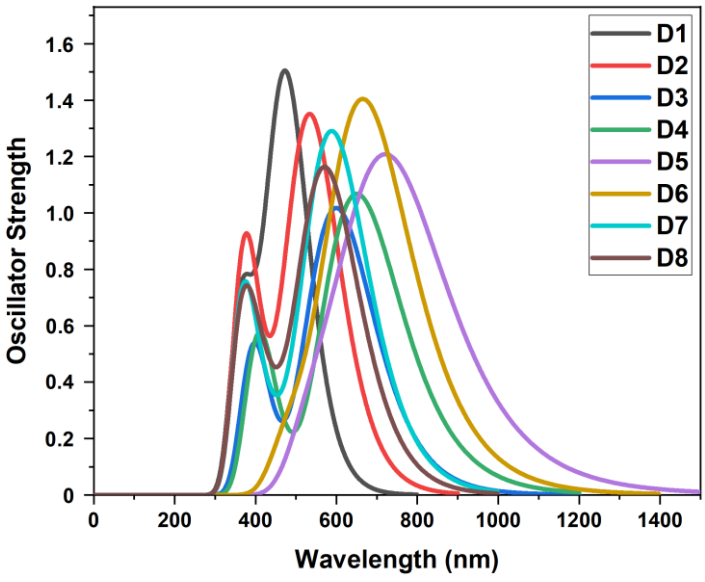


Figure 4.6: UV-Vis absorption spectra of all dyes.

From Figure 4.6 we can see that all the dyes, with the exception of D5 and D6, have two different absorption bands. While the less energetic absorption band can be attributed to

the ICT process between donor and acceptor, while the broad absorption band is assigned to the π-π* transition.

Table 4.9: Transition, λ_{max}, E_{ex}, f, and transition characters.

Dyes	Transition	λ_{max} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Nature of transition
D1	S0→S1	474.78	2.611	1.5856	HOMO->LUMO (68%)
	S0→S2	370.43	3.347	0.6610	H-1->LUMO (53%)
D2	S0→S1	534.63	2.319	1.4390	HOMO->LUMO (75%)
	S0→S2	398.60	3.110	0.2844	H-1->LUMO (76%)
D3	S0→S1	599.70	2.067	1.0884	HOMO->LUMO (86%)
	S0→S2	445.58	2.782	0.0001	H-8->LUMO (51%)
D4	S0→S1	650.57	1.905	1.1424	HOMO->LUMO (88%)
	S0→S2	455.55	2.721	0.0001	H-9->LUMO (95%)
D5	S0→S1	734.98	1.686	1.2205	HOMO->LUMO (77%)
	S0→S2	665.18	1.863	0.0007	H-3->LUMO (93%)
D6	S0→S1	668.81	1.853	1.4776	HOMO->LUMO (77%)
	S0→S2	597.46	2.075	0.0037	H-3->LUMO (95%)
D7	S0→S1	588.99	2.105	1.3754	HOMO->LUMO (74%)
	S0→S2	432.75	2.865	0.2100	H-1->LUMO (76%)
D8	S0→S1	572.02	2.167	1.2359	HOMO->LUMO (73%)
	S0→S2	423.60	2.926	0.3321	H-1->LUMO (75%)

Table 4.9 shows that for dyes D1and D2, the S0→S1 excitation corresponds to the first strongest absorption (D1: 474.78 nm and D2: 534.63 nm), which is composed of electrons transferred from HOMO→LUMO (D1: 68% and D2: 75%). The S0→S2 excitation corresponds to the second strongest absorption (D1: 370.43 nm and D2: 398.60 nm), which originates from electrons transferred from HOMO-1→LUMO (D1: 53% and D2: 76%). On the other hand, for the D3 transition properties, the S0→S1 excitation corresponds to the strongest first absorption 599.70 nm, which is composed of electrons transferred from HOMO→LUMO (86%). The S0→S2 excitation corresponds to the second strongest absorption 445.58 nm, which is from electrons transferred from HOMO-8→LUMO (51%). The absorption spectrum of dye D4 composed of an S0→S1 transition corresponds to the first strongest absorption 650.57 nm, which is composed of electrons transferred from HOMO→LUMO (88%). S0→S2 excitation corresponds to the second strongest absorption 455.55 nm, which is composed of electrons transferred from HOMO-9→LUMO (95%). For dyes D5 and D6, excitation S0→S1 corresponds to the first strongest absorption (D5: 734.98 nm and D6: 668.81 nm), which is composed of electrons transferred from HOMO→LUMO (D5: 77% and D6: 77%). The S0→S2 excitation corresponds to the second strongest absorption (D5: 665.18 nm and D6: 597.46 nm), which originates from electrons transferred from HOMO-3→LUMO (D5: 93% and D6: 95%). For dyes D7 and D8, the S0→S1 excitation corresponds to the strongest first absorption (D7: 588.99 nm and D8: 572.02 nm),

which is composed of electrons transferred from HOMO→LUMO (D7: 74% and D8: 73%). The S0→S2 excitation corresponds to the second strongest absorption (D7: 432.75 nm and D8: 423.60 nm), which originates from electrons transferred from HOMO-1→LUMO (D7: 76% and D8: 75%). A molecule with a large absorption band can easily absorb the sunlight photon, which is advantageous for improving J_{SC}. Figure 4.6 also indicates that all the designed dyes have the broadest absorption spectra compared to D1. Consequently, the designed molecules will perform better.

3.9. IP, EA and reorganization energy and the excited-state lifetime

Among the factors affecting charge transfer efficiency, we mention the reorganization energy, which is also characterized by its impact on the photovoltaic conversion of dyes [76]. Thus, we can say that to obtain a higher electron injection efficiency, the reorganization energy λ_{total} must be small, so as to also obtain a higher value of J_{SC} [77]. The reorganization energy λ_{total} is defined as the sum of the electron reorganization energy λ_e and the hole reorganization energy λ_h, where λ_h, λ_e, and λ_{total} are expressed using the following relations:

$$\lambda_e = (E^-_{Neut} - E_{Anion}) + (E^0_{Anion} - E_{Neut}) \qquad (4-14)$$

$$\lambda_h = (E^+_{Neut} - E_{Cation}) + (E^0_{Cation} - E_{Neut}) \qquad (4-15)$$

$$\lambda_{total} = \lambda_e + \lambda_h \qquad (4-16)$$

E^-_{Neut} (E^+_{Neut}): The energy of the anion (cation) is computed using the optimized structure of the neutral dye.

E_{Anion}: represents the total energy of the anion at its optimized geometry.

E_{Cation}: represents the total cation energy at their optimized geometry.

E_n: represents the energy of the neutral dye at its optimized geometry.

E^0_{Anion} (E^0_{Cation}): indicates the energy of the neutral system in its optimized anion (cation) geometry.

Table 4.10: The calculated values of IP, EA, λ_e, λ_h, λ_{total}, and excited-state lifetime.

Dyes	IP (eV)	EA (eV)	λ_e (eV)	λ_h (eV)	λ_{total} (eV)	τ (ns)
D1	5.745	1.706	0,136	0,168	0,304	2.13
D2	5.791	2.140	0,120	0,157	0,277	2.98
D3	5,885	2,505	0,129	0,160	0,289	4.95
D4	5,973	2,660	0,139	0,159	0,298	5.55
D5	5,807	2,571	0,089	0,131	0,220	6.63
D6	5,802	2,412	0,114	0,143	0,257	4.54
D7	5,754	2,164	0,118	0,148	0,266	3.78
D8	5,738	2,091	0,121	0,151	0,272	3.97

λ_{total}, λ_e, λ_h, ionization potential (IP), electron affinity (EA), and excited state lifetime (τ) are listed in Table 4.10. From the data in this table, it appears that the values of the total reorganization energy λ_{total} decrease as follows: D1(0.304 eV) > D4(0.298eV) > D3 (0.289 eV) > D2 (0.277 eV) > D8 (0.272 eV) > D7 (0.266 eV) > D6 (0.257 eV) > D5 (0.220 eV). We then see that all the dyes designed have a total reorganization energy λ_{total} lower than the energy λ_{total} of the reference dye D1. This suggests that these molecules are characterized by better charge transfer performance, and thus their use in DSSC photovoltaic cells will increase the PCE efficiency of the latter. On the other hand, we remark that the values of λ_h are greater than the values of λ_e for all the dyes investigated, and this is evidence that these dyes are characterized by higher electron transfer performance.

Likewise, it is crucial to determine the IP and EA, which are important in characterizing the reduction and oxidation properties. The values of IP and EA are determined by the following relationships:

$$\mathrm{IP} = \mathrm{E_{Cation}} - \mathrm{E_{Neut}} \qquad (4-17)$$

$$\mathrm{EA} = \mathrm{E_{Anion}} - \mathrm{E_{Neut}} \qquad (4-18)$$

To favor hole and electron injection respectively, a lower IP and a higher EA are needed. Based on the values recorded in Table 4.10, it is observed that the reference dye D1 has the smallest EA value, with EA values increasing as follows: D1 (1.706 eV) < D8 (2.091 eV) < D2 (2.140 eV) < D7 (2.164 eV) < D6 (2.412 eV) < D3 (2.505 eV) < D5 (2.571 eV) < D4 (2.660 eV), so we conclude that all designed molecules are characterized by the ability to inject electrons better than D1. As far as the IP values are concerned, they are almost similar for all the dyes.

On the other hand, it is likely that the longer excited state lifetime (τ) increases charge transfer and helps to reduce energy losses [78]. The excited state lifetime (τ) of the molecules studied is expressed by the following formula [79]:

$$\tau = \frac{1.499}{f E_{ex}^2} \qquad (4-19)$$

where f represents the oscillator strength and E_{ex} is the transition energy which corresponds to different excited states. In accordance with the values in Table 4.10, τ decrease in the following order: D5 (6.63 ns) > D4 (5.55 ns) > D3 (4.95 ns) > D6 (4.54 ns) > D8 (3.97 ns) > D7 (3.78 ns) > D2 (2.98 ns) > D1 (2.13 ns). We remark that all designed dyes have a higher τ

compared to the dye reference D1, indicating a delay in charge recombination as well as a good charge transfer efficiency, and thus an increase in DSSC cell yield.

3.10. Photovoltaic properties

To study the effect of changing thiophene with auxiliary acceptors on the efficiency of the molecules studied, we calculated some important parameters such as the light-harvesting efficiency LHE, the injection driving force ΔG_{inject} and finally the open circuit voltage V_{OC}, the results are shown in Table 4.11. Looking at equation 4-2, it appears to us that the value of the J_{SC} is related to the LHE and ΔG_{inject}, and therefore to absorb more light and convert it into electricity, the dyes must have a larger LHE. Using relation 4-3, we calculated the LHE whose value decreases as follows D1 (0.974) > D6 (0.966) > D2 (0.963) > D7 (0.957) > D8 (0.941) > D5 (0.939) > D4 (0.927) > D3 (0.918). Based on these results, we can conclude that all the dyes studied are capable of absorbing significant amounts of light.

Table 4.11: Computed values of LHE, E^{dye}, E^{dye*}, ΔG_{inject}, and V_{OC} for all dyes.

Dyes	LHE	E^{dye}	E^{dye*}	ΔG_{inject}	V_{OC}
D1	0.974	4.863	2.252	-1.748	0.603 (exp)
D2	0.963	4.916	2.597	-1.403	0.805
D3	0.918	5.017	2.950	-1.050	0.422
D4	0.927	5.116	3.211	-0.789	0.287
D5	0.939	5.016	3.330	-0.670	0.474
D6	0.966	4.997	3.144	-0.856	0.615
D7	0.957	4.912	2.807	-1.193	0.803
D8	0.941	4.893	2.726	-1.274	0.869

The second parameter calculated on the basis of equation (4-5) is ΔG_{inject}, whose values for the dyes studied are negative, indicating that electron injection is spontaneous in TiO_2, leading to an increase in the value of J_{SC}. If the absolute value of ΔG_{inject} is above 0.2 eV, electrons are effectively injected [80]. For the dyes studied, the values of ΔG_{inject} are confined between -0.670 eV and -1.748 eV, so all dyes have the ability to inject electrons with high efficiency.

Relation 4-7 was used to calculate V_{OC} for all the dyes studied except D1, for which we have an experimental value (V_{OC}=0.603 V) [29]. V_{OC} must be high to increase the PCE. Looking at the results in Table 11, we can see that the calculated V_{OC} values increase as follows: D4 (0.287 V) < D3 (0.422 V) < D5 (0.474 V) < D6 (0.615 V) < D7 (0.803 V) < D2 (0.805 V) < D8 (0869 V). It can be seen that the V_{OC} value corresponding to D8 is the

highest. Consequently, we can say that all the values obtained (V_{OC}) are good values for easily injecting electrons into the CB of TiO_2.

3.11. Dye adsorption on $(TiO_2)_8$

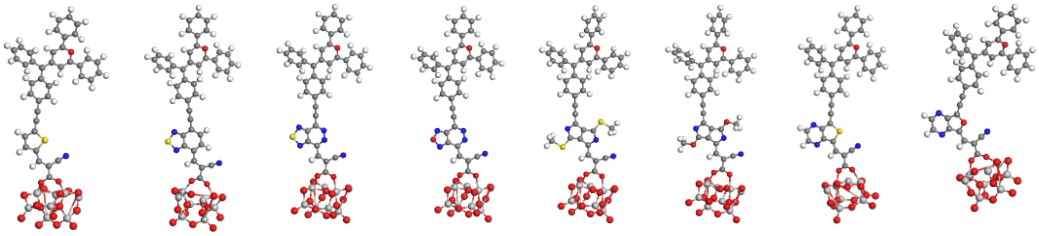
There is a close relationship between the adsorption of dyes on the surface of TiO_2 and the high efficiency of solar energy conversion as well as the stability of DSSC cells [81]. To investigate the adsorption of dyes, it is necessary to refer to the types of bonds, which are of three types: monodentate, bidentate chelate, and bidentate bridge binding modes, the latter being considered stable compared with the rest of the bonds [82,83]. The optimized structures of the molecules adsorbed on the surface $(TiO_2)_8$ (101) are shown in Figure 4.7, and the Ti-O_1 and Ti-O_2 bond lengths and E_{ads} adsorption energies for all the dyes studied are presented in Table 4.12. Examining the results in Table 4.12 shows that the Ti-O bond lengths between the dyes and the $(TiO_2)_8$ cluster range from 1.916 Å to 2.347 Å, indicating that adsorption onto the TiO_2 surface is strong. On the other hand, the adsorption energy E_{ads} is estimated by applying the following equation:

$$E_{ads} = E_{Dye@TiO_2} - \left(E_{Dye} + E_{TiO_2}\right) \qquad (4-20)$$

-$\boldsymbol{E_{Dye@TiO_2}}$: total energy of the dye@$(TiO_2)_8$ compounds.

-$\boldsymbol{E_{Dye}}$: the total energy of the isolated dye.

-$\boldsymbol{E_{TiO_2}}$: the total energy of the $(TiO_2)_8$ group.



D1 D2 D3 D4 D5 D6 D7 D8

Figure 4.7: Optimized geometries of dye@$(TiO_2)_8$ compounds.

The results in Table 4.12 show that E_{ads} for all the dyes studied increase as follows: D3 (-19.52 eV) < D5 (-19.39 eV) < D2 (-17.76 eV) < D4 (-17.48 eV) < D6 (-17.22 eV) < D8 (-15.53 eV) < D1 (-15.15 eV) < D7 (-3. 72 eV), since all the E_{ads} values are negative, the adsorption is stable, it is clear that D7 (smallest absolute value of E_{ads}) is the least stable while D3 and D5 are the most stable. Generally, the E_{ads} values are sufficient to consider all molecules chemisorbed to $(TiO_2)_8$ [84].

Table 4.12. Distances Ti-O, E_{ads} of all dye@TiO_2 compounds.

Dyes	Ti-O_1 (Å)	Ti-O_2 (Å)	E_{ads} (eV)
D1	1.960	1.944	-15,155
D2	1.963	1.936	-17,767
D3	2.061	2.117	-19,524
D4	2.070	2.121	-17,482
D5	2.054	2.111	-19,395
D6	2.044	2.109	-17,223
D7	2.163	2.347	-3,729
D8	1.959	1.916	-15,532

3.12. Optoelectronic properties of dye@$(TiO_2)_8$ compounds

To determine the possibility of charge transfer between the D-A'-A structure and the TiO_2 semiconductor, the FMO of the dye@$(TiO_2)_8$ compounds was calculated for all the molecules investigated and then displayed in Figure 4.8. From this figure, it can be seen that the HOMO is distributed on the D-A'-A structure molecule for all the compounds investigated. In contrast, the LUMOs are situated on the semiconductor $(TiO_2)_8$ for all the compounds. Thus, we can say that there is a charge transfer from the dye to the TiO_2 semiconductor.

