جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDALLAH DE FES
كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MEHRAZ FES

N° d'Ordre : **49 /2021**

Formation Doctorale : Ressources Naturelles, Environnement et Développement Durable

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie-physique Appliquée

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

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

HACHI Mohamed

Nouveaux composés organiques π-conjugués à base de Thiéno[2,3-b]indole destinés aux dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques.

Soutenue le 04 /12 / 2021 devant le jury composé de :

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

Année universitaire : 2020-2021

Dédicace

A mes très chers parents

J'aimerais bien exprimer mon immense amour et ma profonde gratitude que

Je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessés de consentir pour moi.

A mes très chers frères et mes belles sœurs

Veuillez trouver en ce travail, ma profonde admiration et mon sincère amour.

A tous les membres de ma famille

Pour votre amour et soutien. Que Dieu vous garde toujours à mes côtés.

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

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

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

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

Je suis tout particulièrement sensible à l'honneur que m'ont fait les professeurs: **Mohammed BOUACHRINE**, Professeur à l'Ecole Supérieure de Technologie, Khénifra, **Hamid MAGHAT**, Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès, et **Mohammed BENZAKOUR**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Mes remerciements vont également adressés à Monsieur **Mouhcine SFAIRA**, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, et à Madame **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, mes frères et mes sœurs pour l'intérêt qu'ils ont toujours eu pour mes travaux.

Mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues du Laboratoire LIMAS et je remercie tout particulièrement mes collègues thésards.

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

Table des matières

Production Scientifique i
Résumé iv
Abstract v
Liste des Figures vii
Liste des Tableaux ix
Introduction Générale 1
Chapitre I : Généralités et synthèse bibliographique sur les cellules photovoltaïques 5
I. Introduction 6
II. Généralités et notions de base sur le photovoltaïque 7
II.1. Le rayonnement solaire 7
II.2. Absorption de la lumière 8
II.3. Effet photovoltaïque 9
III. Principaux types de cellules photovoltaïques 10
III.1. Cellules photovoltaïques inorganiques 10
III.2. Cellules photovoltaïques organiques 13
III.3. Cellules photovoltaïques hybrides 16
IV. Paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque 19
IV.1. Tension en circuit ouvert (V_{oc}) 19
IV.2. Densité de courant de court-circuit (J_{sc}) 19
IV.3. Facteur de forme (FF) 20
IV.4. Rendement photovoltaïque (η) 20
Références 21
Chapitre II : Outils de calculs DFTet TD-DFT 24
I. Introduction 25
II. Equations et principes fondamentaux 25
II.1. Équation de Schrödinger 25
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer 26
II.3. Approximation de Hartree-Fock 29
III. Méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 30

III.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn 31
III.2. Méthode de Kohn et Sham 32
III.3. Méthodes de la densité locale (LDA) 34
III.4. Méthode du gradient généralisé (GGA) 35

IV. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) 37

V. Les Bases d'orbitales atomiques 39

V.1. Bases minimales 40
V.2. Bases étendues 40
V.3. Bases contractées 41

VI. Description du solvant 42

VII. Conclusion 43

Références 44

Chapitre III : Etudes DFT et TD-DFT des colorants organiques à base de Thiéno[2,3-b]indole destinés aux cellules solaires sensibilisées par des colorants (DSSCs) 46

I. Introduction 47

II. Méthodologie de travail 49

II.1. Contexte théorique 49
II.2. Méthodes de calcul 51

III. Résultats et discussion 51

III.1. Effet de la fonctionnelle 51
III.2. Structures géométriques des molécules conçus de type D-π-A 52
III.3. Orbitales moléculaires frontière et niveaux d'énergie 55
III.4. Les propriétés d'absorption 58
III.5. Propriétés d'emission 60
III.6. Propriétés photovoltaïques 62

IV. Conclusion 64

Références 65

Chapitre IV : Conception théorique et caractérisation des colorants organiques à base de D-A_1-A avec différents fragments accepteurs (A_1) appliqués dans les dispositifs DSSC **67**

I. Introduction **68**

II. Méthodologie **69**

II.1. Contexte théorique 69
II.2. Méthode de calcul 71

III. Résultats et discussion **71**

III.1. Évaluation de la méthodologie de calcul 71
III.2. Structures optimisées des colorants à l'état isolé 72
III.3. Propriétés électroniques et orbitales moléculaires de frontières (FMO) 74
III.4. Analyse NBO des orbitales des liaisons naturelles et densité d'état projetée (PDOS) 76
III.5. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) 78
III.6. Paramètres influençant les performances photovoltaïques du DSSC 79
III.7. Propriétés optiques des colorants à l'état isolé 81

IV. Conclusion **83**

Références **84**

Chapitre V : Etude théorique de l'influence du changement des auxiliaires accepteurs sur les propriétés optoélectroniques et photovoltaiques des colorants adsorbés sur le TiO_2. **86**

I. Introduction **87**

II. Méthodologie du travail **88**

III. Résultats et discussion **89**

III.1. Adsorption sur la surface de TiO_2 89
III.2. Propriétés géométriques 91
III.3. Propriétés électroniques et orbitales moléculaires frontières (OMFs) 92
III.4. Propriétés photovoltaïques 94
III.5. Propriétés optiques 97
III.6. Analyse NBO 98

IV. Conclusion **101**

Références **102**

Conclusion Générale et perspective **104**

Annexe 109

Annexe1: Etude théorique de nouvelles molécules organiques de structure D-π-A-π-D à base de Thiéno[2,3-b]indole pour des applications en BHJ 108

I. Introduction 109

II. Méthodes de calcul 110

III. Résultats et discussion 111

III.1. Le choix de la méthode 111
III.2. Géométries à l'état fondamental 113
III.3. Analyse NBO 114
III.4. Propriétés électroniques et paramètres physico-chimiques 115
III.5. Analyse des Orbitales Moléculaires Frontières (OMFs) et de Densité d'état (DOS 118
III.6. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM) 120
III.7. Spectres d'absorption UV-Visible 121
III.8. Rendement photovoltaïque des composés BHJ par le modèle de Scharber 122
III.9. Propriétés photovoltaïques des molécules étudiées 123

IV. Conclusion 127

Références 128

Annexe 2 133

Publications 133

Production Scientifique

Publications Internationales:

1- **Mohamed Hachi,** Souad Elkhattabi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohamed Hamidi, Mohammed Bouachrine, DFT and TD-DFT studies of the π-bridge influence on the photovoltaic properties of dyes based on thieno[2,3-b]indole, J. Mater. Environ. Sci., 9 (2018) 1200-1211.

2- **Mohamed Hachi,** Ahmed Slimi, Asmae Fitri, Souad ElKhattabi, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, New small organic molecules based on thieno [2,3-b] indole for efficient bulk heterojunction organic solar cells: a computational study, Mol. Phys., 118 (2019) 1–14.

3- **Mohamed Hachi,** Ahmed Slimi, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Khenfouch, Izeddine Zorkani, Mohammed Bouachrine, Theoretical design and characterization of D-A_1-A based organic dyes for efficient DSSC by altering promising Acceptor (A_1) moiety, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry, 407 (2021) 113048.

4- **Mohamed Hachi,** Ahmed Slimi, Adil Touimi Benjelloun, Asmae Fitri, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, The influence of the structural variations in the π-bridge of D-π-A organic dyes on the efficiency of dye-sensitized solar cells, 2020 5th International Conference on Renewable Energies for Developing Countries (REDEC), (2020) 1-6.

5- **Mohamed Hachi,** Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Asmae Fitri, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Novel D-π-A organic dyes based on thieno[2,3-b]indole for efficient dye-sensitized solar cells: DFT and TD-DFT study, Journal of Applied Science and Environmental Studies, J. Appl. Sci. Envir. Stud. 2(1) (2019) 30-36.

6- Souad El Khattabi, **Mohamed Hachi,** Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Hamidi , Mohammed Bouachrine, Theoretical study of the influence of the structure modification of organic dyes based on N,N-alkylamine on their efficiencies as DSSC sensitizers, Journal of Molecular Modeling, 25 (1) (2019).

7- Ahmed Slimi, **Mohamed Hachi,** Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Mohammed Khenfouch, Izeddine Zorkani, Mohammed Bouachrine, Effects of electron acceptor groups on triphenylamine-based dyes for dye-sensitized solar cells: theoretical investigation, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry 398 (2020) 112572.

8- Mohammed Souilah, **Mohamed Hachi,** Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Souad Elkhattabi, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Hsaine Zgou, Coumarin-based D–π–A dyes for efficient DSSCs: DFT and TD-DFT study of the π-spacers influence on photovoltaic properties, Research on Chemical Intermediates 47 (2021) 875–893.

9- Ahmed Slimi, **Mohamed Hachi,** Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun, Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharf, DFT and TD-DFT study of novel triphenylamine based organic dyes for dye-sensitized solar cells, 2020 5th International Conference on Renewable Energies for Developing Countries (REDEC). (2020) 1-6.

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

11- Hanane Etabti, Asmae Fitri, Adil Touimi Benjelloun**, Mohamed Hachi,** Mohammed Benzakour, Mohammed Mcharfi, Benzocarbazole-based D–Di–π–A dyes for DSSCs: DFT/TD-DFT study of influence of auxiliary donors on the performance of free dye and dye–TiO2 interface, Research on Chemical Intermediates, (2021). https://doi.org/10.1007/s11164-021-04531-6.

Communications Orales:

1- M.Hachi, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, S. El khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, Modélisation de nouveaux matériaux organiques à base de thieno [2,3-b] indole pour des applications en optoélectronique et en photovoltaïque, 3ème Colloque International sur la Modélisation et Analyse en Mécanique Energétique, CIMAME'2016, 28-29 Avril 2016, FPT, Taza.

2- M.Hachi, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, S. El khattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, Propriétés physicochimiques de molécules organiques π-conjuguées à base de thieno[2,3-b]indole utilisées dans les cellules sensibilisées à colorant de type DSSC, Colloque International desJeunes Chercheur, CIJC2017, 18 -19 Décembre 2017, Tétouan.

3- M. Hachi, S. Elkhattabi, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Bouachrine, DFT and TD-DFT study of organic materials based on thieno [2, 3-b] indole for applications in Dye-sensitized solar cells, Journée de recherche inter-laboratoires, 13 mai 2017, ENSA-Fès.

4- M. Hachi, S. Elkhattabi, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, Etude théorique de l'influence du bridge sur les propriétés optoélectroniques de nouveaux matériaux à base d'idole pour l'application dans les cellules solaires sensibilisées à colorant (DSSCs), 2ème Rencontre Nationale des Jeunes Chercheurs en Sciences de l'Ingénieur, 6ème édition de la Journée des Doctorants du LSSC, Mardi 20 2016, FST, Fès.

5- M. Hachi, A. T. Benjelloun, S. Elkhattab, M. Benzakour, M. Mcharfi, DFT and TD-DFT study of the influence of the structure modification of organic dyes dased on thienoindole for Dyes, International meeting on advanced technologies in energy and electrical engineering, 22-23 Novembre 2018 à Fes.