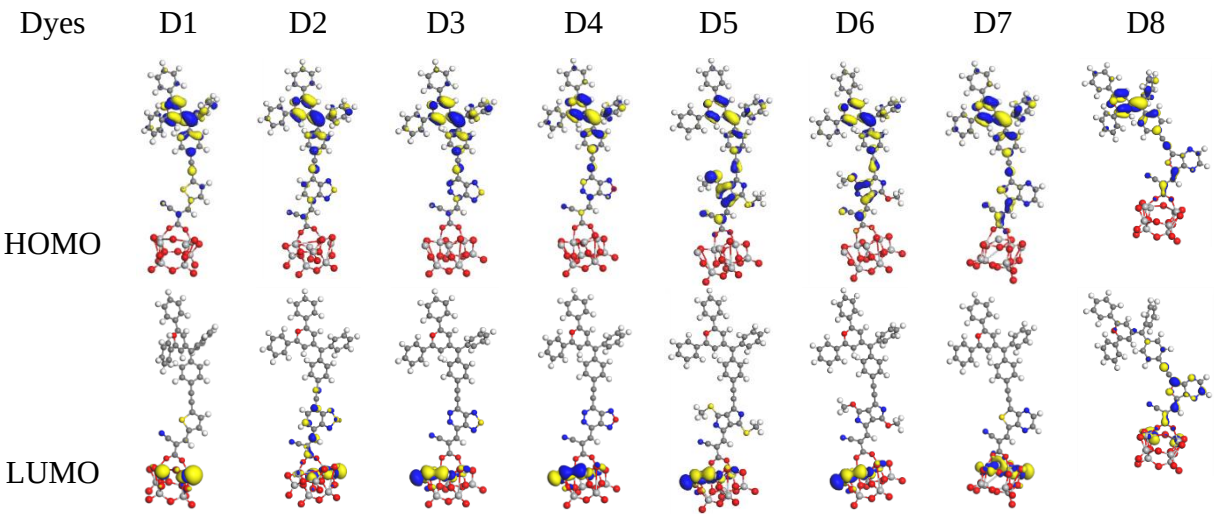


Figure 4.8: FMO of all dye@$(TiO_2)_8$ compounds.

On the other hand, when the dyes are adsorbed onto the TiO_2 semiconductor, the absorption spectra become different from the absorption spectra of the isolated dyes [85]. Thus, to study the optical properties of dye@$(TiO_2)_8$ compounds, the absorption spectra of all the compounds investigated were calculated by means of PBE/DNPs present in DMol^3. In Table 4.13, the values of λ_{max}, f, and E_{ex} were reported, and the absorption spectra for all

compounds (dye@$(TiO_2)_8$) were shown in Figure 4.9. The λ_{max} values increase for all compounds as follows: D1@$(TiO_2)_8$ (919 nm) < D2@$(TiO_2)_8$ (928 nm)< D5@$(TiO_2)_8$ (963 nm)< D6@$(TiO_2)_8$ (972nm)< D8@$(TiO_2)_8$ (977 nm)< D3@$(TiO_2)_8$ (993 nm)< D4@$(TiO_2)_8$ (1000 nm)< D7@$(TiO_2)_8$ (1055 nm).

Table 4.13: λ_{max}, E_{ex}, and f of the compounds dye@$(TiO_2)_8$

Dyes	λ_{max} (nm)	E_{ex} (eV)	f
D1	919.0	1.3189	0.3894
D2	928.0	1.2716	0.1846
D3	993.0	1.0981	0.5785
D4	1000.0	1.0991	0.6428
D5	963.0	1.1685	0.5705
D6	972.0	1.2982	0.6251
D7	1055.0	1.1011	0.6624
D8	977.0	1.1841	0.6000

Based on these results, we remark that all investigated compounds of dye@$(TiO_2)_8$ have a significant λ_{max} compared to the isolated dye, and we also note that λ_{max} is located in the infrared (IR) region for all dyes. We also observe that the values of E_{ex} are between 1.0981 eV and 1.3189 eV for all the compounds, on the other hand, the values of f for all the designed compounds are higher than the value of f for the reference compound D1@$(TiO_2)_8$.

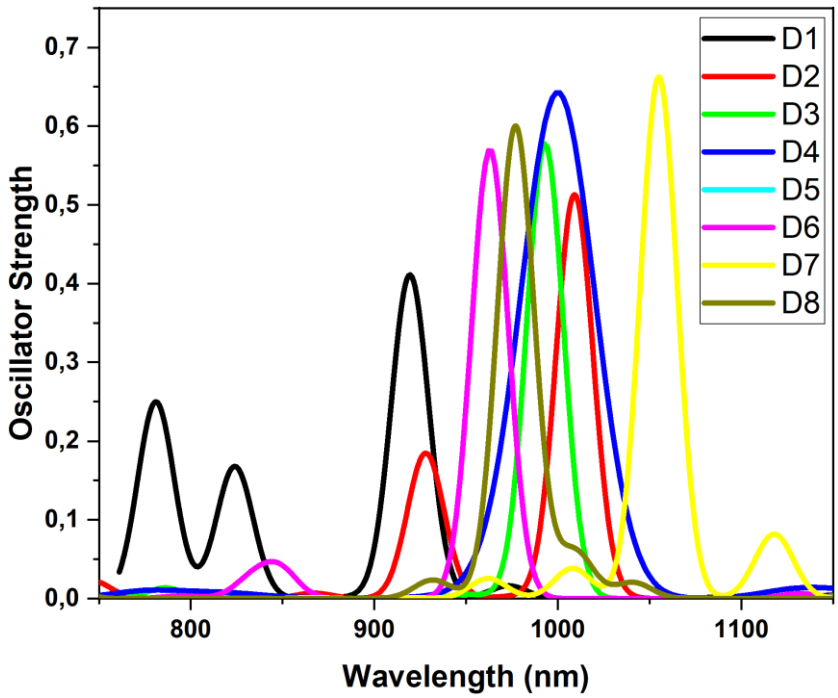


Figure 4.9: Absorption spectra of all compounds dye@$(TiO_2)_8$.

4. Conclusion

In this article, we have developed a theoretical DFT and TD-DFT study of eight dyes consisting mainly of pyranylidene as a strong electron donor in DSSC. The DFT/B3LYP/6-31G(d,p) method was used to compute the geometrical, electronic, and photovoltaic properties, while the TD-DFT method was employed to calculate the optical properties. The results showed that all the dyes studied have a quasi-planar geometry. In addition, the change in thiophene by the auxiliary acceptors led to a significant decrease in E_{gap} (from 2.118 to 1.403 eV), which increased the value of λ_{max} (from 474.78 to 734.98 nm), so the dyes designed showed a red shift compared with the reference dye D1. In addition, we carried out a theoretical study of the dye@$(TiO_2)_8$ compounds using the DFT method, where the optimized structures and electronic parameters were calculated. The results showed that the molecules studied are characterized by strong and stable adsorption to the surface of the TiO_2 semiconductor. Absorption spectra were also calculated for all the compounds studied, from which it appears that the λ_{max} of all these compounds is large compared with the isolated dyes. Finally, looking at all the results obtained in this work, we conclude that the theoretical tools used in this study are powerful in improving the efficiency of push-pull dyes, and we also conclude that the dyes studied can be considered promising sensitizers for use in DSSC.

References

[1] M. Grätzel, Nature 414, 338 (2001).
[2] Q. Huaulmé, V. M. Mwalukuku, D. Joly, J. Liotier, Y. Kervella, P. Maldivi, S. Narbey, F. Oswald, A. J. Riquelme, J. A. Anta, and R. Demadrille, Nat. Energy (2020).
[3] Brian O'Regan & Michael Grätzel, Nature 354, 737 (1991).
[4] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, Chem. Rev. 110, 6595 (2010).
[5] B. E. Hardin, H. J. Snaith, and M. D. McGehee, Nat. Photonics 6, 162 (2012).
[6] M. Liang and J. Chen, Arylamine Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells (2013).
[7] M. Sokolský and J. Cirák, Acta Electrotech. Inform. 10, 78 (2010).
[8] M. Grätzel, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 164, 3 (2004).
[9] A. Mishra, M. K. R. Fischer, and P. Bäuerle, Angew. Chem. Int. Ed. 48, 2474 (2009).
[10] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, S. El, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch, I. Zorkani, and M. Bouachrine, "Journal Photochem. Photobiol. A Chem. 113048 (2020).
[11] Y. Bouzineb, A. Slimi, M. Raftani, A. Fitri, and A. T. Benjelloun, J. Mol. Model. 26, 1 (2020).
[12] C. Lee, C. Li, and K. Ho, Mater. Today (2017).
[13] K. Ocakoglu, E. Harputlu, P. Guloglu, and S. Erten-ela, Synth. Met. 162, 2125 (2012).
[14] B. Cerda, R. Sivakumar, and M. Paulraj, J. Phys. 720, (2016).
[15] R. Argazzi, G. Larramona, C. Contado, and C. Alberto, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 164, 15 (2004).
[16] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, K. Nazeeruddin, and M. Gratzel, Nat. Chem. 6, 242 (2014).
[17] K. Zeng, Y. Lu, W. Tang, S. Zhao, Q. Liu, W. Zhu, H. Tian, and Y. Xie, Chem. Sci. 41, (2018).
[18] J. Zhang, H.-B. Li, S.-L. Sun, Y. Geng, Y. Wu, and Z.-M. Su, J. Mater. Chem. 22, 568 (2012).

[19] A. Slimi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, and M. Bouachrine, J. Electron. Mater. (2019).
[20] X. Che, C. Chung, X. Liu, S. Chou, Y. Liu, K. Wong, and S. R. Forrest, Adv. Mater 1 (2016).
[21] H.-C. Ting, Y.-T. Yang, C.-H. Chen, J.-H. Lee, J.-H. Chang, Chih-IWu, T.-L. Chiu, C.-F. Lin, Chin-LungChung, and K.-T. Wong, ChemSusChem 9, 1433 (2016).
[22] A. B. Marco, M. De Baroja, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, A. Revuelto, and R. Andreu, Chem. Asian J 10, 188 (2015).
[23] A. B. Marco, R. Andreu, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, B. E. Diosdado, J. T. L. Navarrete, and J. Casadod, Org. Biomol. Chem. (2013).
[24] R. Andreu, E. Galan, J. Orduna, B. Villacampa, R. Alicante, J. T. L. Navarrete, J. Casado, and J. Garin, Chem. Eur. J. 2011, 17, 826 (2011).
[25] P. Solanke, S. Achelle, N. Cabon, O. Pytela, B. Caro, F. R. Guen, J. Podlesný, M. Klikar, and F. Bureš, Dye. Pigment. (2016).
[26] S. Achelle, J. Malval, S. Aloïse, A. Barsella, A. Spangenberg, L. Mager, H. Akdas-Kilig, J.-L. Fillaut, B. Caro, and F. R. Guen, ChemPhysChem 1 (2013).
[27] S. Gauthier, N. Vologdin, S. Achelle, A. Barsella, B. Caro, and F. oise R. Guen, Tetrahedron 69, 8392 (2013).
[28] N. Faux, F. R. Guen, L. Poul, B. Caro, K. Nakatani, E. Ishow, and S. Golhen, Eur. J. Inorg. Chem. 3489 (2006).
[29] S. Gauthier, F. R. Guen, L. Wojcik, N. Le Poul, A. Planchat, Y. Pellegrin, P. G. Level, N. Szuwarski, M. Boujtita, D. Jacquemin, and F. Odobel, Dye. Pigment. (2019).
[30] R. J. Durand, S. Gauthier, S. Achelle, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, A. Barsella, L. Wojcik, N. Le Poul, and F. R.-L. Guen, Dalt. Trans. (2017).
[31] S. Gauthier, A. Porter, S. Achelle, T. Roisnel, V. Dorcet, A. Barsella, N. Le Poul, P. G. Level, D. Jacquemin, and F. R.-L. Guen, Organometallics (2018).
[32] S. Gauthier, B. Caro, F. R. Guen, N. Bhuvanesh, J. A. Gladysz, L. Wojcik, and L. Poul, Dalt. Trans. (2014).
[33] E. Ferreira, P. Le Poul, N. Cabon, B. Caro, F. R.-L. Guen, Y. Pellegrin, A. Planchat, and F. Odobel, Tetrahedron Lett. (2017).
[34] A. B. Marco, N. Martínez de Baroja, J. M. Andrés-Castán, S. Franco, R. Andreu, B. Villacampa, J. Orduna, and J. Garín, Dye. Pigment. 161, 205 (2019).
[35] K. Srinivas, K. Yesudas, K. Bhanuprakash, V. J. Rao, and L. Giribabu, J. Phys. Chem. C 113, 20117 (2009).
[36] J. Wiberg, T. Marinado, D. P. Hagberg, L. Sun, A. Hagfeldt, and B. Albinsson, J. Phys. Chem. C 113, 3881 (2009).
[37] M. GRATZEL, Acc. Chem. Res. 42, 1788 (2009).
[38] S. L. Chen, L. N. Yang, and Z. S. Li, J. Power Sources 223, 86 (2013).
[39] Z. Zheng, Y. Shao, C. Ding, M. Li, and W. Lu, J. Mol. Struct. 1269, 133728 (2022).
[40] A. Arunkumar, S. Shanavas, R. Acevedo, and P. M. Anbarasan, Eur. Phys. J. D 74, (2020).
[41] W. Fan and W. Deng, Commun. Comput. Chem. 1, 152 (2013).
[42] W. Sang-Aroon, S. Saekow, and V. Amornkitbamrung, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 236, 35 (2012).
[43] W. Ma, Y. Jiao, and S. Meng, J. Phys. Chem. C (2014).
[44] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J.A.Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H.Nakatsuj, J. A. Pople, R. Dennington, T. Keith, J. M illam, and All, Gaussian Inc , Wallingford CT (2009).
[45] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).
[46] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
[47] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 37,785 (1988).
[48] Y. Fu, T. Lu, Y. Xu, M. Li, Z. Wei, H. Liu, and W. Lu, Dye. Pigment. (2018).
[49] Y. Li, B. Xu, P. Song, F. Ma, and M. Sun, J. Phys. Chem. C 121, 12546−12561 (2017).

[50] V. Kumar and P. Chetti, J. Mol. Graph. Model. 123, 108512 (2023).
[51] C. Sun, Y. Li, J. Han, B. Cao, H. Yin, and Y. Shi, Sol. Energy 185, 315 (2019).
[52] Z. Ren, Y. Cao, C. Shang, and C. Sun, Chem. Phys. Lett. 806, 140035 (2022).
[53] O. Britel, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, A. Slimi, M. Benzakour, and M. Mcharfi, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 429, 113902 (2022).
[54] T. Lu and F. Chen, J. Comput. Chem. 33, 580 (2012).
[55] B. Delley, J. Chem. Phys. 7756, 7756 (2000).
[56] B. Delley, J. Chem. Phys. 92, 508 (1990).
[57] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
[58] N. A. Benedek, I. K. Snook, K. Latham, and I. Yarovsky, J. Chem. Phys. 122, 144102 (2014).
[59] H. Etabti, A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Hachi, M. Benzakour, and M. Mcharfi, Res. Chem. Intermed. (2021).
[60] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, S. ElKhattabi, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, and M. Mcharfi, Mol. Phys. 118, (2020).
[61] L. L. Estrella, M. P. Balanay, and D. H. Kim, J. Phys. Chem. A 122, 6328 (2018).
[62] N. Wazzan and A. Irfan, Org. Electron. 63, 328 (2018).
[63] N. Andijani, O. Al-Qurashi, N. Wazzan, and A. Irfan, Sol. Energy 188, 898 (2019).
[64] N. Wazzan and A. Irfan, Mater. Sci. Semicond. Process. 120, 105260 (2020).
[65] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. 110, 6158 (1999).
[66] D. Avcı, S. Bahçeli, Ö. Tamer, and Y. Atalay, Can. J. Chem 3, 1147 (2015).
[67] P. Li, Z. Wang, and H. Zhang, Phys.Chem.Chem.Phys. 21, 10488 (2019).
[68] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 393, 51 (2004).
[69] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 110, 5029 (1999).
[70] K. Sun, Y. Ma, W. Zhang, Y. Wen, L. Wang, and J. Zhang, Dye. Pigment. (2016).
[71] S. ElKhattabi, M. Hachi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, and M. Bouachrine, J. Mol. Model. 25, (2019).
[72] Y. Li, J. Liu, D. Liu, X. Li, and Y. Xu, Comput. Mater. Sci. 161, 163 (2019).
[73] D. S. Patil, K. C. Avhad, and N. Sekar, Comput. Theor. Chem. 1138, 75 (2018).
[74] M. P. Balanay and D. H. Kim, Curr. Appl. Phys. 11, 109 (2011).
[75] M. Xie, J. Wang, H.-Q. Xia, F.-Q. Bai, R. Jia, J.-G. Rim, and H.-X. Zhang, RSC Adv. (2015).
[76] J. Zhang, H. Zhu, R. Zhong, L. Wang, and Z. Su, Org. Electron. 54, 104 (2018).
[77] R. A. MARCUS, Annu. Rev. Phys. Chem. 15, 155 (1964).
[78] T. Lu, W. Li, J. Chen, J. Tang, F. Bai, and H. Zhang, Electrochim. Acta 283, 1798 (2018).
[79] K. Chaitanya, X. Ju, and B. M. Heron, RSC Adv. 4, 26621 (2014).
[80] W. Fan, D. Tan, and W. Deng, ChemPhysChem 116024, 1 (2012).
[81] Y. Li, X. Li, and Y. Xu, Sol. Energy 196, 146 (2020).
[82] M. Pastore and F. De Angelis, Phys. Chem. Chem. Phys 14, 920 (2012).
[83] K. E. Lee, M. A. Gomez, S. Elouatik, and G. P. Demopoulos, Langmuir 26, 9575 (2010).
[84] C. Lin, Q. Xia, K. Li, J. Li, and Z. Yang, J. Korean Phys. Soc. 72, 1307 (2018).
[85] S. G. Aziz, R. H. Hilal, O. I. Osman, S. A. Elroby, W. M. I. Hassan, and A. Jedidi, Struct. Chem. (2018).

Chapitre 5 : L'effet de la modification structurale de nouvelles molécules D-π-A-π-D sur leur performance en tant que donneurs dans les cellules solaires à hétérojonction en volume : Étude théorique.

Résumé

Dans le cadre de la recherche continue de nouveaux matériaux à haute performance pour une utilisation potentielle en tant que donneurs dans les cellules solaires organiques à hétérojonction en volume (BHJ), nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) pour réaliser une étude théorique de sept molécules SMi (i=1-7) conçues à partir d'une molécule de référence (SMR) composée principalement de dicétopyrrolopyrole (DPP) en tant qu'accepteur d'électrons A dans la structure D-π-A-π-D. Dans cette structure, nous avons remplacé le donneur d'électrons D (carbazole) par un autre donneur (pyranylidène) et le pont π (thiophène) par d'autres ponts (thiazole, thieno[2-b]thiophène et thiazolothiazole), afin d'améliorer les propriétés électroniques, optiques et photovoltaïques. Les méthodes DFT/B3LYP/6-31G (p, d) et TD-DFT/PBE0/6-31G (d, p) ont été utilisés pour calculer les propriétés optoélectroniques y compris la bande interdite (E_{gap}), l'analyse d'orbitale des liaisons naturelles (NBO), les spectres d'absorption UV-Vis, la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), la mobilité des porteurs (électrons et trous), la dynamique des excitons, l'efficacité de la récolte de lumière (LHE), et la tension photoélectrique en circuit ouvert (V_{OC}). Les résultats obtenus suggèrent que le remplacement du carbazole par le pyranylidène entraîne une réduction significative de l'écart énergétique E_{gap} et un déplacement vers le rouge des spectres d'absorption, en plus de la diminution de l'énergie de réorganisation des électrons et des trous. D'autre part, la modification du pont π a augmenté les valeurs V_{OC} et LHE. Généralement, les molécules conçues sont candidates à des performances élevées de photoconversion par rapport à la molécule de référence (SMR), en particulier la molécule SM7 en raison de sa faible bande interdite (E_{gap}=1.706 eV), ainsi d'une valeur élevée de λmax (758 nm), en plus d'une mobilité très élevée, ce qui peut rendre l'efficacité de la conversion énergétique PCE plus élevée par rapport à la molécule SMR. Enfin, une étude a été menée sur le mélange SMi (i=R, 1-7)/$PC_{61}BM$ afin d'évaluer le transport effectif des charges à l'interface Donneur/Accepteur.

1. Introduction

Due to their potential as a sustainable energy source, organic solar cells (OSCs) are currently receiving considerable attention from researchers [1]. OSC technology offers significant advantages, including virtually inexhaustible storage of resources, flexibility of modification, rapid return on energy investment, reduced cost, low weight, and no environmental impact when synthesized or in use [2-10]. Commonly, organic solar cells (OSCs) of the bulk heterojunction (BHJ) type are composed of a blend of electron donor and acceptor materials intended to collect solar energy [11, 12]. Usually, derivatives of fullerenes have been the most effective materials for accepting electrons for a long time, particularly $PC_{61}BM$ ([6, 6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester), which has several benefits: firstly, the spherical structures enable 3D transport; secondly, their mobility of charge is also high in the membrane composite; thirdly, the low LUMO (lowest unoccupied molecular orbital energy) can rapidly and efficiently capture charge from the donor material [13, 14]. The donor organic materials can be classified into two categories: small molecules (SM) and polymers. Small molecules offer several advantages over polymers, including low molecular weight, high purity, easily controlled energy levels, and superior reproducibility [15,16] as well as low production cost, which qualify them for wide commercial use [17,18]. On the other hand, the power conversion efficiency (PCE) of SM-based OSCs has recently exceeded 10% [19].

The small molecules having a D-π-A-π-D structure can easily tune their orbital energy levels and their optoelectronic properties, by changing one of the constituent parts of the structure (D electron Donor, A electron Acceptor, and π spacer) [20]. Interestingly, constructing larger planar π-spacers and expanding the length of π-conjugated systems often increases molar extinction coefficients and results in an absorption band red-shift due to a reduction in E_{gap} [21,22].

The diketopyrrolopyrole (DPP) unit has been used as an effective electron acceptor (A) in many small molecules, where it has shown promising optical performance, mainly due to its flat and highly conjugated structure [23, 24]. Carbazoles have also been used as donors in many D-A organic molecules [25, 26] because of their bandgap narrowing and energy level modulating properties [26]. In addition, γ-Pyranylidene is a powerful electron donor that has been extensively developed by several researchers [27-29]. Their electron-donating ability is attributed to the formation of an aromatic pyrylium moiety, which occurs through a process of intramolecular charge transfer (ICT) [30].

In the present work, we performed a theoretical study of seven new small organic molecules (SM1-SM7) designed based on a reference molecule D-π-A-π-D (SMR) synthesized by Patil [26], where the electron donor D is mainly constituted by carbazole, the electron acceptor A is constituted by diketopyrrolopyrole DPP while the π-bridge is constituted by thiophene. The reference molecule (SMR) has encouraging optoelectronic properties such as the values of the energy levels of LUMO (-3.600 eV), HOMO (-5.370 eV), gap energy (E_{gap}=1.730 eV), and the maximum absorption wavelength (λ_{max}=616.00 nm).

The design of the SM1, SM2, and SM3 molecules was based on changing the thiophene (π-bridge) in the D-π-A-π-D reference structure (SMR) with a thiazole (SM1), a Thino[2, 3-b]thiophene (SM2) and a thiazolothiazole (SM3). SM4, SM5, SM6, and SM7 were designed by replacing the carbazole in the SMR, SM1, SM2, and SM3 molecules respectively with a pyranylidene-based donor, as shown in Figure 5.1.

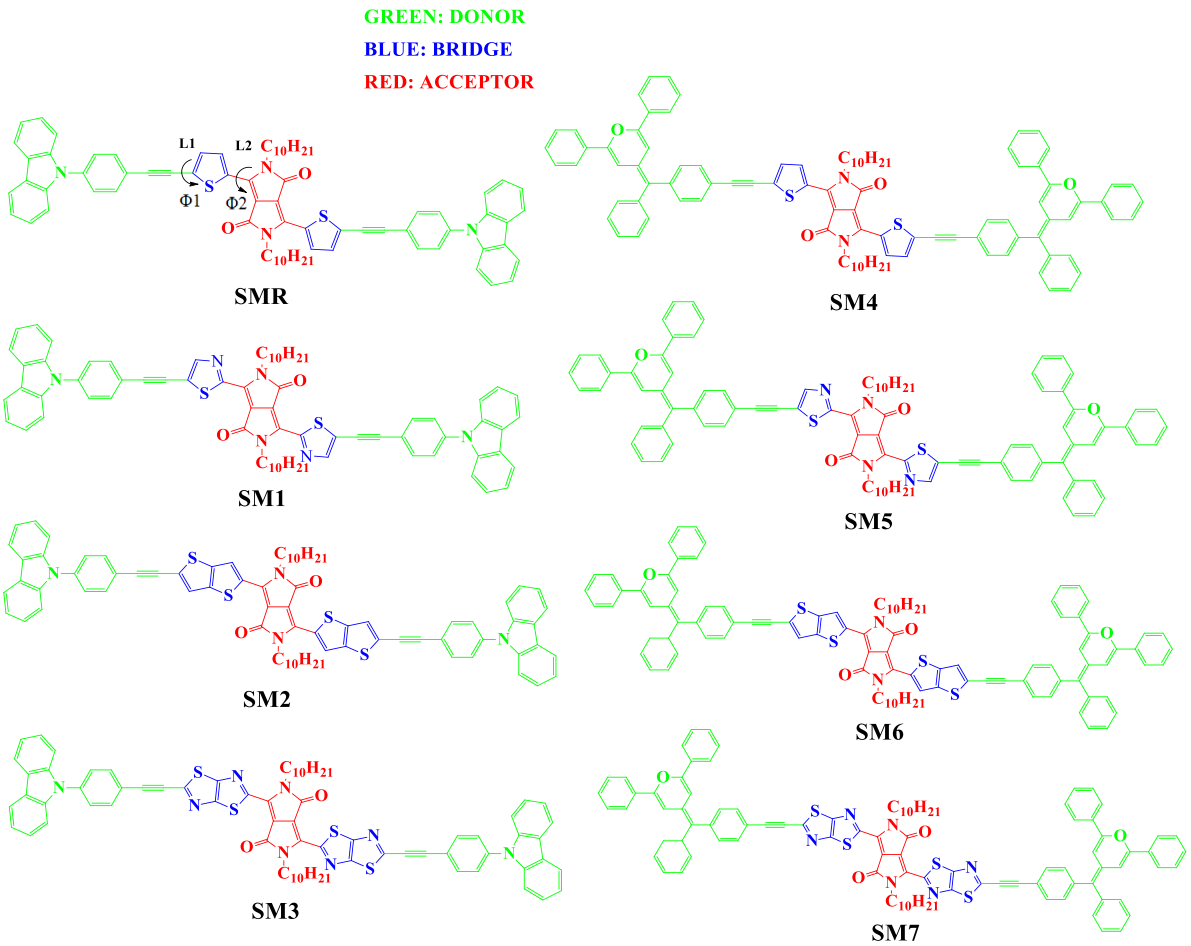


Figure 5.1: Structure of the molecules investigated SMi (i=R, 1-7).

In this investigation, the theoretical methods DFT/B3LYP/ 6-31G (p, d) and TD-DFT/PBE0/6-31G(d,p)/IEF-PCM/$CHCl_3$ were used to investigate and discuss the influence of π-bridge and D-donor modification on the photovoltaic and optoelectronic performances of all designed small molecules.

2. Computational details

All theoretical calculations presented in this paper have been executed employing Gaussian 09 software [31]. The geometry of the investigated compounds was also enhanced using the density functional theory (DFT) method with the three-parameter Becke and the hybrid Lee-Yang-Parr B3LYP functional [32] and the 6-31G(d,p) basis set, this is one of the most powerful ways of determining molecular geometry [33,34]. For this reason, the B3LYP functional has been used in many research papers [35-40]. The frequencies were also calculated to verify that they were not imaginary. We use the NBO 3.1 program, which is implemented in the Gaussian 09 packages, to calculate and analyze the natural bond orbitals (NBO). In addition, applying the B3LYP/6-31G (d, p) method, we calculated the electronic density of states (DOS) via the GaussSum package [41].

The UV-visible absorption spectra, excitation energies and oscillator strengths of all molecules in the chloroform solvent were also studied using the TD-DFT/PBE0/6-31G (d,p) method [42,43]. In order to make the solvent effect closer to the experimental results, we used the integral equation formalism polarizable continuum model (IEF-PCM) [44], where this model was applied to investigate the optical properties of BHJ systems [45,46].

Furthermore, using the Multiwfn 3.6 package, the properties of intramolecular charge transfer (ICT) and the Transition Density Matrix (TDM) were identified [47].

To validate the efficiency of charge transfer at the SMi/$PC_{61}BM$ interface, the frontier molecular orbitals of the SMi/$PC_{61}BM$ interface and the binding energy (E_{inter}) of the SMi/$PC_{61}BM$ interface were estimated using the Density Functional Theory (DFT) method with the $DMol^3$ software included in Materials Studio [48]. The SMi/$PC_{61}BM$ systems were fully optimized using the generalized gradient-corrected approximation (GGA) approach of the Perdew-BurkeErnzerhof (PBE) functional [49] with the double numerical polarization (DNP) basis set, which represents the highest quality basis set available in $DMol^3$ [50].

3. Results and discussion

3.1. Choice of method

To select the ideal functional for determining the geometry of the particles studied. We computed the gap energy (E_{gap}) of the reference SMR small molecule using B3LYP [32], PBE1PBE (PBE0) [42], and B3PW91 [51], with the basis sets 6-31G (d, p) and 6-311G (d, p), we obtained the values illustrated in Figure 5.2 below.

Based on these findings, it is clear that E_{gap} obtained using the B3LYP/6-31G (d, p) level is the closest to the experimental value (E_{gap}=1.730 eV) [26]. So the B3LYP functional has been chosen for studying the geometry of small molecule designs and their electronic properties.

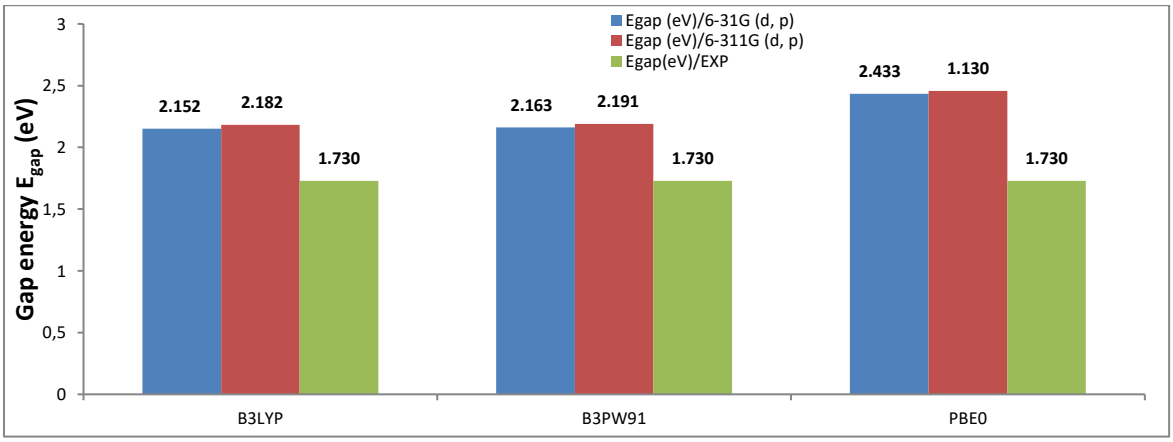


Figure 5.2: Band gap values of SMR at several functionals using the 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) basis sets.

Meanwhile, the maximum absorption length (λ_{max}) of SMR, in the solvent chloroform, was calculated (TD-DFT) by employing three functions to investigate the optical properties of the designed molecule. Using PBE0 [42], BHandHLYP [43], and CAM-B3LYP [52] functionals with the 6-31G (d, p) and 6-311G (d, p) basis sets. The IEF-PCM approach was applied to examine the effect of solvent (chloroform). Figure 5.3 shows the obtained values of (λ_{max}), where it is noted that the value of λ_{max} when using the PBE0/6-31G (d, p) level is closest to the experimental value [26] compared to the rest of the results, as the difference between the theoretical value of λ_{max} and the experimental value is 11 nm, where this discrepancy may be due to the vibrational motion of the structure, which leads to simple geometric changes.

Based on these results, to investigate the optical performance of all designed molecules, we chose the PBE0 functional with the 6-31G (d,p) basis set.

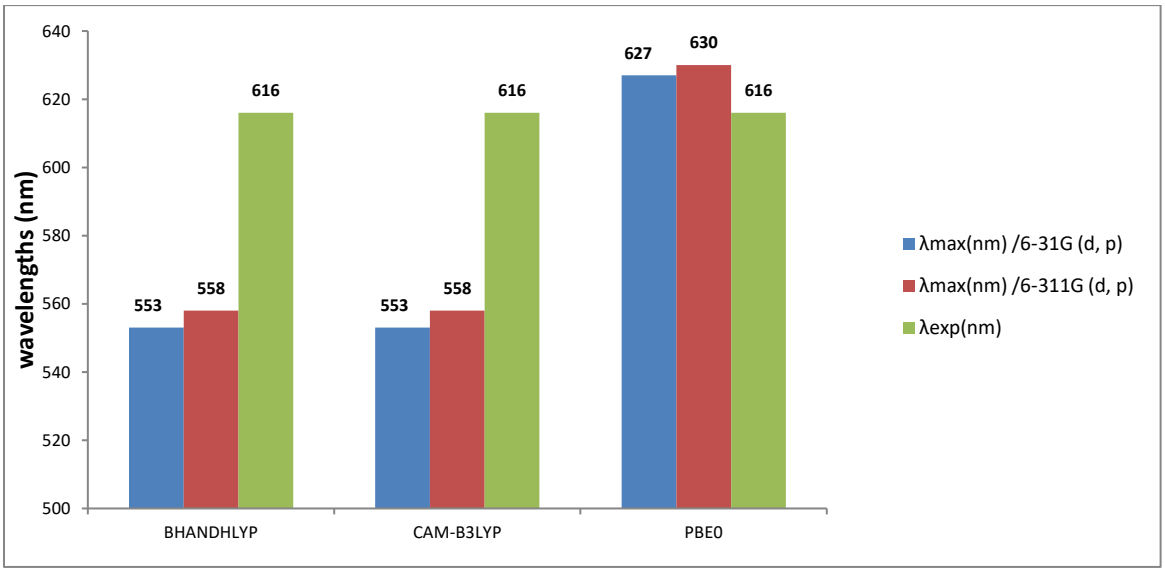


Figure 5.3: Maximum absorption length values of SMR at different functionals with the 6-31G (d,p) and 6-311G (d,p) base sets.

3.2. Optimized geometry of the studied structures

Using the DFT/B3LYP/6-31G (d, p) level, the optimized small molecules represented in Figure 5.4 were identified. Due to the symmetry of the D-π-A-π-D structure, we will only discuss the left half of these molecules. The bond lengths (L1, L2) and dihedral angles (Φ1, Φ2) were extracted as shown in Table 5.1. As can be seen in Table 5.1, the bond lengths of all the molecules studied were in the range of 1.399 Å to 1.440 Å, and this indicates the C = C character. These encouraging results indicate improved intramolecular charge transfer (ICT) and π-electron delocalization.