6- M. Hachi, A. T. Benjelloun, S. Elkhattab, M. Benzakour, M. Mcharfi, Novel D-π-A organic molecules based on thienoindole for organic photovoltaic cells, international congress on energy end environment, 28-29 Mars 2018, EST-Fès.

7- **M.Hachi,** S. Elkhattabi, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, Etude théorique de nouveaux matériaux moléculaires à base de l'indole pour applications en photovoltaique, La 5ème Edition du Colloque International V3D-2018, 11-12 Mai, FSDM– Fès.

8- M.Hachi, A. Fitri, S. ElKhattabi, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, design of novel d-π-a organic molecules based on thienoindole for dye-sensitized solar cells, 5ème Colloque International : Énergie & Ville du Futur, 25-26 Octobre, 2018, FSDM-Fès.

Communications Affichées:

1. **M. Hachi,** S. Elkhattabi, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, Etude DFT et TD-DFT des nouveaux matériaux à base thieno[2,3-b]indole pour applications en optoélectronique, Développement Durable, Énergie renouvelable et Rôle de l'Université, Le 14-10-2016 à Fès

2. **M. Hachi,** S. Elkhattabi, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, Etude DFT et TD-DFT des propriétés optoélectroniques des molécules A-conjuguées à base thieno[2,3-b]indole utilisées dans les cellules solaires sensibilisées à colorant de type DSSC, The International Conference on Theoretical Chemistry and Modeling (ICTCM2017), Mars 15-17-2017 à kenitra.

3. **M. Hachi,** S. Elkhattabi, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, THEORETICAL INVESTIGATION OF NEW ORGANIC MATERIALS BASED ON INDOLE FOR DSSCs, TRANSMEDITERRANEAN COLLOQUIUM ON HETEROCYCLIC CHEMISTRY, (TRAMECH IX 2017) 22-25 November 2017, Fez, Morocco.

4. **M.Hachi,** S. Elkhattabi, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, Nouveaux matériaux moléculaires à base de l'indole pour applications en optoelectronique, La 5ème Edition du Colloque International V3D-2018, 11-12 Mai, FSDM– Fès.

5. **M.Hachi,** S. Elkhattabi, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, investigation théoriques des nouveaux matériaux à base de thiéno[2,3-b]indole pour applications en cellules solaires respectueuses de l'environnement, La quatrième édition du symposium international sur les biotechnologies, 13-14 Février 2018 à la faculté de médecine et de pharmacie, Fès.

Résumé

Depuis les premiers travaux pionniers de Grätzel, en 1991, les cellules solaires sensibilisées par les colorants (DSSC) ont suscité de nombreuses recherches qui ont montré qu'elles présentent d'énormes perspectives et sont une technologie photovoltaïque économiquement viable. Élaborées au moyen des méthodes peu coûteuses, composées de matériaux hybrides organique-inorganique respectueux de l'environnement et jouissant d'une grande flexibilité, ces cellules affichent une efficacité de conversion très modeste atteignant 14,5%.

Cette thèse s'inscrit dans le contexte global d'améliorations des performances des cellules DSSC via la conception de nouveaux colorants à base de Thiéno[2,3-b]indole. L'approche adoptée est une approche théorique basée sur les méthodes de la chimie quantique DFT et sa variante dépendante du temps TD-DFT.

L'étude des propriétés géométrique, électroniques, optiques et photovoltaïques des différentes molécules conçues par substitution et/ou par greffage au niveau des structures, D-π-A/D-A_1-A, des molécules de références à base de Thiéno[2,3-b]indole a mis en exergue une nette amélioration des performances des colorants de base synthétisés expérimentalement.

Au-delà de la détermination des propriétés optiques et électrochimiques des colorants isolés, nous avons modélisé le mécanisme d'adsorption sur la surface de semi-conducteur TiO_2. Les résultats ont monté que ces composés à base de Thiéno[2,3-b]indole peuvent être utilisés comme des sensibilisateurs prometteurs pour des applications dans les cellules photovoltaïque de type DSSC. Les évaluations expérimentales demeurent un objet de recherche complémentaire pour pouvoir valider ces prédictions théoriques.

Mots clés : Dérivés de thiénoindole; DSSC; DFT; TD-DFT; propriétés photovoltaïque; Colorants organiques.

Abstract

Since the first pioneering work by Grätzel in 1991, dye-sensitized solar cells (DSSCs) have been the subject of extensive research, which has shown that they have enormous potential as an economically viable photovoltaic technology. Developed using low-cost methods, composed of environmentally friendly organic-inorganic hybrid materials and with high flexibility, these cells show a very modest conversion efficiency of up to 14.5%.

This thesis is part of the global context of improving the performance of DSSCs through the design of new dyes based on thieno[2,3-b]indole. The approach adopted is a theoretical one based on DFT quantum chemical methods and its time dependent variant TD-DFT.

The study of the geometrical, electronic, optical and photovoltaic properties of the different molecules designed by substitution and/or grafting at the level of the structures, D-π-A/D-A1-A, of the reference molecules based on Thieno[2,3-b]indole highlighted a clear improvement of the performances of the experimentally synthesized basic dyes.

Beyond the determination of the optical and electrochemical properties of the isolated dyes, we modeled the adsorption mechanism on the TiO_2 semiconductor surface. The results showed that these thieno[2,3-b]indole based compounds can be used as promising sensitizers for applications in DSSC. Experimental evaluations remain a subject of further research to validate these theoretical predictions.

Keywords: Thieno [2, 3-b]indole derivatives; DSSC; DFT; TD-DFT; photovoltaic properties; organic dyes.

Liste des Figures

Figure I-1 : Les spectres du Soleil, théorique, sur, et sous l'atmosphère.....8
Figure I-2 : Absorption d'un photon par un semi-conducteur.....9
Figure I-3 : Représentation schématique des diagrammes de bandes d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un conducteur. 10
Figure I-4 : Plaque de silicium monocristallin (à gauche), Plaque de silicium polycristallin (au milieu), Plaque de cellule amorphe (à droite). 12
Figure I-5 : Structure d'une cellule de type Schottky. 14
Figure I-6 : Architecture et principe de fonctionnement d'une cellule bicouche.....15
Figure I-7 : Architecture d'un dispositif en réseaux interpénétrés et structures du P3HT et PC61BM. 15
Figure I-8 : Principe de fonctionnement des Cellules Solaires Organiques.....16
Figure I-9 : Principe de fonctionnement d'une cellule à colorant à base de TiO_2.....17
Figure I-10: Maille cubique de pérovskite. 18
Figure I-11: (a) Structure de la pérovskite à base de $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3$. (b) Diagramme du niveau d'énergie de la cellule solaire [29].....18
Figure I-12 : Courbes (J/V) dans l'obscurité et sous illumination et grandeurs caractéristiques des cellules solaires. 19
Figure III-1 : Structures des composés conçus. 49
Figure III-2 : Structures optimisées des composés M1 – M10 calculé au niveau B3LYP/6-31G(d,p). 53
Figure III-3 : Diagramme énergétique des composés étudiés Mi (i=1-10), TiO_2 et électrolyte ($I-$ / $I3-$).....56
Figure III-4 : Répartition de la densité électronique sur HOMO et LUMO des composés étudiés. 57
Figure III-5 : Simulation des spectres d'absorption des colorants étudiés en présence du solvant ($CHCl_3$). 60
Figure III-6 : Simulation du spectre d'émission des composés étudiés calculés au niveau TD-DFT/PBE0/6-31G(d,p). 61
Figure IV-1 : Structure chimique des petites molécules de type D-A_1-A. 69
Figure IV-2 : a) les spectres d'absorption UV-visible du composé (R) obtenus par les différentes fonctionnelles en utilisant l'approche TD-DFT/6-31 G(d,p)/IEF-PCM dans le CH_2Cl_2. **b)** Spectres d'absorption UV-visible de R obtenu expérimentalement dans le CH_2Cl_2.....72
Figure IV-3 : D-A_1-A structure indiquant les angles dièdres et les longueurs de liaison.....73
Figure IV-4 : Géométries optimisées des colorants étudiés obtenus par DFT au niveau B3LYP / 6-31G (d, p).73
Figure IV-5 : Niveaux d'énergie HOMO et LUMO des colorants étudiés et TiO_2 au niveau B3LYP /6-31 G (d, p).....75
Figure IV-6 : Densités électroniques des orbitales moléculaires frontières (OMFs) calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31 G(d, p) de tous les colorants étudiés. 76
Figure IV-7 : Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) calculé et la réactivité pour les composés étudiés. 78

Figure IV-8 : Spectres d'absorption calculés pour les colorants étudiés à l'état isolé.....81
Figure V-1 : Structures moléculaires des molécules étudiées à l'état isolé.....88
Figure V-2 : Structures optimisées des composés étudiés à l'état adsorbé sur $(TiO2)_6$. 89
Figure V-3 : Représentation de la longueur de liaison Ti-O entre les colorants et le $(TiO_2)_6$. 90
Figure V-4 : Diagramme des niveaux énergétiques HOMO, LUMO et gap énergétiques des molécules étudiées, de TiO_2 et de l'électrolyte ($I-/I3-$).....93
Figure V-5 : Orbitales moléculaires frontières simulées des colorants/ $(TiO_2)_6$. 94
Figure V-6 : Spectre d'absorption simulé dans le dichlorométhane(CH_2Cl_2) pour tous les composés étudiés : ..98
Figure V-7 : Géométries optimisées du système colorant/TiO_2–I_2.....100
Figure A1 : Structure chimique de la molécule de référence (R) et des composés donneurs BHJ(1a-4a).. ……...110
Figure A2 : Energies de HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}) et énergie de la bande interdite (Egap) de la molécule R obtenues par la méthode DFT avec des différentes fonctionnelles, comparées à celles obtenues expérimentalement……..111
Figure A3 : Évaluation des fonctionnelles et des bases dans le cadre de la méthode TD-DFT pour la prédiction des longueurs d'onde d'absorption maximale (λmax) du composé de référence (R) dans un solvant implicite (IEF-PCM/$CHCl_3$)……...112
Figure A4 : Géométries optimisées de R et BHJ (1a-4a) étudiés obtenue par la méthode DFT/B3LYP/6-311G(d,p)……113
Schéma A1: D-π-A- π-D structure representing dihedral angles and bond lengths……..114
Figure A5 : Les énergies HOMO, LUMO et de bande interdite (eV) de tous les composés et du PCBM calculées au niveau de B3LYP/6-31G(d,p)……...116
Figure A6 : Schéma des paramètres chimiques des molécules étudiées, calculés au niveau B3LYP/6-31G(d,p) : (a) potentiel chimique, (b) dureté chimique, (c) électronégativité……...117
Figure A7 : Distribution des orbitales frontières pour la molécule de référence (R) et des molécules conçues BHJ(1a-4a) au niveau B3LYP/6-311G (d,p)……...118
Figure A8 : Densité d'états (DOS) autour de HOMO et LUMO pour la molécule de référence (R) et les molécules donneuses (BHJ-1a à BHJ-4a)……119
Figure A9 : potentiel électrostatique moléculaire de tous les composés étudiés……..……120
Figure A10 : Spectres d'absorption UV-Vis simulés pour tous les composés étudiés calculées par TD-DFT au niveau PBE0/6-311G(d,p)……..…...121
Figure A11 : Efficacité théorique sous illumination AM1,5G pour les dispositifs à simple jonction basés sur des composés qui sont constitués d'un donneur avec une bande interdite et un niveau LUMO variables et d'un accepteur avec un niveau LUMO variable…….....……123
Figure A12 : Géométrie optimisée du complexe R:PCBM obtenue en utilisant B3LYP/6-31G(d,p)……..125
Figure A13 : Distribution des orbitales frontières HOMO et LUMO calculé de R:PCBM à B3LYP/6 31G(d,p)……...126
Figure A14 : Diagramme énergétique de la cellule solaire à hétérojonction volumique R:PCBM……126