Table 5.1: Φ1, Φ2, L1, and L2 of small molecules SMR, and SM1- SM7

Molecules	Φ1 (°)	Φ2 (°)	L1 (Å)	L2 (Å)
SMR	-6.98	161.52	1.402	1.440
SM1	6.83	179.03	1.400	1.440
SM2	-2.94	161.63	1.401	1.439
SM3	-5.51	179.59	1.402	1.438
SM4	2.09	162.04	1.401	1.439
SM5	-5.17	179.20	1.399	1.439
SM6	-4.67	161.60	1.400	1.438
SM7	5.66	179.66	1.400	1.437

On the other side, Table 5.1 indicates that the dihedral angle Φ1 (between donor D and spacer π) is confined between -6.98° and 6.83° for all molecules. The small value of this angle Φ1 can be justified by the presence of strong triple bonds, which would increase the

separation distance between the donor D and the spacer π, thus reducing steric hindrance in small molecules. As for the dihedral angle Φ2 (between the spacer π and the acceptor A), we find that its values differ depending on the nature of the spacer π. For the molecules SMR, SM2, SM4, and SM6 which contain thiophene and thieno[2,3-b]thiophene as the π-spacer, the value of Φ2 is between 161.52° and 162.04°, and this result is due to the existence of steric hindrance between the hydrogen of the thiophene and the alkyl chain of the DPP. For molecules SM1, SM3, SM5, and SM7 which contain thiazole and thiazolothiazole as π-spacer, the value of Φ2 is close to 180.00°, and this higher flatness can be explained by the existence of non-covalent interactions (NICs) of type O---S, and this could be linked to the rigidity and coplanarity of the fused heterocyclic thiazole and thiazolothiazole units, leading to the formation of extensive π-electron systems and a pronounced π-π stacking propensity [53]. Generally, a high degree of flatness and conjugation enables the dyestuffs to possess a greater capacity for intramolecular electron transfer (ICT).

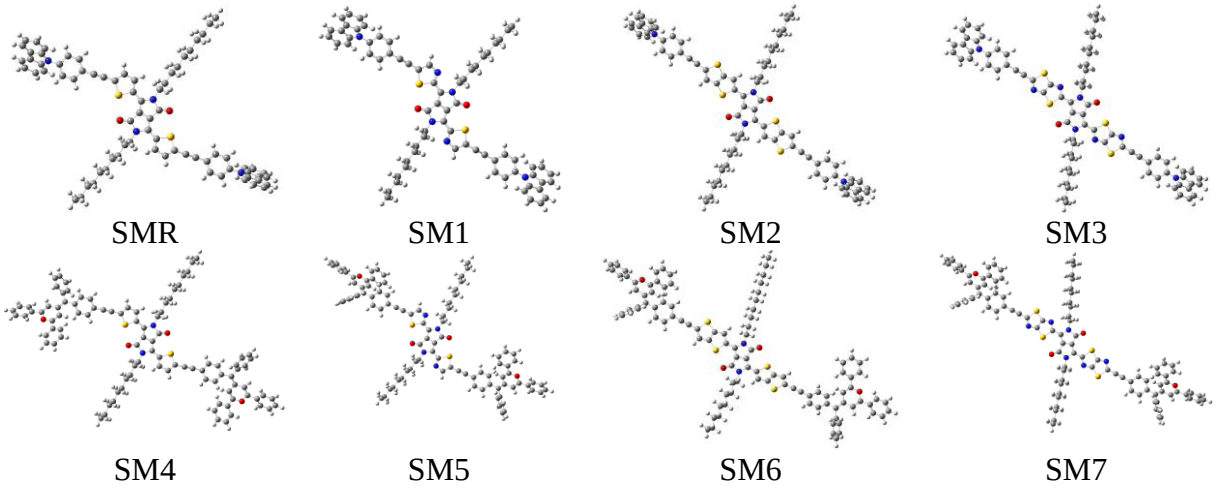


Figure 5.4: Optimization of the ground state structures of SMR, and SM1-SM7.

3.3. Frontier molecular orbitals (FMOs) and density of states (DOS) analysis

The E_{HOMO}, E_{LUMO} and E_{gap} ($E_{gap}=E_{HOMO}-E_{LUMO}$) energies are among the important and necessary electronic properties to know the efficiency of the studied molecules (SMR, and SM1-SM7), and to what extent they are affected by changing the π-bridge and changing the D donor, where we used the B3LYP/6-31G (d, p) approach to calculate these energies (E_{HOMO}, E_{LUMO}, E_{gap}) which we have presented in Table 5.2. The E_{HOMO} (eV)/E_{gap} (eV)/E_{LUMO} (eV) values for all molecules are as follows: -4.919/2.153/-2.766 (SMR), -5.163/2.047/-3.116 (SM1), -4.910/2.077/-2.833 (SM2), -5.227/1.935/-3.292 (SM3), -4.564/1.998/-2.566 (SM4), -

4.695/1.798/-2.897 (SM5),-4.600/1.943/-2.657 (SM6),-4.790/1.706/-3.084 (SM7), -6.100 /2.400/-3.700 ($PC_{61}BM$) [54] (see Figure 5.5).

Based on the results recorded in Table 5.2 and Figure 5.5, we note an increase in the E_{HOMO} and E_{LUMO} values when the carbazole-based donor is replaced by the pyranylidene-based donor, and this is due to the low electron-donation capacity of the carbazole units, unlike the pyranylidene units. On the other hand, we noticed a significant decrease in the values of E_{HOMO} and E_{LUMO} when changing thiophene (SMR, SM4) to thiazole (SM1, SM5) and thiazolothiazole (SM3, SM7), which leads to an improvement of intramolecular charge transfer in these small molecules. Also, a comparison of the E_{HOMO} levels between SM2 and SM4, and between SM5 and SM7 shows that the values for SM4 and SM7 are lower, which is due to the fact that thiazolothiazole is characterized by its ability to donate electrons better than other π-bridges. Secondly, the low energy of E_{LUMO} for SM3 compared to SMR, SM1, and SM2, and for SM7 compared to SM4, SM5, and SM6 can be attributed to the availability of thiazolothiazole on the C=N (imine) unit that pushes it to accept electrons. Furthermore, when comparing SM1 to the reference and SM3 to SM2 and SM5 to SM4, and SM7 to SM6, it is revealed that there is a decrease in the E_{HOMO}/E_{LUMO} levels and band gap energy which is related to the increase of the π-electron delocalization within the conjugated framework while changing the π-spacer. Looking at Figure 5.5, we notice that the E_{HOMO} energy values of all molecules are greater than the E_{HOMO} level of $PC_{61}BM$, making these molecules electron donors for $PC_{61}BM$.

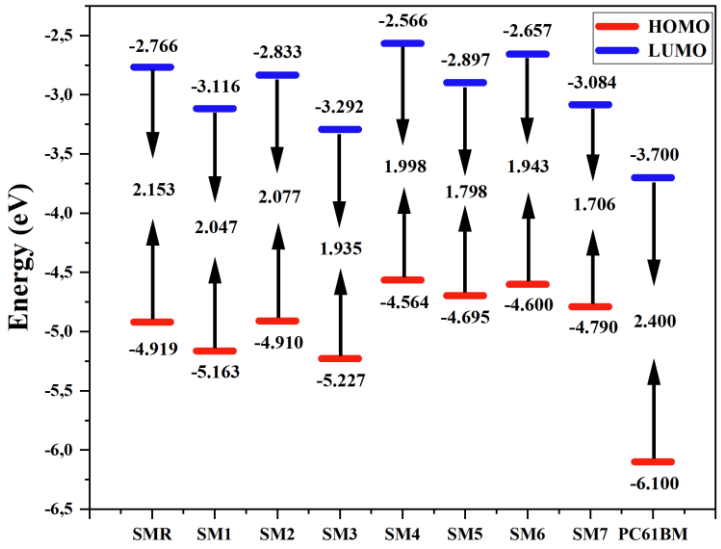


Figure 5.5: HOMO, LUMO and E_{gap} energy diagrams for SMi (i=R, 1-7) and $PC_{61}BM$ molecules.

We also noticed from Table 5.2 that the gap energy (E_{gap}) is confined between 1.706 eV and 2.153 eV in the following order: SM7 (1.706 eV) <SM5 (1.798 eV) <SM3 (1.935 eV) <SM6 (1.943 eV) <SM4 (1.998 eV) <SM1 (2.047 eV) <SM2 (2.077 eV) <SMR (2.153 eV). Analyzing these results, we note that molecules containing a pyranylidene-based donor have a smaller E_{gap} than molecules containing a carbazole-based donor; this is due to pyranylidene being a strong electron donor. The increase in light absorption is related to the decrease in gap energy, and this is what characterizes the SM7 molecule compared to the rest of the molecules, which results in improved short-circuit current density (J_{SC}).

Table 5.2: Calculation of the E_{HOMO}, E_{LUMO}, and E_{gap} energies of all the molecules investigated and of $PC_{61}BM$.

Molecule	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
SMR	-4.919	-2.766	2.153
SM1	-5.163	-3.116	2.047
SM2	-4.910	-2.833	2.077
SM3	-5.227	-3.292	1.935
SM4	-4.564	-2.566	1.998
SM5	-4.695	-2.897	1.798
SM6	-4.600	-2.657	1.943
SM7	-4.790	-3.084	1.706
$PC_{61}BM$	-6.100	-3.700	2.400

Because of its relationship to ICT, the distribution of FMOs is of great interest. Using the DFT/B3LYP/6-31G (d,p) approach, we calculated these frontier molecular orbitals for all the structures studied and then displayed them in Figure 5.6. On the basis of these results, it appears that the electronic distribution of HOMO orbitals for studied molecules is distributed on the π bridges and the A acceptors, and partially on the D donors for the SMi (i=R,1-3) molecules, and overall parts of the D-π-A-π-D structure (π-bridges, A-acceptors, and the D donors) for the SMi (i=4-7) molecules, while the LUMO orbital is distributed on the acceptor moiety and the two π bridges for all the molecules studied. We note that HOMO orbitals are characterized by an anti-π-bonding feature between all two adjacent parts, on the other hand, LUMO orbitals have the advantage of connecting two successive subunits, which indicates that the lower singlet states are consistent with the π-π* electronic transition. The photoexcited electron moves from the donor molecule to the acceptor molecule during the excitation process, so that the electron from the donor molecule may easily be injected into the LUMO level of the $PC_{61}BM$ acceptor molecule.

Density of State (DOS) analysis is extremely important because of its role in interpreting the charge transfer properties of the structures used in the organic solar devices, in addition to determining the molecular orbital (MO) compositions and how they participate in the overall systems of all compounds. The energies of all molecular orbitals (occupied or unoccupied) for the small molecules studied can also be determined from the DOS diagrams.

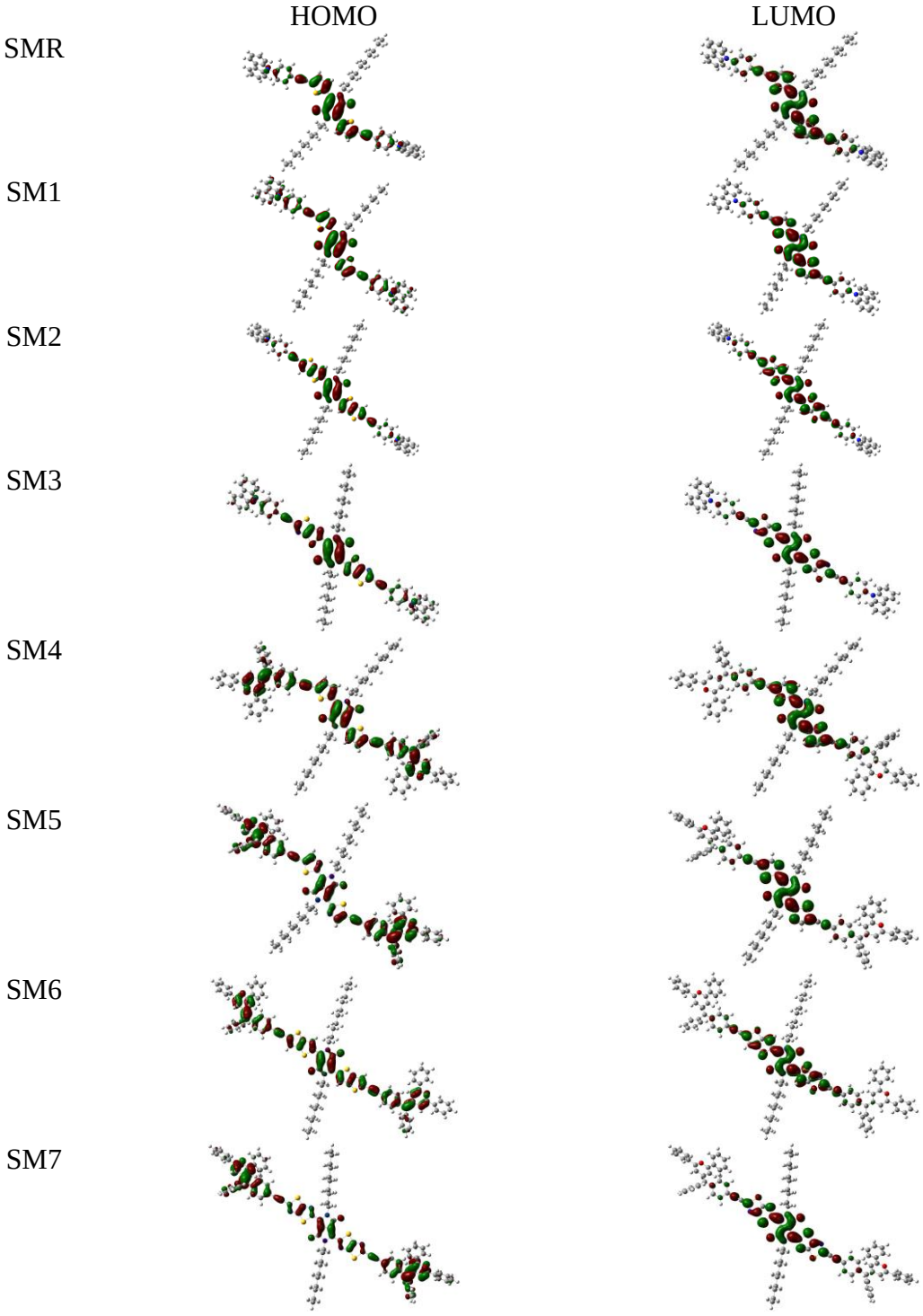


Figure 5.6: The contour plots of the HOMO and LUMO of all the compounds under study

Using GaussSum, DOS patterns were identified, which are displayed in Figure 5.7.

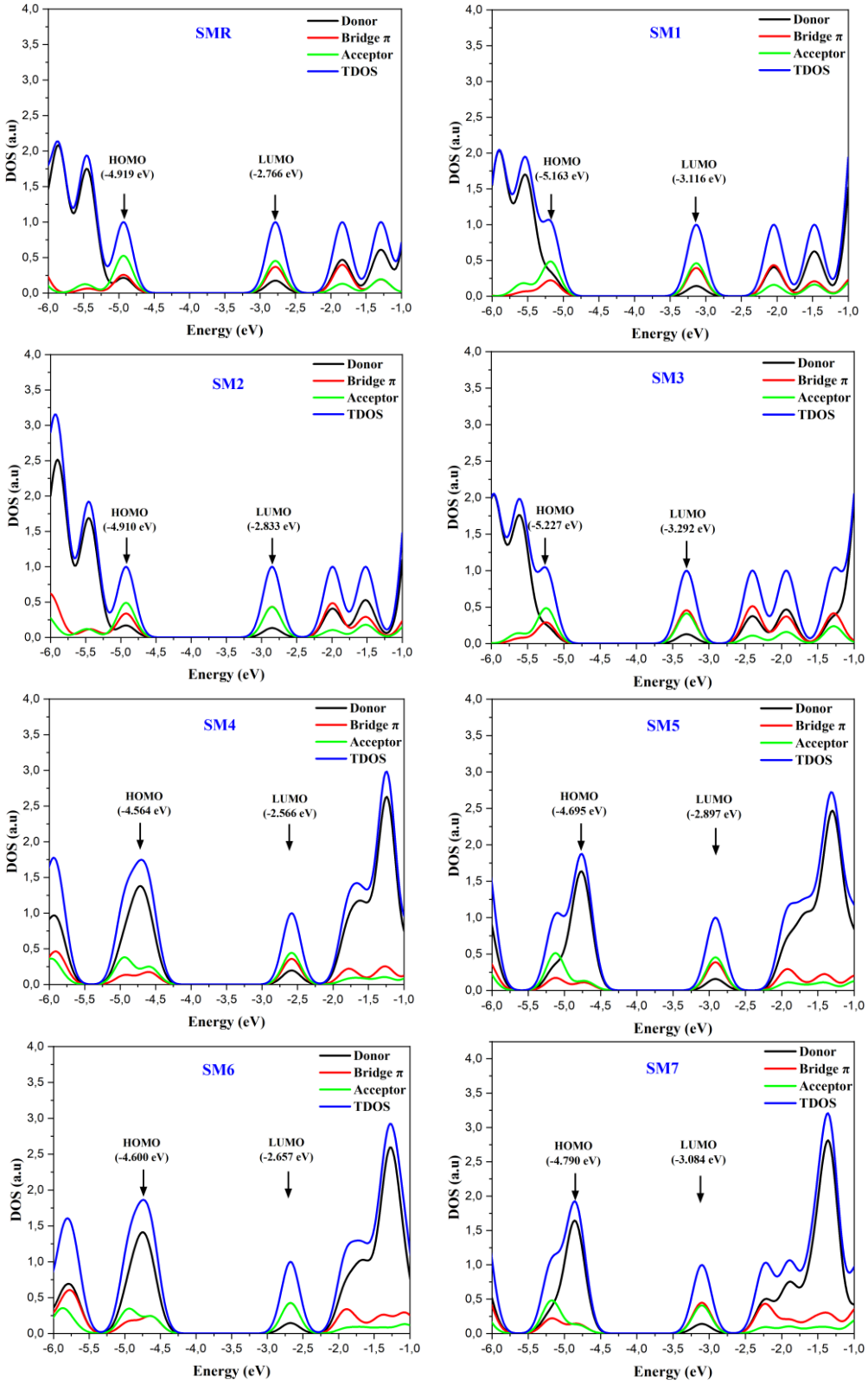


Figure 5.7: DOS graphs of all molecules SMi(i=R,1-7)

Starting from these results, the density of states (DOS) diagrams demonstrates that the proportion of free electrons is negligible for the band gap energy. We remark that SMi (i=R, 1-3) molecules have almost the same DOS of occupied orbitals and unoccupied orbitals, the HOMO of these SMi (i=R, 1-3) molecules is formed mainly by the contribution of acceptor and π-spacer and donor, while the LUMO is formed mainly by the contribution of acceptor and π-spacer and slightly by donor. Furthermore, for small molecules SMi(i=4-7) we observe that the DOS of occupied and unoccupied molecular orbitals are almost similar, in these molecules the HOMO is obtained mainly by the donor group and slightly by the acceptor and π-spacer, while the LUMO is obtained by the acceptor and both π-bridges.

3.4. Quantum-chemical parameters

To examine the chemical reactivity and kinetic stability of recently developed molecules, we have represented in Table 5.3 the calculated values of chemical potential (μ), chemical hardness (η), chemical softness (S), electronegativity (χ) , electrophilicity index (ω) and Total amount of charge transfer (ΔN_{max}) using the following relations [55,56]:

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \qquad (5-1)$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \qquad (5-2)$$

$$S = \frac{1}{\eta} \qquad (5-3)$$

$$\chi = \frac{-(E_{HOMO} + E_{LUMO})}{2} \qquad (5-4)$$

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

$$\Delta N_{max} = \frac{-\mu}{\eta} \qquad (5-6)$$

The chemical potential μ expresses the extent to which the electronic cloud of the molecules studied is able to escape [57]. In general, the μ values obtained indicate that the molecules studied are highly reactive and stable, making them difficult to decompose, particularly molecules that contain carbazole as a donor, in addition to molecules that contain thiazolothiazole as a π-bridge. All the molecules studied are characterized by a value of μ greater than the value of μ for $PC_{61}BM$, indicating that the molecules studied have a high electron-donating ability.

Based on the analysis of the obtained values of chemical hardness η and chemical softness S, we conclude that all the designed molecules SMi (i=1-7) are soft molecules, accompanying an increase in chemical reactivity compared to the SMR, and this is due to their band gaps being smaller than the SMR band gap.

As for the electronegativity χ and the electrophilicity index ω, the results showed that all the molecules studied had lower values than $PC_{61}BM$, indicating that these molecules are characterized by a reduced capacity to attract electrons from the acceptor $PC_{61}BM$, and therefore SMi (i=R,1-7) compounds can be considered as electron donors in BHJ solar cells.

On the other hand, the total amount of charge transfer (ΔN_{max}) is a crucial factor when examining the charge transfer ability of all compounds under investigation. We deduce that all designed molecules SMi(i=1-7) are exhibiting higher charge transfer capacity than the reference molecule SMR with the exception of SM4. Based on the above, the SMi(i=1-7) designed molecules can be exploited as promising materials in BHJ solar cells.

Table 5.3: The parameters μ, η, S, χ, ω, and ΔN_{max} of all molecules SMi(i=R,1-7).

Molecules	μ	η	S	χ	ω	ΔN_{max}
SMR	-3.842	1.076	0.929	3.842	6.859	3.570
SM1	-4.139	1.023	0.977	4.139	8.373	4.045
SM2	-3.871	1.038	0.963	3.871	7.218	3.729
SM3	-4.259	0.967	1.034	4.259	9.379	4.404
SM4	-3.565	0.999	1.001	3.565	6.360	3.568
SM5	-3.796	0.899	1.112	3.796	8.014	4.222
SM6	-3.628	0.971	1.029	3.628	6.777	3.736
SM7	-3.937	0.853	1.172	3.937	9.085	4.615
$PC_{61}BM$	-4.900	1.200	0.833	4.900	10.004	4.083

3.5. Ionization potential (IP) and electron affinity (EA)

We also calculated the ionization potential (IP) and electron affinity (EA), because of their importance for reduction and oxidation properties, using equations (5-7) and (5-8) [58]:

$$IP = E_{Cation} - E_{Neut} \qquad (5-7)$$

$$EA = E_{Anion} - E_{Neut} \qquad (5-8)$$

E_{Anion}: represents the total energy of the anion at its optimized geometry.

E_{Cation}: represents the total cation energy at their optimized geometry.

E_{Neut}: represents the energy of the neutral molecule at its optimized geometry.

The IP and EA values are shown in Table 5.4. The increased IP value is related to the stabilization of the HOMO level and molecules with powerful electron-donating moieties have lower IP values. Molecules containing electron-withdrawing moieties have higher EA values as a result of the stabilized LUMO, which enhances the transfer of electrons [59]. Small molecules with the improved transfer of charge are characterized by a greater EA value and a smaller IP value.

On the basis of the values reported in Table 5.4, we note that the EA evolves as follows: SM4 (1.791 eV) <SMR (1.926 eV) = SM6 (1.926 eV) < SM2 (2.057 eV) <SM5 (2.085 eV)<SM1 (2.248 eV)<SM7 (2.337 eV)<SM3 (2.501 eV). SM3 and SM7, whose π-spacer is thiazolothiazole, are characterized by the highest values, where the higher the EA value, the easier the electron injection. Similarly, the IP values are ranked in ascending order as follows: SM4 (5.140 eV) = SM6 (5.140 eV) <SM5 (5.265 eV) < SM7 (5.329 eV) <SM2 (5.598 eV) <SMR (5.655 eV)<SM1 (5.873 eV)<SM3 (5.897 eV), where the smaller the IP value, the easier the injection of holes.

Table 5.4: The computed values of IP and EA

Molecules	EA (eV)	IP (eV)
SMR	1.926	5.655
SM1	2.248	5.873
SM2	2.057	5.598
SM3	2.501	5.897
SM4	1.791	5.140
SM5	2.085	5.265
SM6	1.926	5.140
SM7	2.337	5.329

3.6. Natural bond orbital (NBO) analysis

In order to understand the optimal electron transfer mechanism, based on the optimal ground state geometry of all small molecules, we have analyzed the NBO natural bonding orbitals by means of the DFT/B3LYP/6-31G (d, p) method, we obtained the results shown in Table 5.5. All positive NBO charges in Table 5.5 for the D-donor or π-bridges (except SM3, SM5, and SM7) show that these units efficiently push electrons. In contrast to the above, all the negative NBO charges for the A-acceptor and π-bridge (SM3, SM5, and SM7) show that these units efficiently withdraw electrons.

From the results shown in Table 5.5, the values of the NBO charge on the D donor are as follows: SMR (0.017 a.u), SM1 (0.036 a.u), SM2 (0.014 a.u), SM3 (0.060 a.u), SM4 (0.037 a.u), SM5 (0.053 a.u), SM6 (0.033 a.u), SM7 (0.075 a.u) where we notice that the charge

capacity of small molecules with the Pyranylidene-based donor is greater than that of small molecules with the Carbazole-based donor, also, the charge capacity was increased when thiophene was replaced by thiazolothiazole. On the other hand, the charges of NBO on acceptor A are as follows: SMR (-0.140 a.u), SM1 (-0.080 a.u), SM2 (-0.148 a.u), SM3 (-0.074 a.u), SM4 (-0.053 a.u), SM5 (-0.103 a.u), SM6 (-0.157 a.u), SM7 (-0.093 a.u). In addition, it is observed that the NBO charges of all molecules suggest that thieno[2,3-b]thiophene as a π-spacer can significantly enhance the charge transfer. This is because SM2 and SM6 possess a high density of electrons in the acceptor A and π-bridge in the structure D-π-A-π-D.

The charge difference between donor D and acceptor A was also calculated in the structure D-π-A-π-D, where we obtained good results, confined between 0.152 a.u and 0.194 a.u, which indicated the presence of charge separation for all the molecules studied, This is important to increase the intramolecular charge transfer in molecules.

Table 5.5: Natural bond orbital (NBO) analysis of all small molecules (in a.u).

Molecule	D	π-Bridge	A	π-Bridge	D	q (2D-A)
SMR	0.017	0.050	-0.140	0.050	0.017	0.174
SM1	0.036	0.006	-0.080	0.006	0.036	0.152
SM2	0.014	0.058	-0.148	0.058	0.014	0.176
SM3	0.060	-0.022	-0.074	-0.022	0.060	0.194
SM4	0.037	0.041	-0.053	0.041	0.037	0.127
SM5	0.053	-0.004	-0.103	-0.004	0.053	0.209
SM6	0.033	0.043	-0.157	0.043	0.033	0.223
SM7	0.075	-0.036	-0.093	-0.036	0.075	0.243

3.7. Molecular electrostatic potential (MEP)

The molecular electrostatic potential (MEP) surface was used to assess the charge transfer between donor and acceptor groups in the excited state. By applying the B3LYP/6-31G (d, p) level to all structures, the MEP was simulated as illustrated in Figure 5.8, with the aim of predicting the reactive sites of these molecular systems when electrophilic and nucleophilic attacks, as well as hydrogen bonding reactions occur. The red color represents the electrophilic region, exemplifying a negative electrostatic potential value and an excess of electrons in said area, while the green indicates an area of neutral electrical activity, and the color blue indicates the electrostatic potential that is positive and the lack of electrons, which makes up the nucleophilic zone [60, 61].

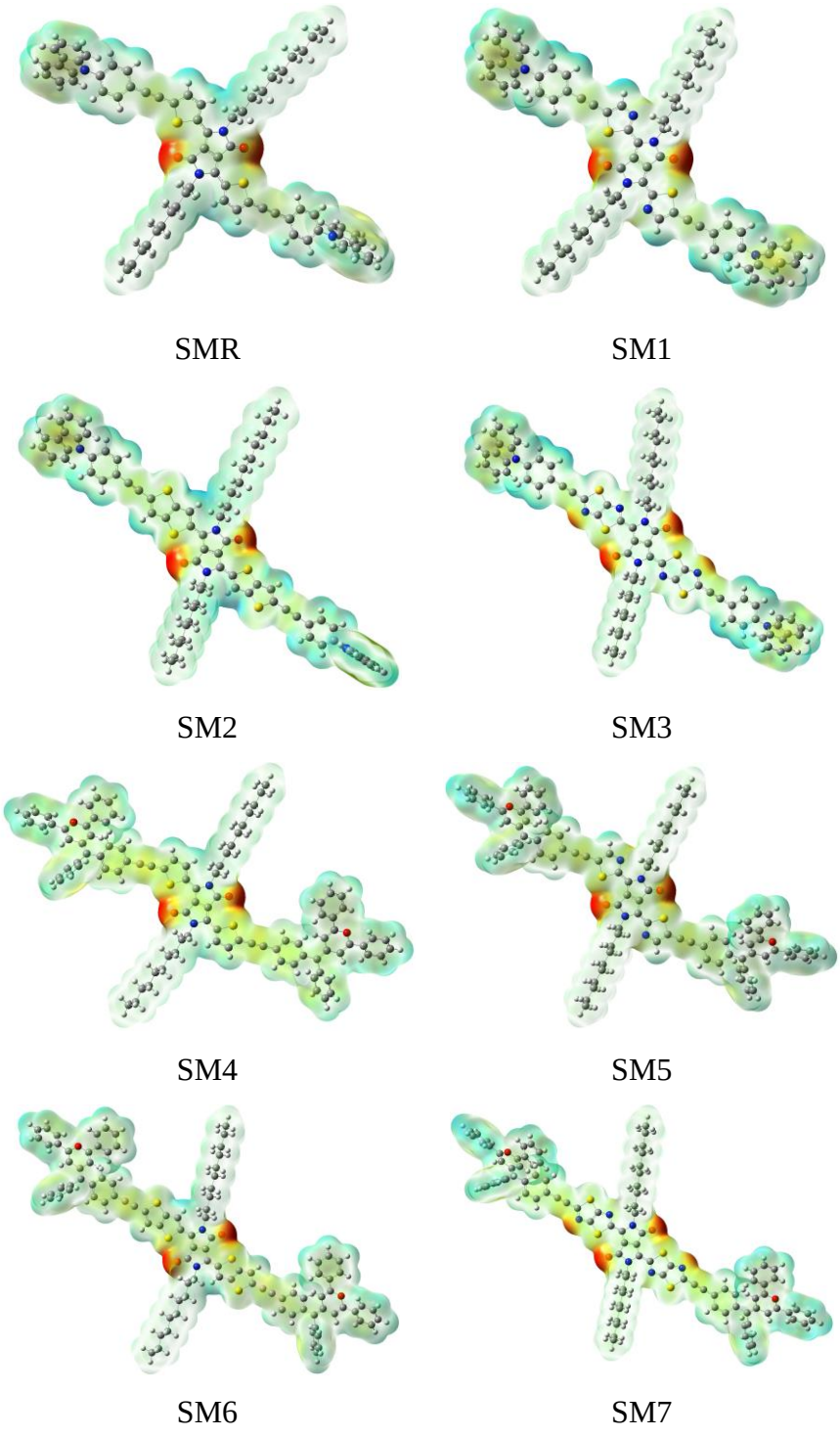


Figure 5.8: MEP maps for the investigated compounds

Based on Figure 5.8, it is apparent that all small molecules studied SMi (i=R, 1-7) have electron-rich sites with strong negativity (red) situated at the oxygen atoms of the central acceptor core DPP in addition to the thiazolothiazole nitrogen atoms in the SM3 and SM7 molecules, while the regions with high electron deficiency and positive charge (blue regions) are predominantly situated at the hydrogen atoms in all examined molecules, whether those containing a carbazole-based donor or those containing a Pyranylidene-based donor. The

MEP plots demonstrate the prevalence of the green color, which correlates with zero potential. In summary, on the basis of the electron density distribution on the different parts of the D-π-A-π-D structure, all reactive small molecules display efficient charge transfer on excitation and can be exploited as candidate promoters for efficient solar cells in the future.

3.8. UV-Visible absorption spectra

Among the most important factors affecting the photocurrent is the ability to capture light and cover absorption. Therefore, we predicted the absorption spectra, using the optimal absorption spectrum calculation method, where the TD-DFT method was adopted using the PBE0 function with the IEF-PCM model using chloroform as the solvent, in order to calculate the absorption properties (λ_{max}, E_{ex} and f). This function has been used in several studies due to the accuracy of their results [62-66]. All absorption spectra of the investigated molecules are plotted in Figure 5.9. We also present in Table 5.6 the maximum absorption wavelengths λ_{max}, the oscillator strengths f and the excitation energies E_{ex}, and the transition characters and % contribution for all compounds under study.

Table 5.6: λ_{max}, E_{ex}, f, and transition characters and % contribution

Molecules	λ_{max} (nm)	E_{ex} (eV)	f	MO/character
SMR	627.44	1.976	1.740	HOMO->LUMO (99%)
SM1	508.37	2.438	1.648	HOMO->LUMO (77%)
SM2	646.58	1.917	2.556	HOMO->LUMO (99%)
SM3	698.26	1.775	2.425	HOMO->LUMO (99%)
SM4	659.59	1.879	2.064	HOMO->LUMO (97%)
SM5	726.36	1.706	1.680	HOMO->LUMO (98%)
SM6	671.23	1.847	2.856	HOMO->LUMO (97%)
SM7	758.12	1.635	2.309	HOMO->LUMO (97%)

By applying the TD-PBE0/6-31G (d, p) method, we obtained agreement between the calculated λ_{max} of the SMR reference particle and the experimental λ_{max}. With the exception of the absorption spectrum of SM1, it appears that all the absorption spectra of all molecules have a similar profile, which has an intensive principal band at the highest energies between 627.44 and 758.12 nm. Additionally, the most significant contribution to the main band is an excitation from LUMO to HOMO as the first singlet excitation (S0 → S1) (Table 5.6). From the results in Table 5.6, it can be seen that SMi (i=4-7) molecules recorded the highest wavelength maxima compared with SMi (i=R, 1-3) molecules, so it can be said that replacing the carbazole-based donor with a Pyranylidene-based donor has a significant effect on the value of λ_{max}, which was reported to be redshifted by 130.68 nm, as Pyranylidene is a very strong electron donor compared with carbazole. On the other hand, the replacement of

thiophene by thiazole and thieno[2,3 -b] thiophene and thiazolothiazole resulted in an increase in the wavelength of maximum absorption λ_{max}, with the exception of SM1. Generally, the molecule SM7 recorded the highest maximum wavelength (758.12 nm) compared to the other molecules studied, this result can be explained by the high ability of thiazolothiazole to attract electrons, which improves the light collection efficiency. We can clearly see that the λ_{max} value is closely linked to the band gap (E_{gap}), and as E_{gap} decreases, λ_{max} increases.

In the same context and according to the results in Table 5.6, the excitation energy (E_{ex}) for all the molecules was ranked in descending order as follows: SM1(2.438 eV) > SMR(1.976 eV) > SM2(1.917 eV) > SM4(1.879 eV) > SM6(1.847 eV) > SM3(1.775 eV) > SM5(1.706 eV) > SM7(1.635 eV). In general, E_{ex} is directly related to E_{gap}, such that the smaller the value of E_{gap}, the smaller E_{ex}, and the greater the excitation of electrons from the ground state to the excited state. Greater electron excitation leads to better charge transfer and, therefore, greater photocurrent generation.