Liste des Tableaux

Tableau III-1: Les valeurs des énergies EHOMO, ELUMO et Egap du compose M1 calculées au niveau DFT avec différentes fonctionnelles, comparées aux valeurs déterminées expérimentalement. 51

Tableau III-2: Paramètres structuraux, les angles dièdres Φ (◦) et les distances d (Å) des composés étudiés. ...54

Tableau III-3: les valeurs des énergies EHOMO, ELUMO et Egap des composés étudiés calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).....55

Tableau III-4: Effets des fonctionnelles sur l'estimation de l'énergie d'excitation verticale (ΔE), et sur la longueur d'onde d'absorption (λ_{abs}) du composé de référence M1 calculé avec la base 6-31G(d,p).....58

Tableau III-5: Les valeurs λmax, ΔE et OS des composés Mi (i=1-10) déterminées par TD-DFT/PBE0/.....59

Tableau III-6: La longueur d'onde d'émission ($\lambda emis$), force d'oscillator (OS), déplacement de Stokes (SS) et le temps de vie radiative (τ) des composés obtenus au niveau TD-DFT/PBE0/6-31G (d,p). 61

Tableau III-7: Les values des Paramètres électrochimiques estimés pour tous les colorants.....63

Tableau IV-1: Angles dièdres optimisés Φ (°) et longueurs de liaison r (Å) des colorants étudiés calculés au niveau B3LYP/6-31 G (d, p). 74

Tableau IV-2: Valeurs énergétiques de la HOMO, LUMO, E_{gap} et V_{OC} (en eV) des colorants étudiés. 75

Tableau IV-3: Les orbitales de liaison naturelle (NBO) (au) et PDOS pour tous les colorants organiques étudiés. 77

Tableau IV-4: Valeurs calculées de LHE, E_{ex}, ΔG_{inject}, Voc et de l'énergie de réorganisation (Λe et Λh) pour les colorants conçus. 79

Tableau IV-5: Les principaux paramètres du spectre d'absorption des composés étudiés calculés au niveau TD-DFT / PBE0 / 6-31 G (d, p) dans le solvant CH_2Cl_2.....82

Tableau V-1: Longueur de liaison (Ti-O) en (Å), Energie d'adsorption (E_{ads}) en (eV) et moment dipolaire (μ) en (Debye) des composés adsorbés sur $(TiO2)_6$ 91

Tableau V-2: Paramètres géométriques des structures optimisées des colorants adsorbés.....91

Tableau V-3: Niveau énergétique des orbitales moléculaires frontières HOMO, LUMO et énergie du gap (en eV) des molécules adsorbées sur $(TiO_2)_6$.....92

Tableau V-4: Valeurs d'énergie pour LUMO (E_{LUMO}), la force d'oscillation (f), la tension à circuit ouvert estimée (V_{OC}) et l'efficacité de collecter la lumière (LHE). 95

Tableau V-5: Energie libre d'injection électronique ΔG_{inject}, et potentiel d'oxydation des colorants à l'état fondamental E^{dyes} et à l'état excité E^{dye*} en eV calculés pour tous les colorants par la méthode TD-DFT/PBE0/6-31G(d, p). 96

Tableau V-6: longueur d'onde d'absorption (λ_{max}), énergie d'excitation (E_{ex}) et force d'oscillateur (*f*) des composés isolés et adsorbé. 97

Tableau V-7: L'analyse NBO (charge atomique) de l'état fondamental de tous les composés avant et après adsorption sur TiO_2 (en u.a.). 99

Tableau A1 : Angles dièdres et de longueurs de liaison pour les composés étudiés dans leur état fondamental calculés par la méthode DFT au niveau de B3LYP/6-31G(d,p)…….113

Tableau A2 : Analyse de population des orbitales naturelles (NBO) (charge atomique) de tous les composés (en u.a.) calculés au moyen de la DFT avec le niveau B3LYP/6-31G(d,p).115

Tableau A3 : Valeurs énergétiques de HOMO, LUMO, Egap, potentiel chimique (μ), dureté chimique (η) et électronégativité (χ) de tous les composés étudiés……117

Tableau A4 : États de transition, leurs attributions, longueurs d'onde et forces d'oscillation pour les molécules étudiées calculées au niveau de la théorie TD-DFT/PBE0/6-311G(d,p)……..122

Tableau A5 : Les énergies HOMO et LUMO calculées, la tension en circuit ouvert (Voc) et α_i pour les composés BHJ et le complexe R:PCBM par le niveau DFT/B3LYP/3-6-31G(d,p)……...125

Introduction Générale

La consommation énergétique journalière est d'environ 17,4 TW ; 80% de cette énergie est produite à partir de gaz naturel, de combustibles fossiles et de charbon. La pollution de l'air et l'effet de serre qui piège la chaleur sont un produit de la combustion de combustibles fossiles. De plus, les combustibles fossiles sont une source non renouvelable. Il faut des centaines de millions d'années pour que les combustibles fossiles se développent à l'intérieur de la terre, et avec notre taux de consommation quotidien, nous allons manquer de carburant à moins de trouver une source d'énergie alternative. Il existe donc une demande urgente pour trouver une source d'énergie durable qui soit respectueuse de l'environnement, moins chère et renouvelable.

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

Parmi ces énergies renouvelables figure par excellence le photovoltaïque, qui tient une place majeure et connait un développement extrêmement rapide à l'échelle mondiale. A ce jour, les cellules à base de silicium cristallin dominent le marché. Cependant, le coût de production reste élevé à cause des techniques de fabrication et à cause de l'importante énergie consommée au cours de la production. Dans ce sens, Les cellules photovoltaïques organiques, en particulier les cellules solaires sensibiliser par des colorants (DSSC), se présentent comme des dispositifs alternatifs efficaces offrant des perspectives attrayantes plus faciles et moins chères à produire.

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

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

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

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire d'Ingénierie, Modélisation et Analyse des Systèmes (LIMAS) de la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz (FSDM), Université Sidi Mohamed Ben Abdallah (USMBA), Fès. Cette thèse porte principalement sur l'étude théorique de nouvelles molécules organiques à base de Thiéno[2,3-b]indole pour des applications en photovoltaïque et elle est organisée en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons d'une façon générale les différentes technologies photovoltaïques, le principe de fonctionnement et les caractéristiques de base de ces cellules photovoltaïques organiques ainsi que leurs applications dans le domaine industriel.

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

Dans le troisième chapitre, nous étudierons théoriquement l'impact des différents changements effectués au niveau de π-espaceur (thiophène et benzène) de la structure des colorants organiques à base de Thiéno[2,3-b]indole de type D-π-A, sur les propriétés optoélectroniques et sur les propriétés photovoltaïques. Les calculs effectués ont été réalisés par le biais des méthodes de chimie quantique, de type DFT. La fonctionnelle hybride d'échange et de corrélation utilisée est B3LYP avec la base 6-31G (d,p). Nous avons aussi simulé le spectre UV-Visible avec TD-DFT en utilisant la fonctionnelle PBE0 et la base 6-31G(d,p) tout en introduisant l'effet de solvant (chloroforme).

Le quatrième chapitre, portera sur l'étude d'une nouvelle famille de colorants organiques, de type D-A_1-A. Notre attention se focalisera dans cette étude sur l'analyse du rôle des différents groupements accepteurs d'électrons (A_1) sur les propriétés structurales, électroniques, photovoltaïques et des spectres d'absorption de cette famille de Tiéno[2,3-b]indole par l'utilisation de la (DFT) et la (TD-DFT). L'objectif principal de cette étude est de fournir une base théorique pour une conception appropriée et des modifications structuralles dans le développement de colorants efficaces pour les cellules solaires des type (DSSC).

Le cinquième chapitre, est consacré à l'étude de l'interaction d'une série de colorants organiques avec la surface de l'oxyde de titane (TiO_2) et avec l'électrolyte (I_3^-/I^-), dans le but de déterminer les propriétés optoélectroniques de ces colorants à l'état adsorbé afin de déduire le meilleur sensibilisateur pour une application dans les cellules solaires DSSC.

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

Chapitre I: Généralités et synthèse bibliographique sur les cellules photovoltaïques

I. Introduction

L'énergie solaire est considérée comme l'une des alternatives les plus intéressantes et pratique d'une énergie renouvelable contre les combustibles conventionnels fossiles (pétrole, charbon, gaz). Cette énergie peut être utilisée comme source d'énergie thermique ou convertie en énergie électrique (électricité) par l'intermédiaire d'une cellule photovoltaïque; elle présente de nombreux avantages, à la fois environnementaux et économiques tels que, l'abondance, la durabilité, comme elle est respectueuse de l'environnement.

En effet, la surface de la terre reçoit une quantité énorme d'énergie solaire estimée à environ 14 TW/h de rayonnement solaire qui peut couvrir la consommation mondiale d'énergie pendant un an. L'agence internationale de l'énergie (AIE) a déterminé qu'une surface de 147 000 Km² (4% des surfaces des déserts les plus arides) est suffisante pour satisfaire la totalité des besoins énergétiques de la planète.

Actuellement, la consommation énergétique annuelle mondiale augmente ainsi que l'appauvrissement des ressources fossiles en raison de la croissance démographique de la population et l'extension de l'industrialisation des pays, face à ces défis la technologie photovoltaïque apparait comme un enjeu de l'attention dans la conception des cellules solaires pour produire de l'électricité.Depuis l'élaboration de la première cellule photovoltaïque à base de silicium d'une superficie de 2 cm^2 en 1954 par Daryl Chapin, Calvin Fuller et Gerald Pearson avec un rendement allant jusqu'à 6% [1], des nombreuses recherches ont été effectuées dans le but d'améliorer les performances des cellules photovoltaïques, cette dynamique a conduit au développement des rendements de conversion de 20-25% en laboratoire.