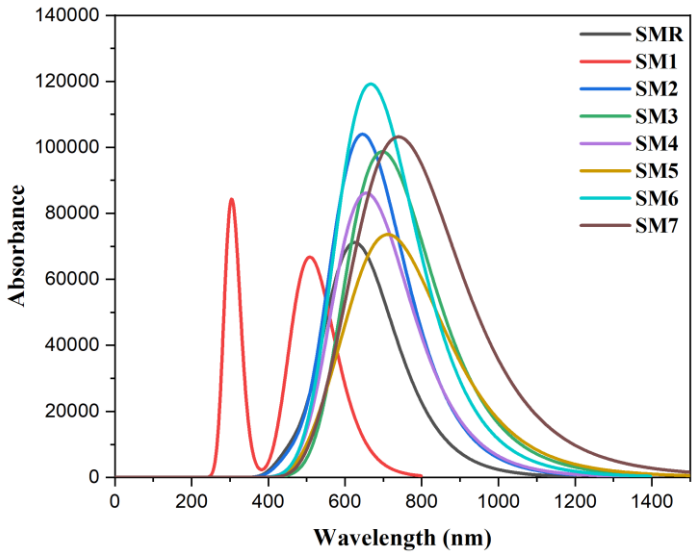


Figure 5.9: Absorption spectra of the investigated molecules.

3.9. Reorganization energy

In order to find out the rate of transfer of charge carriers in organic molecules, the reorganization energy (RE) has been studied because it is related to the transfer of electrons [67]. RE is described as the energy necessary to change and deform the structure of the reactant and its incorporated molecules of solvent [68]. When the exciton transforms into electrons and holes, the latter migrate in the direction of the electrodes before they unite [67]. Charge carrier transport in organic molecules improves with lower reorganization energy

[69]. The RE of electrons (λ_e) and the RE of holes (λ_h) are calculated using the following two equations according to Marcus' theorem [67]:

$$\lambda_e = (E^-_{Neut} - E_{Anion}) + (E^0_{Anion} - E_{Neut}) \qquad (5-9)$$

$$\lambda_h = (E^+_{Neut} - E_{Cation}) + (E^0_{Cation} - E_{Neut}) \qquad (5-10)$$

E^-_{Neut} (E^+_{Neut}): The energy of the anion (cation) is computed using the optimized structure of the neutral molecule.

E^0_{Anion} (E^0_{Cation}): indicates the energy of the neutral system in its optimized anion (cation) geometry.

By means of the DFT/B3LYP/6-31G (d,p) approach, λ_e and λ_h were calculated, we present the results in Table 5.7 for all the molecules studied. On the basis of the results in Table 5.7, changing the carbazole-based donor to the Pyranylidene-based donor has a significant effect on decreasing the values of λ_e and λ_h, and therefore on increasing charge transfer in molecules containing a Pyranylidene-based donor. In general, the values of λ_e can be classified in decreasing order as follows: SM7 (0.0000003 eV) = SM6 (0.0000003 eV) = SM5 (0.0000003 eV) < SM4 (0.0791677 eV) <SM2 (0.1002149 eV)<SM3 (0.1013967 eV)<SMR (0.1070134 eV)<SM1 (0.1103721 eV). On the other hand, the values of λ_h can be ranked in descending order as follows: SM7 (0.0000003 eV) = SM6 (0.0000003 eV) < SM5 (0.0000005 eV) < SM3 (0.0808042 eV) < SM1 (0.0808450 eV) < SM4 (0.0901946 eV) < SM2 (0.1104181 eV) < SMR (0.1112652 eV). As a result, we find that the molecules examined, with the exception of SM1, have a lower λ_e compared to the reference molecule SMR, similarly, all the molecules studied have a lower λ_e compared to SMR, indicating an increase in charge mobility compared to SMR and therefore an improvement in the short circuit current density J_{sc}. Note that the values of λ_e are higher than the values of λ_h for particles SM1 and SM3, indicating that the mobility of holes is higher than that of electrons, while λ_h is higher than λ_e for SMR, SM2, SM4, and SM5 indicating that electrons are more mobile than holes. In addition, the difference between the λ_e and λ_h values of SM6 and SM7 are of the order of 0 eV. We also notice from the results that the reorganization energy of SM5, SM6 and SM7 is very low; this may be due to the electron donor which is very powerful. This suggests that they possess superior equilibrium properties for the transit of holes and electrons. Consequently, SM6 and SM7 appear to be prospective contenders for ambipolar charge transfer devices.

Table 5.7: The computed values of λ_e and λ_h

Molecules	λ_e (eV)	λ_h (eV)
SMR	0.1070134	0.1112652
SM1	0.1103721	0.0808450
SM2	0.1002149	0.1104181
SM3	0.1013967	0.0808042
SM4	0.0791677	0.0901946
SM5	0.0000003	0.0000005
SM6	0.0000003	0.0000003
SM7	0.0000003	0.0000003

3.10. Photovoltaic properties

BHJ solar cells are distinguished by the presence of a small molecular electron donor in addition to an electron acceptor, which is $PC_{61}BM$ "[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester". Where $PC_{61}BM$ is characterized by its high ability to convert light as an electron acceptor [70]. To know the efficiency of small molecules that can be utilized as electron donors, the HOMO and LUMO levels of these molecules must be compared with the HOMO and LUMO levels of the acceptor $PC_{61}BM$, where the LUMO level of the donor needs to be above the LUMO level of the acceptor $PC_{61}BM$. In addition, the HOMO level of the donor should be higher compared to the HOMO level of $PC_{61}BM$. This means that holes and electrons can be transferred from the donor to the acceptor ($PC_{61}BM$). The first thing we can see in Table 5.8 is that all the molecules investigated may be considered as electron donors in bulk heterojunction solar cells.

Scientists are continually looking for ways to improve the PCE of a photovoltaic cell by improving the parameters of the following equation [71]:

$$\mathrm{PCE} = \frac{\mathrm{J_{SC}V_{OC}FF}}{\mathrm{P_{inc}}} \qquad (5-11)$$

With J_{SC} is the short-circuit current density, V_{OC} is the open-circuit voltage, FF is the fill factor, and P_{inc} is the incident photon to current efficiency.

V_{OC} is an essential parameter in improving the efficiency of power conversion PCE for photovoltaic cells, because there is a direct proportionality between them [72], and therefore the highest the V_{OC} value, the highest the PCE value, we can theoretically determine the value of V_{OC} using relationship 5.12 [73]:

$$\mathrm{V_{OC}} = \frac{1}{\mathrm{e}}(|\mathrm{E_{LUMO}(A)} - \mathrm{E_{HOMO}(D)}| - 0.3) \qquad (5-12)$$

Where e is the elementary charge, E_{HOMO} (D) is the donor (small molecule) HOMO energy, E_{LUMO} (A) is the acceptor ($PC_{61}BM$) LUMO energy, and 0.3 is an empiric value representing the typical loss associated with solar cells (BHJ).

On the basis of the results in Table 5.8, we established V_{OC} for all the small molecules in the following order: 0.564 V (SM4) < 0.600 V (SM6) < 0.695 V (SM5) < 0.790 V (SM7) < 0.910 V (SM2) < 0.919 V (SMR)< 1.163 V (SM1) < 1.227 V (SM3). Consequently, it can be seen that the molecules SMi (i=R, 1-3), which contains a carbazole-based donor, have the highest V_{OC} values compared with SMi (i=4-7), which contains a Pyranylidene-based donor. Because carbazole-based organic molecules have deep HOMO energy levels, due to the low capacity of carbazoles to donate electrons. If we compare the V_{OC} of all the molecules considering the π-spacer, we notice that the change of thiophene in SMR (SM4) by thieno[2,3 -b] thiophene (SM6), thiazole SM1 (SM5) and thiazolothiazole SM3 (SM7) increased the V_{OC} value. This indicates an increase in PCE.

The fill factor (FF) is an essential factor in calculating the PCE of solar cells. The FF is determined via equation 5.13 [74]:

$$FF = \frac{\frac{eV_{OC}}{K_B T} - \mathrm{Ln}\left(\frac{eV_{OC}}{K_B T} + 0.72\right)}{\frac{eV_{OC}}{K_B T} + 1} \qquad (5-13)$$

-V_{OC}: open-circuit voltage.

-K_B: the Boltzmann constant.

-T: the temperature at 298 K

-e: elementary charge (1) on the molecule.

-$\frac{eV_{OC}}{K_B T}$: normalized voltage.

The computed FF results are presented in Table 5.8. According to the results in Table 5.8, the FF values were in the following descending order: SM3 (0.900) > SM1 (0.895) > SMR (0.875) > SM2 (0.874) > SM7 (0.860) > SM5 (0.845) > SM6 (0.828) > SM4 (0.820). SM3 recorded the highest FF value due to its high V_{OC} compared with the other molecules studied. Overall, the FF values obtained from all the molecules fall within the range of highly efficient optoelectronic materials.

Light-harvesting efficiency (LHE) is the ability of molecules to use solar light to generate charge in the conduction band. It is considered to be one of the most important aspects of any material that is used in photovoltaic cells. It is estimated from the formula (5.14) below that LHE is directly proportional to the short-circuit current J_{SC} [75].

$$J_{SC} = \int LHE(\lambda)\Phi_{inj}\,\eta_{coll}\,d\lambda \qquad (5-14)$$

Here, LHE (λ) refers to the light-harvesting efficiency at the maximum wavelength. Φ_{inj} denotes the electron injection efficiency and η_{coll} represents the charge collection efficiency. The formula above shows that the J_{SC} and the LHE are in direct relation to each other, i.e. if the LHE rises, the J_{SC} also rises and conversely. Equation (5-15) can be used to calculate the light harvesting efficiency [76].

$$LHE = 1 - 10^{-f} \qquad (5-15)$$

f is the oscillator strengths. This expression indicates that the higher the oscillator strength, the higher the LHE. The values of LHE for all molecules examined SMi(i=R, 1-7) are listed in Table 5.8. According to the results obtained, the LHE values decrease in the following order: SM6 (0.998) > SM2 (0.997) > SM3 (0.996) > SM7 (0.995) > SM4 (0.991) > SMR (0.981)> SM5 (0.979)> SM1 (0.977). It can be seen that LHE increases when the SMR structure is changed, which may lead to an increase in J_{SC}. The SM6 molecule has the highest LHE value compared with the other molecules studied. In general, all the molecules have significant LHE values. Therefore, the modification of molecules is an effective strategy for improving the PCE of OSCs.

On the other hand, the energetic driving force ($\Delta E_{L\text{-}L}$) is another important factor has been calculated to know the possibility of injecting electrons from the donor to the acceptor $PC_{61}BM$, which is the difference between the LUMO level of the donor SMi(i=R, 1-7) and the LUMO level of the acceptor $PC_{61}BM$, according to relation (5-16) [73]:

$$\Delta E_{L-L} = E_{LUMO}(D) - E_{LUMO}(A) \qquad (5-16)$$

These $\Delta E_{L\text{-}\,L}$ values have been presented in Table 5.8, where it is evident that all results are positive and confined between 0.408 eV and 1.134 eV. The $\Delta E_{L\text{-}\,L}$ values are all above 0.3 eV demonstrating that the photoexcited electrons are efficiently transferred from the donor molecules to the $PC_{61}BM$ acceptor. We can conclude from the above that all the previous molecules are candidates to be electron donors in BHJ solar cells, because, in addition to the possibility of subsequent regeneration, the process of electron injection from

the excited organic molecules to the $PC_{61}BM$ acceptor is possible. SM3 has the lowest value of ΔE_{L-L}, so it is considered to be the best small molecule compared to the others, which means a greater dissociation of excitons and a smaller loss of energy. Again, SM3 emerged as the best candidate with strong optoelectronic, and photovoltaic performance for use in highly advanced photovoltaic applications.

Table 5.8: The estimated values of LHE, V_{OC}, Normalized V_{OC}, FF, FF %, and ΔE_{L-L} for all investigated molecules.

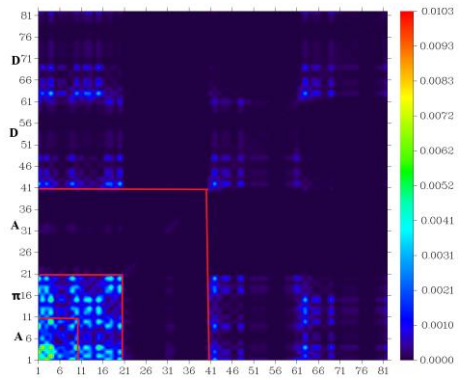
Molecules	LHE	V_{OC} (V)	Normalized V_{OC}	FF	FF %	ΔE_{L-L} (eV)
SMR	0.981	0.919	35.787	0.875	87.5	0.934
SM1	0.977	1.163	45.288	0.895	89.5	0.584
SM2	0.997	0.910	35.436	0.874	87.4	0.867
SM3	0.996	1.227	47.780	0.900	90.0	0.408
SM4	0.991	0.564	21.962	0.820	82.0	1.134
SM5	0.979	0.695	27.064	0.845	84.5	0.803
SM6	0.998	0.600	23.364	0.828	82.8	1.043
SM7	0.995	0.790	30.763	0.860	86.0	0.616

3.11. Transition Density Matrix Analysis and Exciton Binding Energy

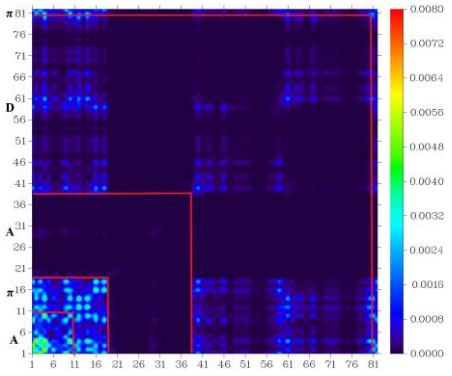
One of the most important tools to study the dynamics of excitons is the transition density matrix (TDM); here we mean everything that concerns the electron-hole pair from its generation to its movement and separation [67]. TDM is the study of electron-filled orbitals obtained by simulation, from which we can deduce the transfer of electron density in the molecules studied and indicate during the excitation to the transient position of electrons and holes [77].

By means of the DFT/B3LYP/6-31G (d,p) method, TDM energy was calculated, where a colored graph was obtained using the program Multiwfn_3.6, the left Y-axis and the lower X-axis represents the numbering of the atoms except for the hydrogens, when the color changes from blue to red, the electron density represented on the right vertical axis increases [78]. The TDM diagrams obtained by simulation for the excited state of all particles are shown in Figure 5.10.

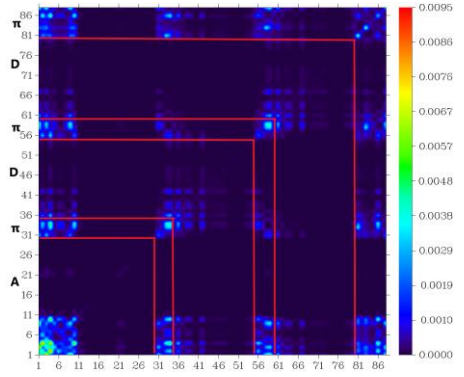
On the TDM diagram, we notice two types of bright parts, the first is along the diagonal representing locally excited states, and the second is off-diagonal representing the charge transfer behavior. All studied particles consist of three parts A (the acceptor), π (the bridge) and D (the donor). These parts are identified on the TDM diagrams to know the function of each part in the transfer of charge. Based on the TDM diagrams of all the organic molecules studied, the presence of diagonal bright parts is noted, and the presence of



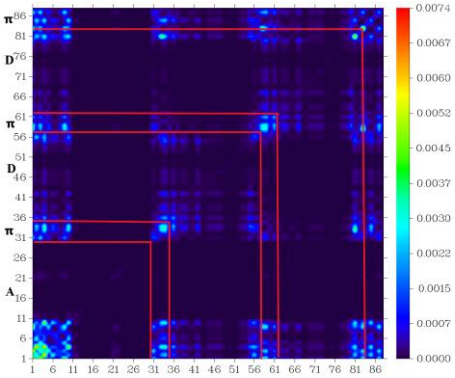
SMR



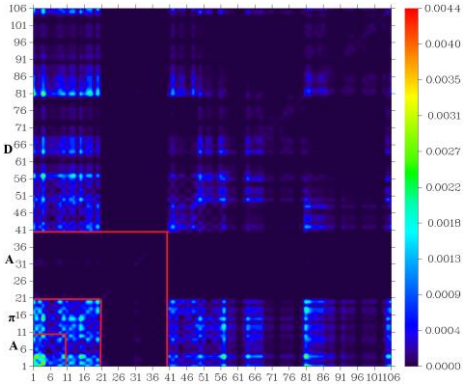
SM1



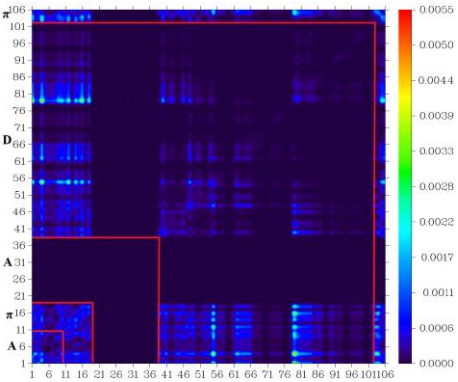
SM2



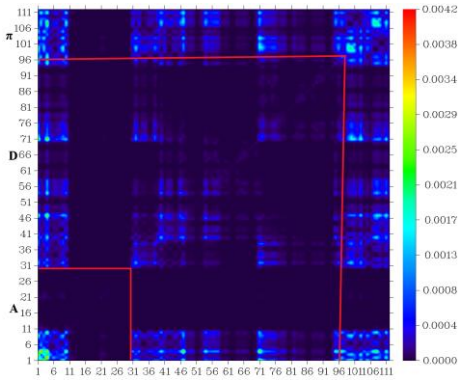
SM3



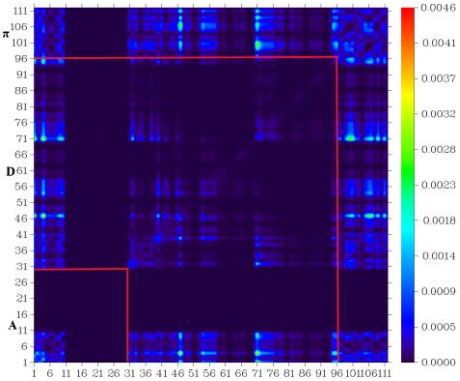
SM4



SM5



SM6



SM7

Figure 5.10: TDM map of all studied molecules.

off-diagonal bright parts is also noted, and this is indicative of the regularity of the electron distribution and high mobility throughout the molecular structure. Summarizing the analysis of TDM diagrams, it can be said that the electron density is effectively transferred in all the studied particles, which is what improves the PCE of organic solar cells [79].