Malgré les multiples avantages de ces cellules solaires, l'utilisation massive de ces dispositifs posent plusieurs problèmes liés principalement au coût de fabrication du constituant vital, tel que le silicium cristallin. Ces problèmes ont encouragé la recherche de technologies alternatives à base des matériaux organiques et plus récemment à base des colorants organiques conjugués.

Les cellules solaires organiques (Organic PhotoVoltaics) basées sur des colorants organiques (DSSC) et le concept d'hétérojonction en volume (BHJ) sont particulièrement intéressantes comme alternative aux cellules solaires à base de silicium, en raison de leur structure simple, de leur transparence, de flexibilité, de faible coût de production et de leur large gamme d'applications combinés à une mise en œuvre simple et économique par des procédés par voie humide à température ambiante.

Depuis les années soixante l'efficacité des cellules solaires organiques a augmenté de façon spectaculaire pour passer de 0.001% en 1975 [2,8] jusqu'à atteindre 13% aujourd'hui [9]. Ces succès considérables causent d'une intense activité de recherche qui joue un rôle important surtout dans la compréhension de la physique des cellules photovoltaïques organiques et dans le développement de nouvelles classes de molécules actives.

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

II. Généralités et notions de base sur le photovoltaïque

II.1. Le rayonnement solaire

Le soleil est une merveilleuse étoile la plus adjacente de la terre et la principale source d'énergie des organismes vivants. Avec ses cinq milliards d'années de vie restante, le soleil est une source d'énergie inépuisable. Il est constitué principalement de gaz, dont la fusion continue produit une quantité d'énergie phénoménale. En effet, la réaction de fusion des atomes d'hydrogène en atomes d'hélium produit des températures de l'ordre de 20 millions de degrés Kelvin [10]. Cette énergie se traduit par l'émission des rayonnements de type électromagnétique qui constituent un spectre continu allant des ultra-violets à l'infrarouge en passant par le visible ou il émet avec le maximum d'intensité. Ce spectre est comparable à celui d'un corps noir à une température de 5800K. Un rayonnement solaire parvenant sur terre représente plus de 10 000 fois la consommation mondiale en énergie. Ainsi, une heure d'ensoleillement représente la totalité de la demande mondiale annelle en énergie de notre planète.

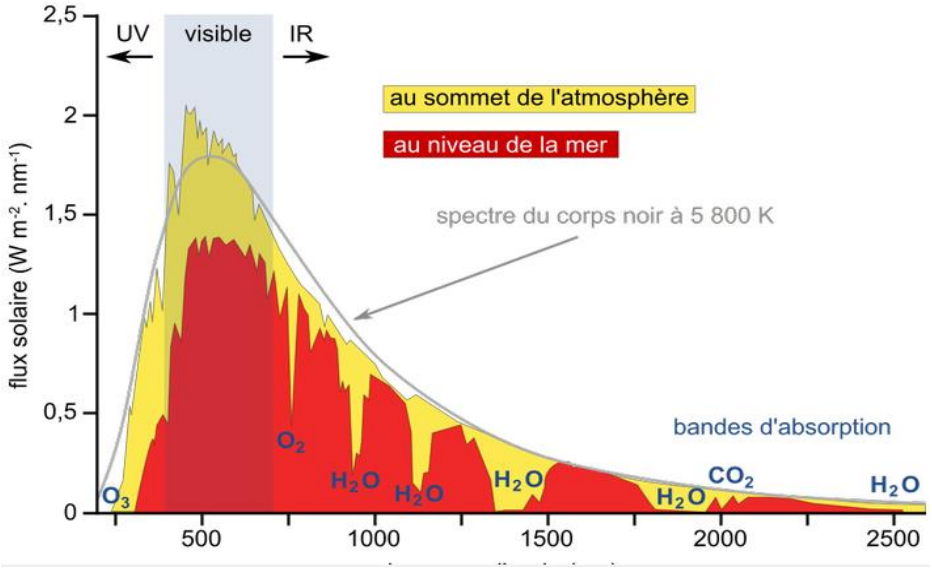


Figure I-1: Les spectres du Soleil, théorique, sur, et sous l'atmosphère.

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

II.2. Absorption de la lumière

La lumière peut être considérée sous forme d'ondes électromagnétiques de longueur d'onde λ ou sous forme de corpuscules appelés « photons », dotées d'une énergie propre E:

$$\boldsymbol{E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}} \qquad \text{(I-1)}$$

Avec :

h: Constante de Planck (J.s)

c : Vitesse de la lumière dans le vide ($m.s^{-1}$)

ν : Fréquence (s^{-1})

λ : Longueur d'onde (m)

Cette dualité onde–corpuscule, mise au point par Planck et Einstein [11] est indispensable pour la compréhension des phénomènes intervenant dans l'absorption de la lumière et la conversion photoélectrique/photovoltaïque.

II.3. Effet photovoltaïque

Le Soleil, l'une des 100 milliards d'étoiles la plus proche de la terre, est de loin la source d'énergie la plus abondante. Cependant, ce n'ai que depuis prés de deux siècles que l'homme a pu réaliser qu'il peut l'utiliser pour créer l'électricité.

Le processus physique qui consiste à transformer l'énergie solaire en énergie électrique est désigné par le terme « photovoltaïque ». Le préfixe "Photo" vient du mot grec "photos" signifiant lumière et clarté, « Volt » vient du nom du physicien d'Alessandro Volta (1745-1827), qui a contribué aux recherches sur l'électricité. Photovoltaïque signifie, donc, littéralement électricité lumineuse. Cet effet photovoltaïque a été découvert, en 1839, par le physicien français Antoine Becquerel [12]. Mais, il a fallu attendre les travaux d'Einstein pour avoir une explication physique de l'effet photoélectrique [11]. Concrètement, un photon va exciter un électron de la bande de valence qui va migrer dans la bande de conduction. Un trou va se créer, alors, dans la bande de valence. Ce phénomène est appelé génération d'une paire électron-trou (Figure I-2).

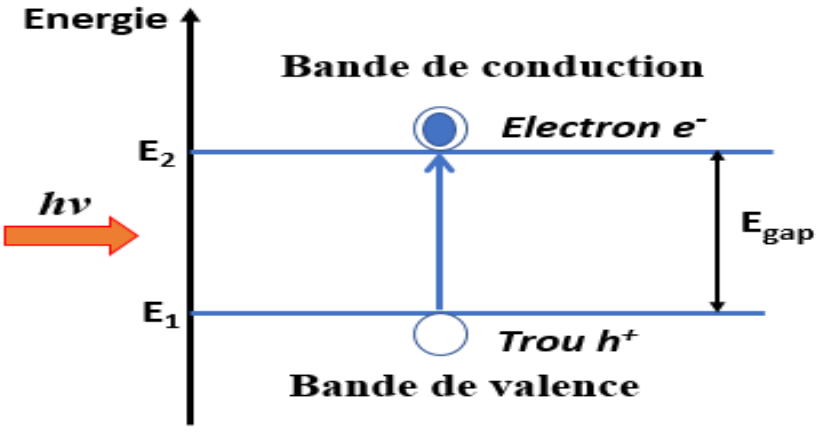


Figure I-2 : Absorption d'un photon par un semi-conducteur.

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

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

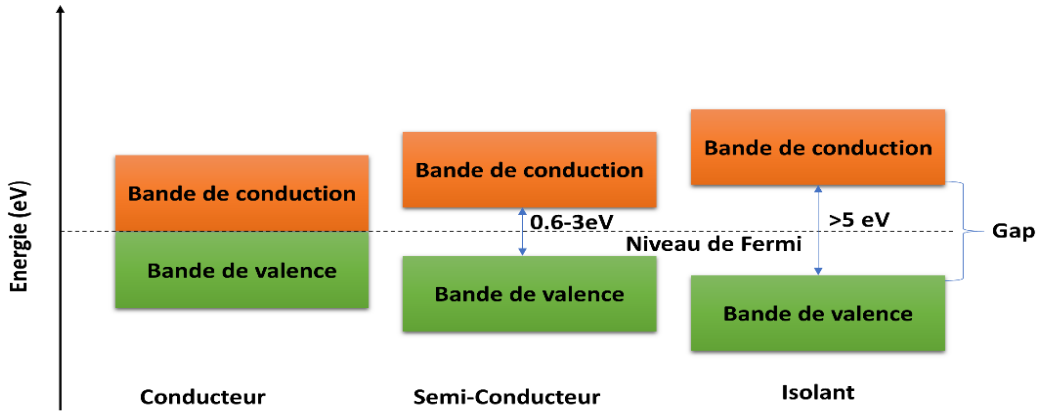


Figure I-3 : Représentation schématique des diagrammes de bandes d'un isolant, d'un semi-conducteur et d'un conducteur.

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

III. Principaux types de cellules photovoltaïques

III.1. Cellules photovoltaïques inorganiques

A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques présentant les meilleurs rendements de photo conversion, reposent sur l'utilisation de matériaux inorganiques. On distingue :

III.1.1. Les cellules àbase de silicium

C'est la filière dominante dont l'élément de base est le silicium. Ce dernier est produit à partir de la silice, ressources naturelle quasi-inépuisable. Selon la qualité du silicium utilisée, on distingue au sein de cette famille différents types de cellules :

a. Les cellules à base de Si mono-cristallin

Cette technologie développée dans les années soixante couvre à l'heure actuelle, environ 60% de panneaux solaires commercialisés. Possédant un rendement de conversion avoisinant les 25% [13], les cellules monocristallines fabriquées industriellement sont les cellules ayant actuellement le rendement le plus élevé. Elles présentent un aspect parfaitement homogène de couleur gris sombre.
Le processus de fabrication consiste à fondre du Si à une température de 1500°C en ajoutant des dopants comme le gallium ou le bore pour obtenir des semi-conducteurs de type p et n respectivement. Le refroidissement suivant cette étape se fait très lentement afin d'obtenir un monocristal de pureté maximale. Ces étapes peuvent être répétées plusieurs fois. Cette méthode de fabrication requiert des températures extrêmement élevées, plus de temps, et par conséquent, des coûts de production excessivement chers. Il en va de même pour le recyclage de ces panneaux qui nécessite de refondre le Si.

b. Les cellules à base du silicium poly-cristallin

Les cellules à base du silicium poly-cristallin affichent un rendement de l'ordre de 20% [14], et un coût de fabrication légèrement moins couteux que celui de son confrère le monocristallin. C'est un matériau moins pur que le Si monocristallin. Ces cellules représentent près de 30% de la part du marché photovoltaïque. Elles sont réalisées à partir des résidus de l'industrie électronique sous forme de lingots refroidis axialement puis découpés en plaquettes minces de 200 à 300 μm d'épaisseur. La fabrication est conclue par le dopage, l'application des surfaces de contact et de la couche anti réflexion.
La couche anti réflexion offre à la cellule solaire sa surface bleue typique, car le bleu réfléchit le moins de lumière et en absorbe la plus grosse quantité.

c. Les cellules à base du silicium amorphe

Apparus récemment, ces panneaux se reconnaissent par une couleur grise à marron foncé et uniforme avec un grain très fin. Contrairement aux deux cellules précédentes, le silicium amorphe peut être déposé en couche mince sur de grandes surfaces et de nombreuses variétés de substrats à une température de 75°C uniquement. Elles présentent des caractéristiques d'absorption meilleures que celle du Si mono et polycristallin. Son principal inconvénient est son rendement de conversion qui ne dépasse pas les 13% [15]. Ces cellules ont l’avantage d'être moins chères que les deux technologies précédentes, notamment, au niveau du coût de fabrication

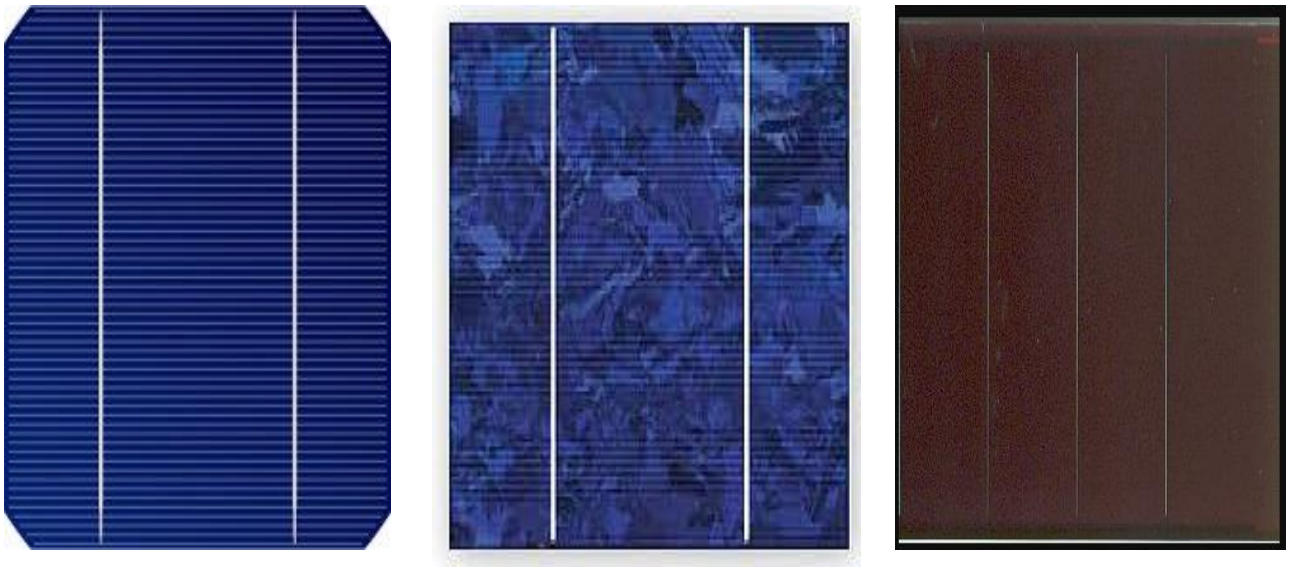


Figure I-4: Plaque de silicium monocristallin (à gauche), Plaque de silicium polycristallin (au milieu), Plaque de cellule amorphe (à droite).

III.1.2. Les cellules à base d'arséniure de gallium

Il convient de distinguer deux types de cellules incorporant l'arséniure de gallium. D'un côté, les cellules de « type III-V » dont le composant principal est l'arséniure de gallium (rendement de l'ordre de 18 à 25%). De l'autre côté, les cellules multijonctions (de type GInP/GaAs/Ge) qui constituent les cellules les plus efficaces (rendement de l'ordre de 32%) mais présentent un coût de mise en forme très élevé.

III.1.3. Les cellules à base de CIS ou CIGS

Les premières sont composées de di-séléniure de cuivre et d'indium (CuInSe2) alors que les deuxièmes font intervenir en plus, du gallium. Réalisées en 1975 par "S. Wagner et coll de Bell Telephone" [16], les cellules CIGS utilisent aussi le principe de la jonction p-n. Elles renferment un absorbant composé de cuivre, de gallium, d'indium et de sélénium. Cette couche de 1 à 2,5 µm d'épaisseur étant de type p, nécessite d'être recouverte d'un matériau de type n, les cellules CIGS sont aussi des cellules de type hétérojonction. Du fait que leur coefficient d'absorption optique, le rendement record de 22.3 % a été atteint levers la fin de l'année 2015 par une cellule solaire d'environ 0,5 cm² de Solar Frontier-Japon [17], et 25 % par simulation [18]. Ce type des cellules présentent certains avantages et inconvénients :

- ✓ **Avantages**

-Permet d'obtenir des meilleurs rendements par rapport aux autres cellules photovoltaïques en couche mince.

- Permet de s'affranchir du silicium.

- La cellule peut être construite sur un substrat flexible.

✓ **Inconvénients**

-Les cellules en couche mince nécessitent une surface plus importante pour atteindre les mêmes rendements que les cellules épaisses.

- La rareté de l'indium et du gallium.

III.1.4. Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)

L'avantage de ces cellules réside dans la forte absorption du tellure de cadmium, cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 17%.

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

III.2. Cellules photovoltaïques organiques

Après s'être imposés dans le domaine de l'optique, les matériaux organiques sont sur le point de devenir une technologie clef de la prochaine révolution photovoltaïque à faible coût.

Les premières cellules solaires photovoltaïques organiques ont fait leur apparition dans les années 70. En effet, en 1977, H. Shirakawa, A. MacDiarmid et A.J. Heeger observent la conductivité électrique au sein du polyacétylène. Cette découverte leur vaudra d'ailleurs le prix Nobel de chimie en 2000 [19]. Ces cellules sont porteuses d'un potentiel de développement important dans la recherche de modules bas coût pour la production de l'électricité.

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

III.2.1. Cellules Schottky (Structure monocouche)

C'est la plus simple des cellules photovoltaïques organiques. Elle est composée d'une couche active organique en sandwich entre deux électrodes. L'une est transparente, généralement, il s'agit d'une électrode d'indium dopé à l'étain (ITO) utilisée comme anode. L'autre est une électrode à faible travail (Al, Mg, Ag, Ca) qui sert de cathode.

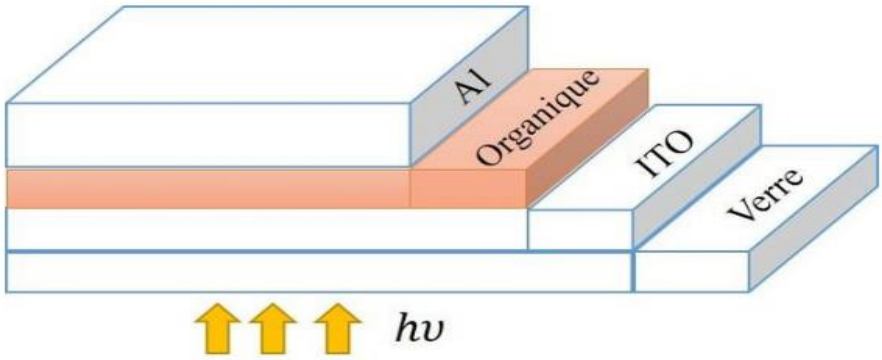
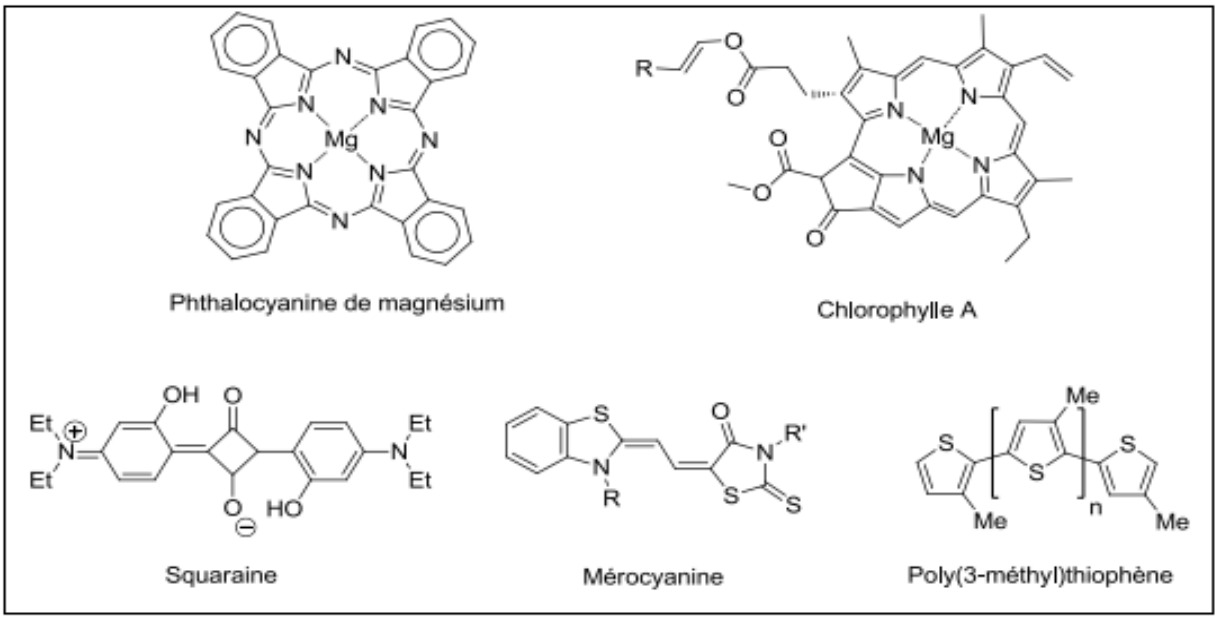


Figure I-5: Structure d'une cellule de type Schottky.

Les rendements de conversion photovoltaïque obtenus pour ces cellules varient entre 10^{-3} à 10^{-2} % [20]. Ces faibles rendements sont dus au fait que, le champ électrique généré par les électrodes n'est pas suffisant pour séparer efficacement les charges et le taux de recombinaison très élevé limite considérablement les performances de cette cellule. Ci-joint quelques exemples de matériaux actifs utilisés dans une cellule Schottky :



III.2.2. Cellules solaires organiques bicouches

En 1986 lorsque Tang [21] découvre que le concept d'hétérojonction planaire Donneur / Accepteur formé de la superposition de deux semi-conducteurs organiques facilite la dissociation des excitons et permet une meilleure séparation des charges à leur interface, notamment, lorsque ces derniers présentent des affinités électroniques et des potentiels d'ionisation différents. La cellule de Tang (Figure I- 6), composée d'une anode en oxyde d'indium (In_2O_3), d'une phtalocyanine de cuivre

et d'un dérivé du pérylènediimide (PDI), présente une efficacité photovoltaïque de 0.95% (surface de 0.1 cm², sous éclairement de 75 mW/cm²).