In the same context, to investigate the optoelectronic properties in detail, the exciton binding energy (E_b) is an important parameter for the columbic force interaction between e (electron) and h (hole). A molecule's small E_b indicates that it has a smaller columbic interaction between the electron and the hole, which, in the excited state, leads to strong exciton dissociation. Generally, E_b is expressed as [80]:

$$E_b = E_{gap} - E_{ex} \qquad (5-17)$$

-E_{gap}: the energy band gap

-E_{ex}: the first excited energy.

Using the formula (5.17), E_b was calculated for all the small molecules studied, and the values obtained are listed in Table 5.9. According to these results, E_b was given in the following ascending order: SM7< SM5 < SM6 < SM4 < SM3=SM2 < SMR < SM1, which shows that SM1 has a high number of charges and dissociates easily into discrete charges. Thus, SM7 has the lowest value of E_b due to the smallest value of E_{ex}, compared to the other molecules, which facilitates exciton generation, exciton dissociation, and subsequent carrier generation to achieve a high J_{SC}.

Table 5.9: E_{gap}, E_{ex}, and E_b the exciton binding energy of SMi(i=R,1-7)

Molecules	E_{gap} (eV)	E_{ex} (eV)	E_b (eV)
SMR	2.153	1.976	0.177
SM1	2.047	2.438	-0.391
SM2	2.077	1.917	0.160
SM3	1.935	1.775	0.160
SM4	1.998	1.879	0.119
SM5	1.798	1.706	0.092
SM6	1.943	1.847	0.096
SM7	1.706	1.635	0.071

3.12. Comparison between the designed molecules and the reference molecules SMR and PTB7-Th

Several parameters (λ_{max}, E_{gap}, V_{OC}, FF, J_{SC}, and PCE) were presented in Table 5.10 with the aim of comparing the designed molecules with both the reference molecule SMR and

PTB7-Th. The renowned PTB7-Th molecule was chosen due to its frequent and well-established use as a donor polymer in organic solar cell (OSC) applications. An effective small donor molecule in a bulk heterojunction (BHJ) cell should be characterized by high power conversion efficiency (PCE). PCE depends on various factors, including J_{SC}, which, in turn, depends on other factors such as λ_{max} and E_{gap}.

Table 5.10: The calculated values of λ_{max}, E_{gap}, V_{OC}, FF for all the molecules studied SMi (i=R, 1-7) and the experimental values of λ_{max}, E_{gap}, V_{OC}, FF, J_{SC}, PCE for the reference molecule and PTB7-Th.

Molecules	λ_{max} (nm)	E_{gap} (eV)	V_{OC} (V)	FF (%)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	PCE (%)
SMR(exp)	616.00	1.73	0.980	61.0	9.58	5.73
PTB7-Th	692.00	1.59	0.800	62.7	15.70	7.89
SMR	627.44	2.153	0.919	87.5	-	-
SM1	508.37	2.047	1.163	89.5	-	-
SM2	646.58	2.077	0.910	87.4	-	-
SM3	698.26	1.935	1.227	90.0	-	-
SM4	659.59	1.998	0.564	82.0	-	-
SM5	726.36	1.798	0.695	84.5	-	-
SM6	671.23	1.943	0.600	82.8	-	-
SM7	758.12	1.706	0.790	86.0	-	-

Considering the experimental results of the reference molecule SMR [26] and PTB7-Th [81] in comparison to the designed molecules, it is observed that SM3 (698.26 nm), SM5 (726.36 nm), and SM7 (758.12 nm) exhibit a higher λ_{max} compared to PTB7-Th (692.00 nm). This will lead to an increase in the J_{SC} value, approaching that of PTB7-Th (15.70 (mA.cm^{-2})), consequently elevating the PCE value of these molecules. The open-circuit voltage (V_{OC}) is a factor directly influencing the PCE value, and it is noted that the experimental V_{OC} value for SMR (0.980 V) is higher than that of PTB7-Th (0.800 V). Conversely, the V_{OC} values for SM1 (1.163 V) and SM3 (1.227 V) are higher than both the experimental and theoretical values of SMR, potentially increasing the PCE value of these molecules.

Regarding the fill factor (FF), higher values were recorded for all designed molecules compared to PTB7-Th. Generally, SM3 is characterized by a higher V_{OC} and J_{SC}, leading to a higher PCE than that of PTB7-Th (7.89%). The other designed molecules can achieve a PCE higher than that of the reference molecule SMR (5.73%) and close to that of PTB7-Th. In conclusion, it is determined that all the designed molecules can be utilized as promising and efficient donors in BHJ solar cells.

3.13. D/A Interfacial charge transfer and interfacial Binding Energy

In the active layer, the donor and acceptor combine to create an interpenetrating networking structure. The interfacial characteristics of the D/A interface have a considerable influence on the separation of electrons and holes in the BHJ, which has a major impact on the power conversion efficiency (PCE) of organic solar cells (OSCs). The binding energy (E_{inter}) is a crucial factor for evaluating the binding strength between the donor and acceptor in D/A interfaces. The strength of the binding interaction between the donor and the acceptor increases with the absolute value of E_{inter} [82]. The formula for calculating the binding energy of the D/A interface is as follows [83]:

$$E_{inter} = E_{D/A} - E_D - E_A + E_{BSSE} \qquad (5-18)$$

$\boldsymbol{E_{D/A}}$: Energy of the optimized SMi/ $PC_{61}BM$ interfaces system.

$\boldsymbol{E_D}$: Energy of donor (SMi (i=R, 1-7)).

$\boldsymbol{E_A}$: Energy of the acceptor ($PC_{61}BM$).

$\boldsymbol{E_{BSSE}}$: Energy of the basis set superposition error (BSSE)

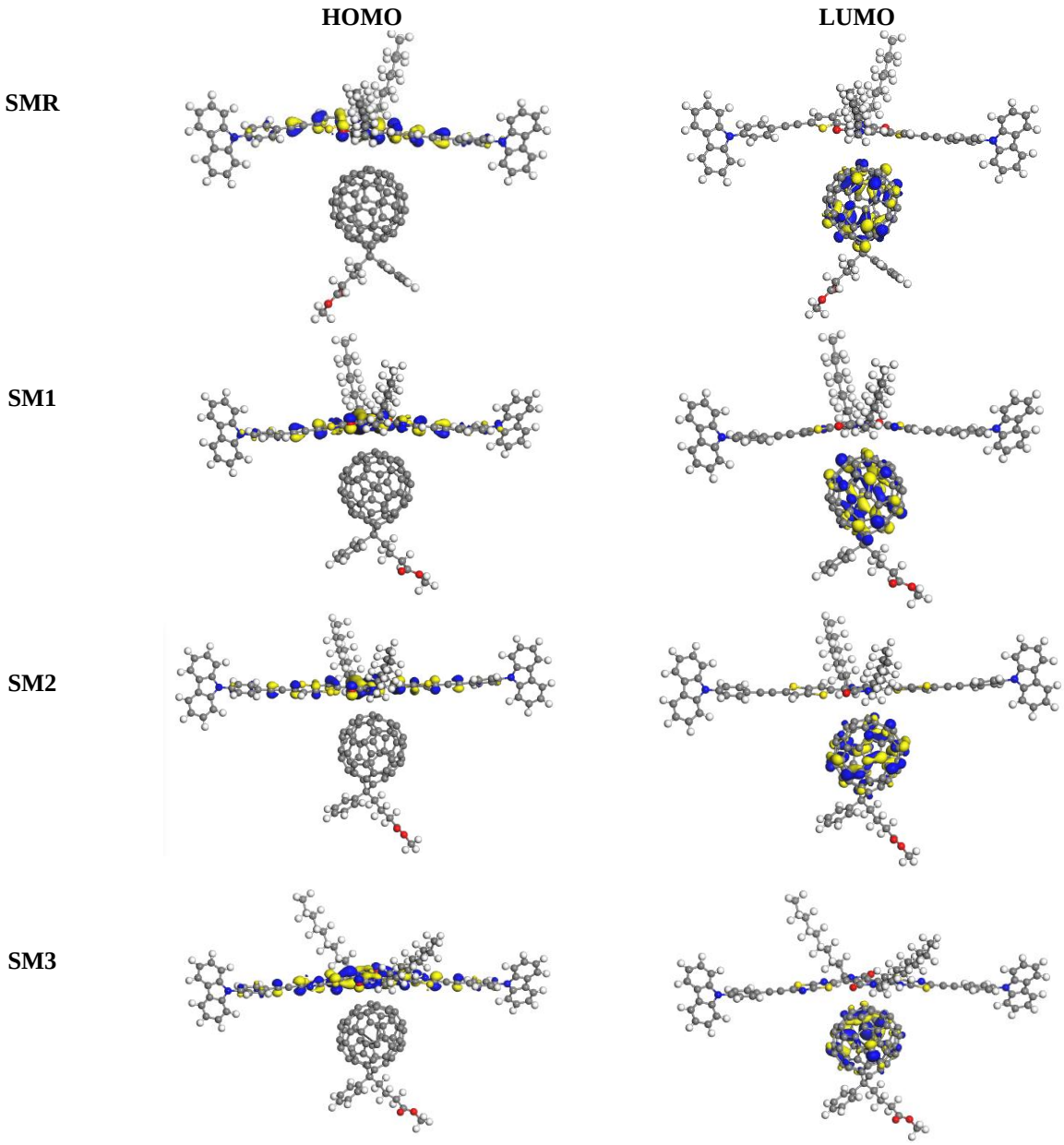
Table 5.11 displays the binding energy (E_{inter}) of the examined SMi (i=R, 1-7) /$PC_{61}BM$ interfaces ranging from -2.940 to -4.060 eV, suggesting that these SMi (i=1,7) molecules can form a strong bond with the acceptor $PC_{61}BM$. It is important to note that SM3/$PC_{61}BM$ exhibits a higher E_{inter} (-4.060 eV). This suggests that a closer dimer combination will decrease the crystalline domain of the donor or $PC_{61}BM$ in the BHJ structure, thus making it more favorable for exciton dissociation.

Table 5.11: Interfacial Binding Energy E_{inter} of SMi(i=R, 1-7)/$PC_{61}BM$

Molecules	E_{inter} (eV)
SMR	-3,050
SM1	-2,940
SM2	-3,068
SM3	-4,060
SM4	-3,261
SM5	-3,153
SM6	-3,216
SM7	-3,133

The creation of the D/A blend is crucial in determining the charge transfer between the donor and acceptor moieties. The review of the literature stresses that for the transfer of charge at the interface to be efficient, there needs to be planarity, with the HOMO on the

donor moiety and the LUMO on the acceptor moiety [84].The positioning of both molecules is essential to analyze the charge transfer. The acceptor molecule is oriented towards the donor (see Figure 5.11), enabling maximum charge transfer. In this blend, the HOMO is located on the SMi (i=R, 1-7) molecules and the LUMO is located on $PC_{61}BM$ (Figure 5.11). The existence of HOMO and LUMO in the blend indicates a significant charge transfer within the blend. The HOMO and LUMO densities also indicate the donating and accepting characteristics of the molecules in the blend. Based on this analysis, the developed molecules are suitable candidates for high-performance OSCs.



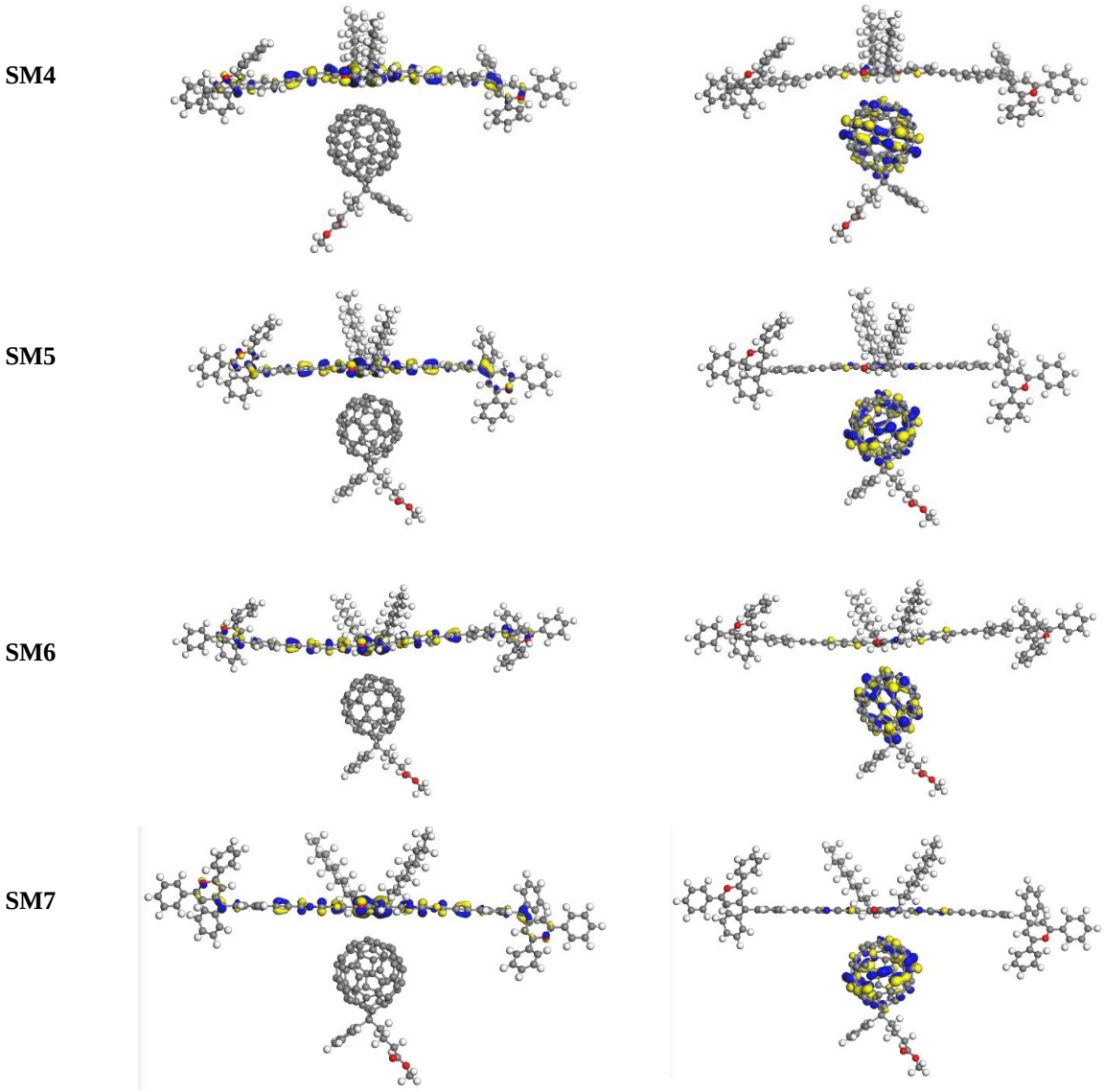


Figure 5.11: The donor/acceptor interface FMOs of SMi(i=R, 1-7)/$PC_{61}BM$.

4. Conclusion

In summary, based on a reference molecule (SMR), seven small molecules SMi (i=1-7) with a D-π-A-π-D structure for solar cell applications were designed. This involved modifying, on the one hand, the D donor (Carbazole) in the SMi (i=R, 1-3) molecules with Pyranylidene, and on the other hand, the π bridge (thiophene) with different molecular units. A quantum study of geometric, optoelectronic, and photovoltaic properties was conducted using DFT and TD-DFT. The substitution of Carbazole with Pyranylidene decreased the bandgap energy and increased the maximum absorption wavelength and charge carrier mobility, but it decreased the V_{OC} value. On the other hand, the substitution of thiophene with thiazole (SM1, SM5), thieno[2,3 -b] thiophene (SM2, SM6), and thiazolothiazole (SM3, SM7) improved the optoelectronic properties (E_{gap}, E_{HOMO}, λ_{max}, V_{OC}) of these small

molecules compared to SMR and SM4. DOS, MEP, and TDM maps demonstrated excellent electron delocalization, enabling efficient charge transfer for all designed molecules. Additionally, SM3 exhibited superior performance compared to the other small molecules, characterized by a reduced bandgap (E_{gap} = 1.935 eV) and a higher open-circuit voltage (V_{OC} = 1.227 V). In general, all studied small molecules are promising candidates for use as donors in BHJ solar cells.

References

[1] J. Feng, H. Wang, N. Rujisamphan, and Y. Li, Front. Chem. 8, 1 (2020).

[2] J. Guo, D. O. Balakirev, C. Gu, S. M. Peregudova, S. A. Ponomarenko, Z. Liu, Y. N. Luponosov, J. Min, and A. Lei, Dye. Pigment. 175, 108078 (2020).

[3] A. Aboulouard, A. G. Gürek, and M. El Idrissi, Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff. 43, 2583 (2021).

[4] D. Madrid-Úsuga, A. G. Mora-León, A. M. Cabrera-Espinoza, B. Insuasty, and A. Ortiz, Comput. Theor. Chem. 1197, (2021).