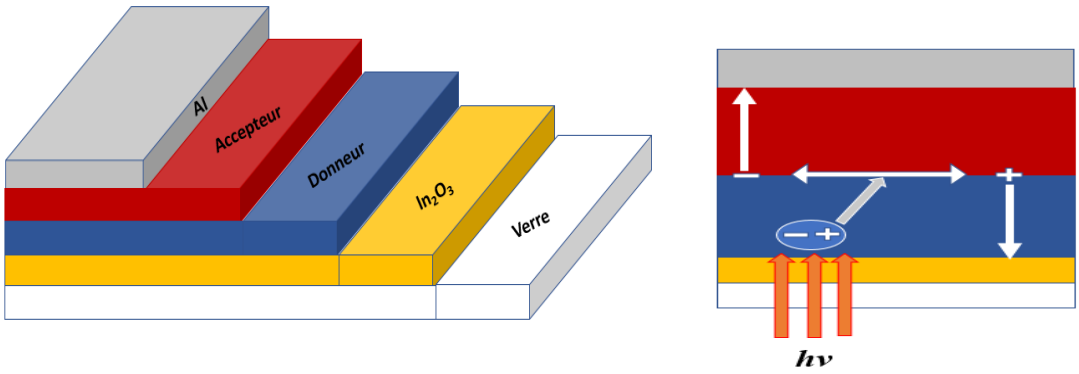


Figure I-6: Architecture et principe de fonctionnement d'une cellule bicouche.

Cette architecture bicouche (ou Planar Heterojunction, PHJ) est très utilisée, car elle est simple à élaborer, pour une estimation première des performances d'un matériau donneur ou accepteur.

III.2.3. Cellules solaires en réseaux interpénétrés (BHJ)

Dans les cellules en réseaux interpénétrés (hétérojonction volumique), les matériaux donneur et accepteur sont disposés au sein d'une unique couche active [22]. Contrairement aux cellules à hétérojonction planaire, l'interface D / A est plus importante et ne se limite pas à la surface du dispositif permettant ainsi d'obtenir des rendements de photo-conversion plus importants. Les excitons atteignent ainsi plus facilement les sites de dissociation. Un des systèmes D/A les plus étudiés est le couple P3HT/ PC61BM qui a conduit à des rendements de photo-conversion de l'ordre de 5% [23].

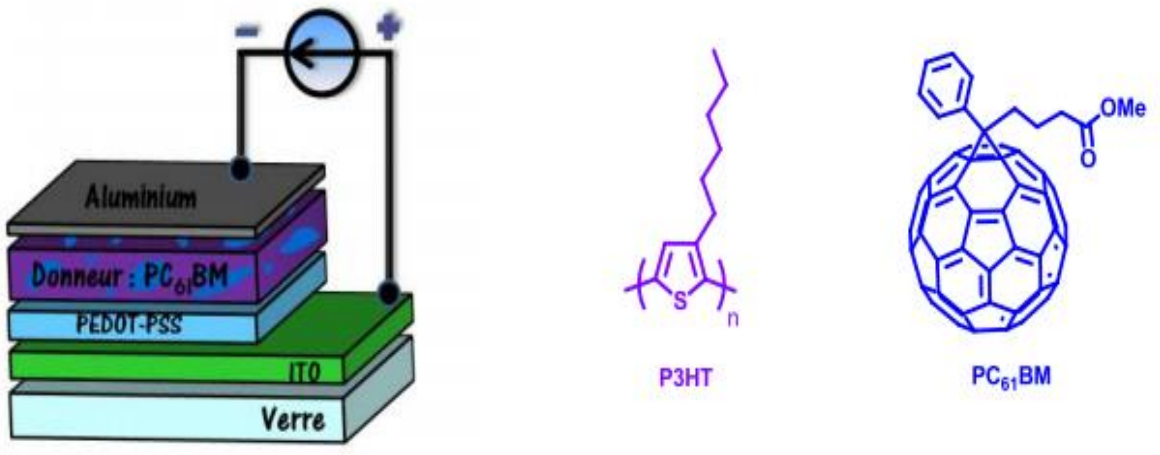


Figure I-7: Architecture d'un dispositif en réseaux interpénétrés et structures du P3HT et PC61BM.

Le principe de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans ces cellules solaires est basé sur les quatre étapes schématisées sur la Figure I-8.

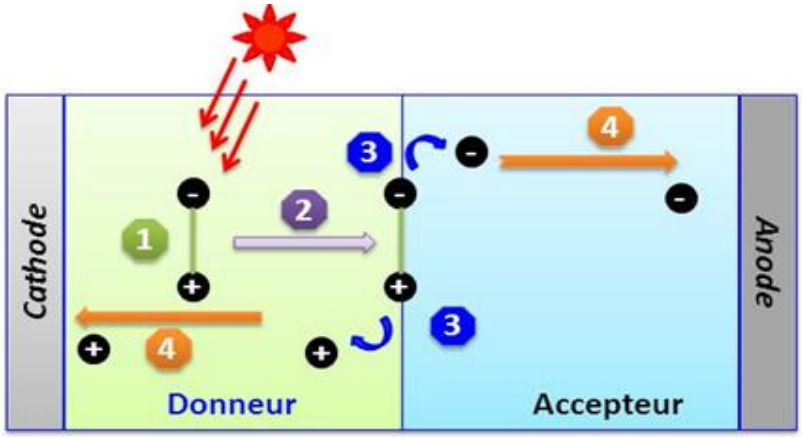


Figure I-8: Principe de fonctionnement des Cellules Solaires Organiques.

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

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

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

4- Transport et collecte des charges vers les électrodes

III.3. Cellules photovoltaïques hybrides

Les cellules solaires hybrides associent des matériaux organiques et inorganiques au sein de la couche active. On distingue deux types de cellules solaires hybrides : les cellules à pigment photosensible et les hétérojonctions volumiques organique/inorganique.

III.3.1. Cellules à pigment photosensible / cellules de Grätzel

C'est en voulant reproduire le phénomène de la photosynthèse naturelle que l'équipe de M. Grätzel a mis au point, au début des années 90, les cellules à pigment photosensible ou cellules à colorant. En anglais Dye Sensitized Solar Cells (DSSC). En effet, contrairement au photovoltaïque conventionnel, l'absorption de la lumière et le transport des charges sont deux tâches dissociées dans ces cellules Grätzel.De nombreux prototypes de panneaux solaires utilisant cette approche ont été mis au point [24,25].

Ces dispositifs photoélectrochimiques (Figure I-9) sont constitués :

- D'un oxyde semi-conducteur inorganique mésoporeux à large bande interdite Eg tel que le dioxyde de titane TiO_2, semiconducteur de type n,

- D'un colorant de synthèse greffé de manière covalente à la surface de l'oxyde pour sensibiliser ce dernier,
- D'un électrolyte, tel que, le couple triiodure / iodure I_3^-/I^- dans l'acétonitrile, le tout étant pris en sandwich entre deux électrodes collectrices dont l'une est transparente (verre conducteur FTO, Fluorine doped Tin Oxide).

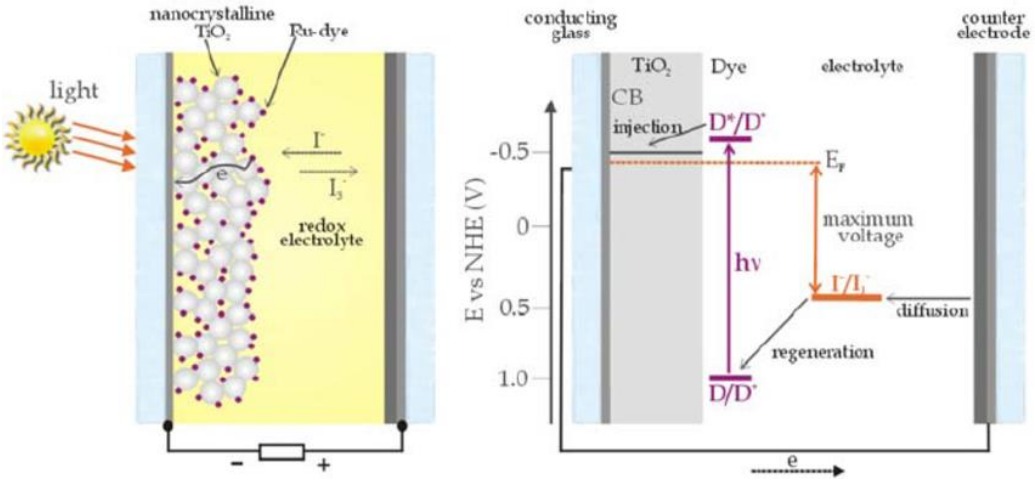


Figure I-9: Principe de fonctionnement d'une cellule à colorant à base de TiO_2.

Sous illumination, le colorant passe à l'état excité et un électron peut être injecté dans le semi-conducteur inorganique puis transféré dans le circuit via l'anode tandis que le médiateur redox réduit le colorant puis diffuse jusqu'à la cathode où il est réduit à son tour.

Ci-joint les réactions entrant en jeu dans le fonctionnement de la cellule :

$S + h\nu \rightarrow S^*$ excitation du colorant

$S^* \rightarrow S^+ + e^-$ injection de l'électron dans le TiO_2 à l'anode

$I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ transport de l'électron par réduction du triodure à la cathode

$2S^+ + 3I^- \rightarrow 2S + I_3^-$ régénération du colorant à l'anode.

Le record actuel d'efficacité d'une cellule à colorant est de 13%. Il a été obtenu récemment pour un sensibilisateur dérivé d'une porphyrine de zinc associé à un électrolyte de type cobalt (III/II) [26]. L'efficacité des cellules DSSC dépend de ses divers constituants, ainsi, leurs performances peuvent être améliorées en modifiant ces constituants. En ce sens, plusieurs voies de recherche sont actuellement en cours. Notre étude s'inscrit dans le cadre de celles qui consistent à explorer l'effet de la composition des pigments sur le rendement photovoltaïque de ces cellules.

III.3.2. Cellules solaires à pérovskite

Découvertes depuis moins de dix ans, les cellules solaires à pérovskite ont été réalisées en 2009 par l'équipe de Miyasaka [27], en remplaçant les colorants organiques normalement utilisés dans les cellules DSSC par un matériau pérovskite hybride (PH). Elle arrivait à un rendement de 3.8%. Depuis, l'efficacité de ces cellules photovoltaïques n'a cessé d'augmenter pour atteindre 22,7 %, [28]. Le rendement prédit pour ces cellules à base de pérovskites est de l'ordre de 30%, dépassant ainsi celui des cellules silicium. D'ailleurs, en 2013, Science Magazine a placé la pérovskite hybride dans le « top ten » des ruptures technologiques, et en 2014, le magazine français « La Recherche » l'a placé dans le « top ten » des découvertes. Les pérovskites hybrides respecte la même structure cristalline que celle de la pérovskite classique ABX3, où : B est un métal cationique (Ti^{4+}, Cd^{4+}, Nb^{4+}, etc.), X est un anion (O^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , etc.) et A est un cation (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, etc.), mais avec une formule générale de AMX_3 dans laquelle A présente un cation ammonium organique de taille appropriée ($R\text{-}NH_3$ ou $NH_3\text{-}R\text{-}NH_3$), M est un métal bivalent (Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{2+}, etc.) et X est un halogène (I^- , Cl^- , Br^- , F^- etc.).

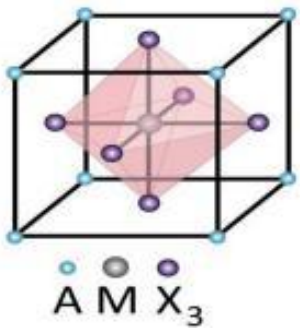


Figure I-10: Maille cubique de pérovskite.

Les pérovskites hybrides vont absorber les photons solaires et injecter des électrons dans la bande de conduction du dioxyde de titane.

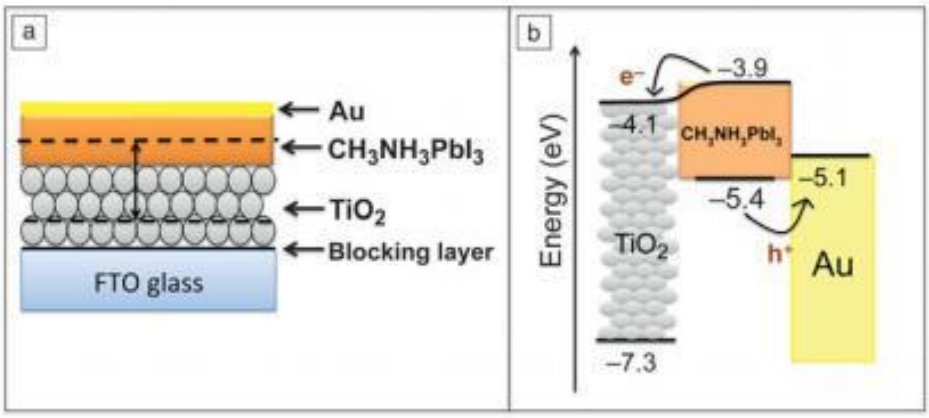


Figure I-11: (a) Structure de la pérovskite à base de $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3$. (b) Diagramme du niveau d'énergie de la cellule solaire [29].

IV. Paramètres caractéristiques d'une cellule photovoltaïque

Les caractéristiques fondamentales des cellules photovoltaïques sont la tension de circuit ouvert (V_{oc}), la densité de courant de court-circuit (J_{sc}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque (η). On accède à ses caractéristiques par le tracé des courbes de densité de courant (J) en fonction de la tension (V), soit J(V) dans le noir et sous illumination (Figure I-12)

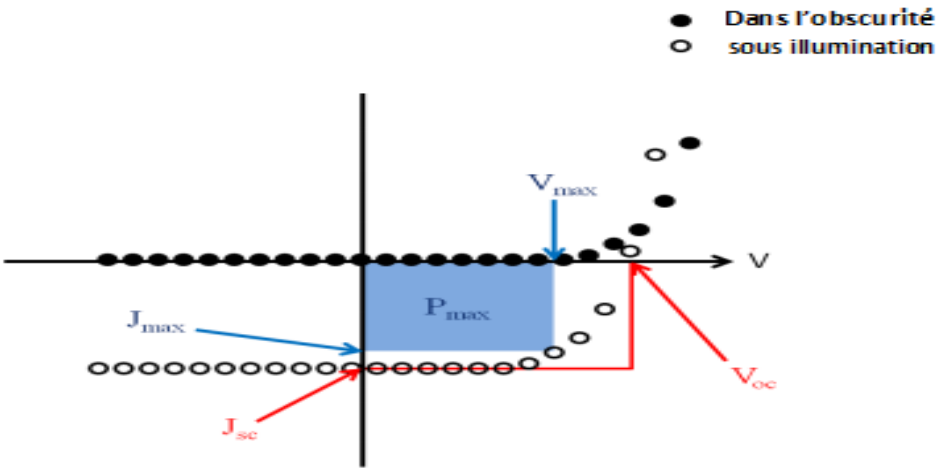


Figure I-12: Courbes (J/V) dans l'obscurité et sous illumination et grandeurs caractéristiques des cellules solaires.

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

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

$$\boldsymbol{V_{OC} = \frac{E_{CB}}{q} + \frac{K_B T}{q} \times \ln\left(\frac{n}{N_{CB}}\right) - E_{(M+/M)}} \qquad \text{(I-2)}$$

Où E_{CB} est le niveau de la bande de conduction du semi-conducteur, q la charge de l'électron, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, n le nombre d'électrons dans le SC, N_{CB} la densité effective d'état de la bande de conduction et $E_{(M+/M)}$ le potentiel du couple redox. V_{oc} dépend, donc, du matériau organique, de la couche active de la cellule et du niveau énergétique des orbitales frontières : HOMO du donneur d'électrons et LUMO de l'accepteur d'électrons [30].

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

Le J_{sc} est le courant délivré par la cellule solaire pour une tension nulle. J_{sc} dépend du nombre de photons absorbés, donc, de la surface de la couche active et de l'épaisseur de la cellule solaire. Elle

dépend, également, de la couverture d'absorption de la couche active permettant la collecte de photons du spectre solaire. La mobilité des porteurs de charges influe sur la J_{sc}, plus celle-ci est importante et plus la J_{sc} est améliorée.

$$J_{sc} = \frac{n\, e\, \mu\, E}{s} \qquad \text{(I-3)}$$

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

IV.3. Facteur de forme (FF)

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

$$FF = \frac{P_{max}}{J_{sc}V_{oc}} = \frac{J_{max}V_{max}}{J_{sc}V_{co}} \qquad \text{(I-4)}$$

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

IV.4. Rendement photovoltaïque (η)

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

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

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

Références

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

[2] C. W. Tang, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 62 (1975) 2139.

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

[4] V. Y. Merritt, IBM J. Res. Develop. 22 (1978) 353.

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

[6] D. L. Morel, A. K. Ghosh, T. Feng, E. L. Stogryn, P. E. Purwin, R. F. Shaw, C. Fishman, Appl.Phys. Lett. 32 (1978) 495.

[7] T. F. A. K. Ghosh, J. Appl. Phys. 49 (1978) 5982.

[8] A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, C. A. Rowe, J. Appl. Phys. 45 (1974) 230.

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

10] [Honsberg09]

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

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

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

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

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

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

[17] A. Bouraiou, (2009).

[18] H. Ullah, B. Marí, and H. N. Cui, Appl. Mech. Mater. 448 (2014) 1497.

[19] H.Shirakawa, E. J.Louis, A. G.MacDiarmid, C. K.Chiang, A.JHeeger,J. Chem. Soc. Chem. Commun. 16 (1977) 578.

[20] P. Peumans, S. R.Forrest, Appl Phys Lett 79 (2001) 126.

[21] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett, 48 (1986) 183.

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

[23] L.Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horizchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, Adv. Mater. 17 (2005) 813.

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

[25] Y-S.Yen, H-H.Chou,Y.-C.Chen, C.-Y.Hsu, J. T. Lin, J. Mater. Chem. 22 (2012) 8734

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

[27] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. Am. Chem. Soc., 131(2009) 6050

[28] E. Deleporte, J. Even, C. Katan, F. Odobel, Actualité Chimique, 397(2015) 56.

[29] L. Etgar, MRS Bulletin, 40 (8) (2015) 674.

[30] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C.Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, Adv Mater, 18 (2006) 789-794.

[31] D. Gupta, S. Mukhopadhyay, K. S. Narayan, Sol Energ Mat Sol C, 94 (2010) 1309.

Chapitre II: Outils de calcul DFTet TD-DFT

I. Introduction

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

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

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

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

II. Equations et principes fondamentaux

II.1. Équation de Schrödinger

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

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

Avec :

Ψ: Fonction d'onde de la molécule.

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

E : Energie totale d'une molécule.

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

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

Avec:

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

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

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

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

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

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

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [2] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Selon ces auteurs, les

noyaux beaucoup plus lourds que les électrons peuvent être supposés immobiles, pendant que les électrons se déplacent autour d'eux. Cette approximation est tout-à-fait justifiée puisque la masse des noyaux (M_A) est beaucoup plus grande que celle des électrons (m_e) ; leur terme cinétique ($\hat{T}_N$) est donc négligeable devant celui des électrons ($\hat{T}_e$) :

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

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

$$V_{NN} = \sum_{A<B}^{N} \sum_{B=1}^{N} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = Cte \qquad \text{(II-3)}$$

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

$$(\hat{T}_e + V_{eN} + V_{ee})\,\Psi = (E - V_{NN})\,\Psi \qquad \text{(II-4)}$$

où encore :

$$(\hat{T}_e + V_{eN} + V_{ee})\,\Psi = E_e\,\Psi \qquad \text{(II-5)}$$

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

$$E_T = E_e + \sum_{A<B}^{N} \sum_{B=1}^{N} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \qquad \text{(II-6)}$$

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

$$\hat{H} = \sum_{i}^{n} \left(\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{A}^{N} \frac{Z_A\, e^2}{r_{iA}} \right) + \sum_{i<j}^{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{e^2}{r_{ij}} \qquad \text{(II-7)}$$

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

$$\hat{H} = \sum_{i}^{n} \left(\frac{-1}{2} \Delta_i - \sum_{A}^{N} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right)) + \sum_{i<j}^{n} \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{(II-8)}$$

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

$$\hat{h}^c(i) = -\frac{1}{2}\,\Delta_i - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \qquad \text{(II-9)}$$

Ce qui exprime l'hamiltonien sous forme :

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{h}^c(i) + \sum_{i<j}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{(II-10)}$$

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

$$\sum_i^n \left(\hat{h}^c(i) + \sum_{i\neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi = E_e \Psi \qquad \text{(II-11)}$$

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

a. Approximation monoélectronique

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

$$V_i^{eff} = \frac{1}{2} \sum_{i\neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \qquad \text{(II-12)}$$

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

$$\sum\nolimits_i^n \left[\hat{h}^c(i) + V_i^{eff} \right] \Psi = E_e \Psi \qquad \text{(II-13)}$$

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

Cependant, l'équation ainsi formulée ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes. Pour un système polyélectronique, il est indispensable d'introduire de

nouvelles approximations afin de décrire les électrons en interaction. Deux approches sont connues, le premier fait appel à la fonction d'onde, l'autre à la densité électronique.