[5] H. Q. Xia, C. P. Kong, J. Wang, F. Q. Bai, and H. X. Zhang, RSC Adv. 4, 50338 (2014).

[6] M. I. Abdullah, M. R. S. A. Janjua, M. F. Nazar, and A. Mahmood, Bull. Chem. Soc. Jpn. 86, 1272 (2013).

[7] A. Mahmood, M. I. Abdullah, and M. F. Nazar, Bull. Korean Chem. Soc. 35, 1391 (2014).

[8] A. U. Hassan, S. H. Sumrra, G. Mustafa, M. F. Nazar, and M. N. Zafar, J. Mol. Model. 29, 4 (2022).

[9] A. U. Hassan, S. H. Sumrra, M. F. Nazar, and C. Güleryüz, J. Fluoresc. 33, 239 (2023).

[10] A. U. Hassan, S. H. Sumrra, M. Zubair, G. Mustafa, M. F. Nazar, and M. N. Zafar, Struct. Chem. 34, 1043 (2023).

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

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

[13] M. Sui, S. Li, Q. Pan, G. Sun, and Y. Geng, J. Mol. Model. 23, (2017).

[14] M. El-Dairi and R. J. House, Handb. Pediatr. Retin. OCT Eye-Brain Connect. 285 (2020).

[15] C. Liu, C. Yi, K. Wang, Y. Yang, R. S. Bhatta, M. Tsige, S. Xiao, and X. Gong, ACS Appl. Mater. Interfaces 7, 4928 (2015).

[16] R. Po and J. Roncali, J. Mater. Chem. C 4, 3677 (2016).

[17] G. Long, X. Wan, P. Yun, J. Zhou, Y. Liu, M. Li, M. Zhang, and Y. Chen, Chinese J. Chem. 31, 1391 (2013).

[18] A. Mishra and P. Bäuerle, Angew. Chemie - Int. Ed. 51, 2020 (2012).

[19] H. Zhang, Z. Iqbal, Z. E. Chen, and Y. Hong, Dye. Pigment. 162, 89 (2019).

[20] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, S. ElKhattabi, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, and M. Mcharfi, Mol. Phys. 118, (2020).

[21] Y. N. Luponosov, J. Min, A. N. Solodukhin, S. N. Chvalun, T. Ameri, C. J. Brabec, and S. A. Ponomarenko, Org. Photovoltaics XVI 9567, 95670W (2015).

[22] W. Li, J. Wang, J. Chen, F. Q. Bai, and H. X. Zhang, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 118, 1144 (2014).

[23] M. Serhan, M. Sprowls, D. Jackemeyer, M. Long, I. D. Perez, W. Maret, N. Tao, and E. Forzani, AIChE Annu. Meet. Conf. Proc. 2019-Novem, 2012 (2019).

[24] Y. Patil, R. Misra, A. Sharma, and G. D. Sharma, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 16950 (2016).

[25] H. Yi, R. G. Johnson, A. Iraqi, D. Mohamad, R. Royce, and D. G. Lidzey, Macromol. Rapid Commun. 29, 1804 (2008).

[26] Y. Patila, R. Misraa, F. C. Chenb, and G. D. Sharma, Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 22999 (2016).

[27] A. B. Marco, M. De Baroja, S. Franco, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, A. Revuelto, and R. Andreu, Chem. Asian J 10, 188 (2015).

[28] P. Solanke, S. Achelle, N. Cabon, O. Pytela, B. Caro, F. R. Guen, J. Podlesný, M. Klikar, and F. Bureš, Dye. Pigment. (2016).
[29] S. Gauthier, N. Vologdin, S. Achelle, A. Barsella, B. Caro, and F. oise R. Guen, Tetrahedron 69, 8392 (2013).
[30] S. Gauthier, F. Robin-Le Guen, L. Wojcik, N. Le Poul, A. Planchat, Y. Pellegrin, P. G. Level, N. Szuwarski, M. Boujtita, D. Jacquemin, and F. Odobel, Dye. Pigment. 171, 107747 (2019).
[31] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J.A.Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H.Nakatsuj, J. A. Pople, R. Dennington, T. Keith, J. Millam, and All, Gaussian Inc , Wallingford CT (2009).
[32] Axel D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372 (1993).
[33] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
[34] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785 (1988).
[35] A. Mahmood, S. U. Khan, U. A. Rana, M. R. S. A. Janjua, M. H. Tahir, M. F. Nazar, and Y. Song, J. Phys. Org. Chem. 28, 418 (2015).
[36] M. F. Nazar, A. Badshah, A. Mahmood, M. N. Zafar, M. R. S. A. Janjua, M. A. Raza, and R. Hussain, J. Phys. Org. Chem. 29, 152 (2016).
[37] A. Badshah, M. F. Nazar, A. Mahmood, W. Ahmed, M. I. Abdullah, M. N. Zafar, and U. A. Rana, J. Mol. Struct. 1071, 103 (2014).
[38] N. Alwadai, Z. M. Elqahtani, S. U.-D. Khan, A. M. S. Pembere, A. Badshah, M. M. Yasir, and M. F. Nazar, J. Phys. Org. Chem. (2022).
[39] J. MR, M. A, N. MF, Y. Z, and P. S., Acta Chim Slov 61, 382 (2014).
[40] Y. Bouzineb, A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, and M. Bouachrine, J. Mol. Model. 29, 1 (2023).
[41] N. M. O'BOYLE, A. L. TENDERHOLT, and K. M. LANGNER, J. Comput. Chem. 29, 839 (2007).
[42] C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys. 110, 6158 (1999).
[43] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 110, 5029 (1999).
[44] J. Tomasia, B. Mennuccia, and E. Cancèsb, J. Mol. Struct. 464, 211 (1999).
[45] A. Slimi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, and M. Bouachrine, J. Electron. Mater. (2019) .
[46] A. Azazi, A. Mabrouk, M. Chemek, D. Kreher, and K. Alimi, Synth. Met. 198, 314 (2014).
[47] T. Lu and F. Chen, J. Comput. Chem. 33, 580 (2012).
[48] B. Delley, J. Chem. Phys. 92, 508 (1990).
[49] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
[50] N. A. Benedek, I. K. Snook, K. Latham, and I. Yarovsky, J. Chem. Phys. 122, 144102 (2014).
[51] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13 244 (1992).
[52] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 393, 51 (2004).
[53] H. Etabti, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, and M. Mcharfi, Comput. Theor. Chem. 1208, 113580 (2022).
[54] A. Rasool, S. Zahid, M. Ans, S. Muhammad, K. Ayub, and J. Iqbal, ACS Omega 7, 844 (2022).
[55] A. S. Rad and K. Ayub, Mater. Res. Bull. 97, 399 (2018).
[56] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, and P. K. Chattaraj, J. Phys. Chem. A 111, 1358 (2007).
[57] A. Musawwir, A. Farhat, R. A. Khera, A. R. Ayub, and J. Iqbal, Comput. Theor. Chem. 1201, 113271 (2021).
[58] R. El Mouhi, A. Slimi, A. Fitri, A. T. Benjelloun, S. ElKhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, and M. Kurban, Phys. B Condens. Matter 636, 413850 (2022).
[59] S. Ahmed, R. Dutta, and D. J. Kalita, Chem. Phys. Lett. 730, 14 (2019).
[60] S. Ahmed and D. J. Kalita, Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 23586 (2020).
[61] S. Zahid, A. Rasool, M. Ans, M. Yaseen, and J. Iqbal, Energy Fuels 35, 15018 (2021).
[62] Y. Wen, W. Wu, Y. Li, W. Zhang, Z. Zeng, L. Wang, and Z. Jinglai, J. Power Sources 326, 193 (2016).
[63] S. Revoju, S. Biswas, B. Eliasson, and G. D. Sharma, Org. Electron. S1566, 30602 (2018).

[64] H. Ashassi-Sorkhabi, P. Salehi-Abar, and A. Kazempour, Sol. Energy 180, 146 (2019).
[65] D. Luo and R. Jin, Mol. Phys. (2018).
[66] H. Jeong, R. K. Chitumalla, D. W. Kim, S. V. Prabhakar, Vattikuti, S. Thogiti, R. Cheruku, J. H. Kim, J. Jang, G. Koyyada, and J. H. Jung, Chem. Phys. Lett. 30947 (n.d.).
[67] U. Azeem, R. A. Khera, A. Naveed, M. Imran, M. A. Assiri, M. Khalid, and J. Iqbal, ACS Omega 6, 28923 (2021).
[68] P. Siders and R. A. Marcus, J. Am. Chem. Soc. 103, 748 (1981).
[69] R. A. MARCUS, Annu. Rev. Phys. Chem. 15, 155 (1964).
[70] S. Shoaee, S. Subramaniyan, H. Xin, C. Keiderling, P. S. Tuladhar, F. Jamieson, S. A. Jenekhe, and J. R. Durrant, Adv. Funct. Mater 23, 3286 (2013).
[71] Y. Bouzineb, A. Slimi, M. Raftani, A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, and M. Bouachrine, J. Mol. Model. 26, 1 (2020).
[72] E. U. Condon, Phys. Rev. 32, 858 (1926).
[73] E. Ullah Rashid, J. Iqbal, R. Farhat Mehmood, Y. A. El-Badry, S. Javaid Akram, and R. Ahmad Khera, Comput. Theor. Chem. 1211, 113669 (2022).
[74] L. Zhang, W. Shen, R. He, X. Liu, X. Tang, Y. Yang, and M. Li, Org. Electron. 32, 134 (2016).
[75] M. R. S. A. Janjua, Muhammad Usman Khan, K. Muhammad, N. Ullah, R. Kalgaonkar, K. Alnoaimi, N. Baqader, and S. Jamil, J. Clust. Sci. (2020).
[76] A. Ostovan, Z. Mahdavifar, and M. Bamdad, Polymer (Guildf). 126, 162 (2017).
[77] R. Sikandar, A. Farhat, R. A. Khera, S. Jabeen, A. R. Ayub, P. Langer, and J. Iqbal, J. Mol. Graph. Model. 106, (2021).
[78] R. A. Shehzad, J. Iqbal, M. U. Khan, R. Hussain, H. M. A. Javed, A. ur Rehman, M. U. Alvi, and M. Khalid, Comput. Theor. Chem. 1181, 112833 (2020).
[79] H. Kang, G. Kim, J. Kim, S. Kwon, H. Kim, and K. Lee, Adv. Mater. (2016).
[80] J. L. Bredas, Mater. Horizons 1, 17 (2014).
[81] T. Jiang, J. Yang, Y. Tao, C. Fan, L. Xue, Z. Zhang, H. Li, Y. Li, and W. Huang, Polym. Chem. 7, 926 (2016).
[82] J. Li, Z. Liang, X. Li, H. Li, Y. Wang, J. Qin, J. Tong, L. Yan, X. Bao, and Y. Xia, ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 8475 (2020).
[83] K. X. Liu, J. Yang, Y. Bai, and Q. S. Li, J. Phys. Chem. A 127, 8985 (2023).
[84] C. F. N. Marchiori and M. Koehler, Synth. Met. 160, 643 (2010).

Conclusion Générale

Le théme abordé dans cette thèse concerne la modélisation quantique des caractéristiques structurales, optiques et photovoltaïques de matériaux organiques π-conjugués innovants à base de pyranylidène destinés aux cellules solaires organiques de type DSSC et BHJ. Cette recherche a été menée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la DFT dépendante du temps (TD-DFT).

Les molécules conçues ont été construites en adoptant des structures de type D-π-A, D-A'-A et D-π-A-π-D. Le potentiel de ces structures en tant que matériaux donneurs dans une cellule photovoltaïque organique a également été étudié.

L'étude des matériaux organiques π-conjugués et de leurs interactions avec la surface de l'oxyde métallique ou avec l'électrolyte pour les DSSC, et avec l'accepteur ($PC_{61}BM$) pour les cellules BHJ nécessite un traitement quantique spécial en raison de l'implication d'hétéroatomes (S, N, O, ...) ou d'atomes lourds (I, Ti, ...) qui manifestent d'importants effets de corrélation. Le choix de la fonction d'onde et de l'hamiltonien électronique est donc important pour obtenir des résultats fiables. Grâce aux méthodes DFT/B3LYP et TD-DFT/CAM-B3LYP et TD-DFT/PBE0 utilisant des bases suffisamment étendues et polarisées et des pseudopotentiels de qualité raisonnable, nous avons pu atteindre cette fiabilité.

Dans le premier travail, dix colorants ont été étudiés pour déterminer l'étendue de leur capacité de collecte de la lumière, où nous avons remplacé le donneur utilisé dans les colorants D1-D5 par un autre donneur, qui est le 2,6-diphényl-4H-pyranylidène, où des calculs théoriques ont été effectués en plus des comparaisons entre les différents colorants pour discuter l'influence du donneur sur les propriétés optoélectroniques et aussi l'effet de l'introduction de substituants (méthyle, éthyle, tert-butyle et méthoxy) au donneur avant et après l'adsorption au cluster $(TiO_2)_8$. Grâce aux résultats obtenus, nous avons constaté que le 1,3,4 oxadiazole joue un rôle important dans la planéité des colorants isolés, les résultats ont également montré que le donneur 2,6-diphényl-4H-pyranylidène a provoqué une réduction de la bande interdite E_{gap} et un déplacement bathochromique avoisinant 50 nm et l'introduction de substituants (alkyle et méthoxy) au donneur a conduit à une légère amélioration des propriétés optiques et électroniques de ces colorants isolés. Ce qui indique que la modification que nous avons apportée à la structure de D1 a été bénéfique pour améliorer la capacité d'absorption de la lumière. Enfin, les résultats théoriques révèlent que les colorants étudiés pourraient être utilisés comme sensibilisateurs potentiels pour les applications DSSC.

Dans le second travail, nous avons mené une étude théorique DFT et TD-DFT de huit colorants constitués principalement de pyranylidène en tant que donneur d'électrons puissant dans les DSSC. La méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p) a été utilisée pour calculer les propriétés géométriques, électroniques et photovoltaïques, tandis que la méthode TD-DFT a été employée pour calculer les propriétés optiques. Les résultats ont montré que tous les colorants étudiés présentent une géométrie quasi-planaire. En outre, la modification du thiophène par les accepteurs auxiliaires a conduit à une diminution significative de l'E_{gap} (de 2.118 à 1.403 eV), ce qui a augmenté la valeur de λ_{max} (de 474.78 à 734.98 nm), de sorte que les colorants conçus ont montré un décalage vers le rouge par rapport au colorant de référence D1. En outre, nous avons réalisé une étude théorique des composés colorant@$(TiO_2)_8$ à l'aide de la méthode DFT, où les structures optimisées et les paramètres électroniques ont été calculés. Les résultats ont montré que les molécules étudiées se caractérisent par une adsorption forte et stable à la surface du semi-conducteur TiO_2. Des spectres d'absorption ont également été calculés pour tous les composés étudiés, d'où il ressort que le λ_{max} de tous ces composés se trouve plus grand par rapport aux colorants isolés. Finalement, nous concluons que les colorants étudiés peuvent être considérés comme des sensibilisateurs prometteurs pour une utilisation dans les DSSC.

Enfin, dans le troisième travail, sur la base d'une molécule de référence (SMR) utilisée comme donneur d'électrons dans les cellules solaires à hétérojonction bulk (BHJ), sept petites molécules SMi (i=1-7) avec une architecture D-π-A-π-D ont été conçues en changeant d'une part le donneur D (Carbazole) dans la molécule de référence par un autre donneur (Pyranylidène), d'autre part, le pont π (thiophène) par d'autres ponts de natures différentes. Une étude computationnelle des propriétés géométriques, électroniques et photovoltaïques a été réalisée à l'aide de DFT/B3LYP/6-31G (d, p), ainsi qu'à l'aide de TD-DFT/PBE0/6-31G (d, p) pour prédire les spectres d'absorption. Nous avons conclu que le remplacement du carbazole par le pyranylidène diminue l'énergie de gap et augmente la valeur de λ_{max} et augmente également la mobilité des porteurs de charge (SMi(i=4-7)), mais ce changement augmente également le niveau de l'orbital HOMO des molécules étudiés et diminue donc la valeur du V_{OC}. D'autre part, le remplacement du thiophène par le thiazole (SM1, SM5), le thiéno[2,3 -b] thiophène (SM2, SM6) et le thiazolothiazole (SM3, SM7) améliore les propriétés optoélectroniques (E_{gap}, E_{HOMO}, λ_{max}, V_{OC} ...) de ces petites molécules par rapport à la molécule de référence SMR (SM4). Les cartes DOS, MEP et TDM de chaque particule ont montré une excellente délocalisation des électrons, permettant un bon transfert de charge dans

toutes les molécules organiques conçues. Les molécules SMi (i=4-7) ont montré également de très faibles valeurs d'énergie de réorganisation des porteurs de charge, c'est-à-dire une très grande mobilité des porteurs de charge. En général, toutes les petites molécules étudiées dans ce travail sont considérées comme des électrons donneurs prometteurs dans les cellules solaires BHJ.

À la lumière des résultats précités, il est possible de formuler les conclusions suivantes relatives à l'approche théorique :

- La méthode utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP présente un double avantage : d'une part, elle prend en compte les effets de corrélation électronique, et d'autre part, elle se révèle efficace pour le traitement des systèmes de taille moyenne.
- La B3LYP possède la capacité de décrire la structure électronique de l'état fondamental des molécules et de déduire les propriétés électroniques telles que l'HOMO, la LUMO et le gap.
- La méthode TD-DFT est un outil théorique puissant pour prédire les propriétés optiques des molécules organiques utilisées dans les cellules solaires avec une grande précision.

En perspective, nous envisageons d'identifier les molécules les plus prometteuses conçues lors de ces travaux de thèse afin de les utiliser comme matériaux de transport de trous dans les cellules solaires à pérovskite.