II.3. Approximation de Hartree-Fock

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

$$\Psi_e(1,2,3,\ldots,n_e) = \phi_1(1).\phi_2(2).\phi_3(3).\ \ldots.\ \phi_i(n) \qquad \text{(II-14)}$$

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

$$\phi_i(n_i) = \varphi_i(r_i).\chi(S_i) \qquad \text{(II-15)}$$

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

$$\Psi_{HF}(1,2\ldots.,2n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}}\begin{bmatrix}\phi_1(1) & \ldots & \phi_1(n)\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ \phi_n(1) & \ldots & \phi_n(n)\end{bmatrix} \qquad \text{(II-16)}$$

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

II.3.1. Limite de Hartee-Fock et l'énergie de corrélation

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

$$\varphi_i = \sum_p^{\infty} C_{ip}\chi_p \qquad \text{(II-17)}$$

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

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \qquad \text{(II-18)}$$

où encore :

$$E_C = \langle \Psi_{exact} | \hat{H} | \Psi_{exact} \rangle - \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \qquad \text{(II-19)}$$

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

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

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

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

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

La DFT est une méthodologie de chimie quantique qui permet d'obtenir, à un relatif faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec les méthodes post-HF. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années, montrent que les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques…) pour de nombreuses propriétés. La DFT repose sur l'utilisation de la densité électronique ρ pour déterminer l'énergie totale E_T du système au lieu de la fonction d'onde. Son origine remonte aux travaux combinés de Thomas, Fermi et Dirac aux années trente [10] qui ont proposé un modèle dans lequel l'énergie totale d'un système physique se compose des termes suivants :

$$E_T(\rho) = T(\rho) + E_{Ne}(\rho) + J(\rho) + E_X(\rho) + E_C(\rho) \qquad \text{(II-20)}$$

Avec : T(ρ) : Fonctionnelle d'énergie cinétique

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

$J(\rho)$: Fonctionnelle de Coulomb

$E_X(\rho)$: Fonctionnelle d'échange

$E_C(\rho)$: Fonctionnelle de corrélation

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

III.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

a. Premier théorème

Un système quantique est complétement défini si on connait le nombre d'électrons n et le potentiel d'attraction électron-noyau $V_{Ne}(r)$ appelé potentiel extérieur. L'énergie d'attraction $E_{Ne}(\rho)$ est définie comme suit :

$$E_{Ne}(\rho) = \int V_{Ne}(r)\rho(r)dr \qquad \text{(II-21)}$$

D'où le premier théorème :

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

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

$$E_T(\rho) = \int V_{Ne}(r)\rho(r)dr + T(\rho) + E_{ee}(\rho) = \int V_{Ne}(r)\rho(r)dr + F_{HK}(\rho) \qquad \text{(II-22)}$$

Avec :

$$E_{ee}(\rho) = J(\rho) + E_{XC}(\rho) \qquad \text{(II-23)}$$

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

$$J(\rho) = \frac{1}{2}\int\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' \qquad \text{(II-24)}$$

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

$$\int \rho(\mathrm{r})\mathrm{dr} = \mathrm{n} \qquad \text{(II-25)}$$

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

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

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

b. Deuxième théorème

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

$$\frac{\delta \mathrm{E_T}}{\delta \rho} = 0 \qquad \text{(II-26)}$$

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

$$\frac{\delta}{\delta \mathrm{r}}[\mathrm{E_T}(\rho) - \mu \int \rho(\mathrm{r})\mathrm{dr}] = 0 \;\leftrightarrow\; \mu = \frac{\delta \mathrm{ET}}{\delta \rho} = \frac{\delta \mathrm{G_{HK}}}{\delta \rho} \qquad \text{(II-27)}$$

Avec :

$$\mathrm{G_{HK}} = \mathrm{T}(\rho) + \mathrm{E_{XC}}(\rho) \qquad \text{(II-28)}$$

où G_{HK} la nouvelle fonctionnelle universelle

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

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

III.2. Méthode de Kohn et Sham

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

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

$$E_T(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2}\int\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + \int V_{Ne}(r)\rho(r)dr + E_{Xc}(\rho) \quad \text{(II-29)}$$

Kohn et Sham partent alors de l'idée qu'il est impossible de déterminer $T(\rho)$ comme fonctionnelle de ρ, et proposent de l'approcher avec une très bonne approximation par une énergie cinétique d'un système de référence supposé non interagissant, nommé $T_S(\rho)$. Son expression est la suivante :

$$T_S(\rho) = \sum_i^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\Delta | \phi_i \rangle \quad \text{(II-30)}$$

Avec ϕ_i représentant les mêmes spinorbitales que celles utilisées dans la méthode HF.
L'expression de l'énergie devient alors :

$$E_{DFT}(\rho) = \sum_i^n \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2}\Delta \right| \phi_i \right\rangle + \frac{1}{2}\int\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r''',} |drdr' + \int V_{Ne}(r)\rho(r)dr + E_{Xc}(\rho))) \quad \text{(II-31)}$$

Le nouveau $T_S(\rho)$ qu'on vient de définir pour un système interagissant n'atteint pas avec exactitude la valeur de $T(\rho)$. Les deux chercheurs supposent que la différence se trouve au niveau de la fonctionnelle d'échange et corrélation.
L'expression électronique de l'équation Kohn et Sham est la suivante :

$$h_{KS}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad \text{(II-32)}$$

Avec :

$$h_{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V^{eff} \quad \text{(II-33)}$$

où :

$$V^{eff}(r) = \sum_A^N \frac{Z_A}{r_A} - + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|}dr' + V_{XC}(r) \quad \text{(II-34)}$$

V^{eff} est le potentiel effectif de DFT

Le potentiel effectif prend en compte toutes les interactions possibles : l'attraction électron-noyau (premier terme), la répulsion moyenne d'un électron (r) avec la distribution des charges ρ(r') crée par tous les autres électrons (deuxième terme), et le terme dû aux effets échange et corrélation (troisième terme). Cette équation électronique, qui est analogue à celle de HF, prend compte des effets d'échange et de corrélation de façon plus explicite.

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

Une fois le potentiel d'échange-corrélation calculé, on peut procéder au calcul de $E_{XC}(\rho)$ selon ce qui suit :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta_{E_{XC}}}{\delta\rho} \qquad \text{(II-35)}$$

Il est usuel de décomposer $E_{XC}(\rho)$ et $V_{XC}(r)$ en deux termes chacun :

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \leftrightarrow V_{XC}(r) = V_X(r) + V_C(r) \qquad \text{(II-36)}$$

Avec $E_X(\rho)$ et $E_C(\rho)$ étant respectivement les énergies d'échange et de corrélation, et $V_X(r)$ et $V_C(r)$ respectivement les potentiels d'échange et de corrélation.

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

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

III.3. Méthodes de la densité locale (LDA)

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

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

$$E_X(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_X(\rho)dr \quad \text{et} \quad E_c(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_c(\rho)dr \qquad \text{(II-37)}$$

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

On a montré par des expériences que l'application de cette approximation à des systèmes à variation non lente de la densité conduit à une sous-estimation de 10 à 20% de l'énergie d'échange et à une

surestimation de 100% de l'énergie de corrélation [13]. Et par conséquent, pour étudier des systèmes présentant une densité électronique inhomogène, la LDA n'est pas suffisante.

III.4. Méthode du gradient généralisé (GGA)

a. Fonctionnelles non hybrides

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

$$E_{XC}(\rho) = \int \rho\varepsilon_{XC}[\rho, \nabla\rho]\, dr \qquad \text{(II-38)}$$

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

$$E_{xc}(\rho) = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(r) f_{xc}(r,r')}{|r-r'|} dr\, dr' \qquad \text{(II-39)}$$

où $f_{xc}(r, r')$ est la fonction d'échange-corrélation introduite pour la correction du gradient de la densité. Cette relation montre que l'énergie d'échange-corrélation provient de l'interaction électrostatique entre chaque électron au point *r* et la densité de charge du "trou" d'échange corrélation $f_{xc}(r, r')$ à la position *r'*. Ce "trou" n'est autre que la zone de "déplétion" créée autour de l'électron par un autre électron, principe de Pauli (pour les électrons de même spin) et de la répulsion de Coulomb (empêchant deux électrons de se trouver au même endroit et au même moment). La considération du concept du "trou" est essentielle dans la détermination des expressions analytiques des fonctionnelles d'échange-corrélation. La fonctionnelle d'échange correspond à un trou de Fermi, f_x, et celle de corrélation à un trou de Coulomb f_c. Diverses fonctionnelles d'échange $E_X(\rho)$ et de corrélation $Ec(\rho)$ ont été proposées dans la littérature en satisfaisant le maximum de critères de « bonnes fonctionnelles » [14]. Parmi les plus populaires, on cite :

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

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

➢ Les fonctionnelles de corrélation :

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

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

b. Fonctionnelles hybrides

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

$$\mathrm{E_{XC}^{hybride}}[\rho(r)] = (1-\alpha)\mathrm{E_{XC}^{GGA}}[\rho(r)] + \mathrm{E_{XC}^{HF}}[\rho(r)] \qquad \text{(II-40)}$$

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

Une justification théorique de ce principe est fournie par la formule de la connexion adiabatique [22]. Celle-ci indique qu'une "trace" du système fictif doit subsister dans la fonctionnelle d'échange-corrélation du système réel, et cette trace est précisément de l'échange "exact". Le principe est alors de remplacer une partie de l'échange de Slater-Dirac LDA par l'échange "exact" et ensuite d'ajouter une proportion optimale de corrections de gradients pour l'échange ainsi que pour la corrélation. Becke a ainsi proposé la forme approchée suivante pour l'échange-corrélation [23]:

$$E_{XC}^{hybride} = E_{XC}^{SVWNS} + a_0(K^{KS} - E_X^S) + a_X\Delta E_X^B + a_c\Delta E_C^{GGA} \qquad \text{(II-41)}$$

où a_0 = *0.20*, a_x = *0.72* et a_c = *0.81*. Les fonctionnelles sous cette forme sont dites hybrides. Les paramètres a_0, a_c et a_x ont été déterminés pour reproduire au mieux les valeurs de la base des données G2 (qui comprend 56 énergies de dissociation, 42 potentiels d'ionisation et 8 affinités protoniques connues avec une très grande précision). La première fonctionnelle de ce type a été proposé par Becke et contient 50% d'échange HF ; c'est la fonctionnelle ''half and half ''[23]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF et la fonctionnelle de ce type-là la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [9] qu'on développe par la suite. Dans cette famille de fonctionnelle on trouve aussi les niveaux B3P86 [18] et B3PW91 [16]. Ensuite des travaux ont été entrepris afin de développer de nouvelles fonctionnelles ab initio sans paramètres ; citons à titre

d'exemple la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [24], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences, et d'énergies d'excitations électroniques. PBE0 [25], celle-ci présente 25% d'échange HF dans une fonctionnelle GGA de type PBE :

$$E_{XC}^{PBE0} = E_{XC}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{PBE}) \qquad \text{(II-42)}$$

Elle a l'avantage d'être non paramétrée (car le pourcentage d'HF inclus n'est pas empirique mais basé sur des arguments de théorie perturbationnelle), et de fournir des résultats très précis, que ce soit au niveau du calcul des structures moléculaires, des structures électroniques ou encore des propriétés spectroscopiques [26]. Comme mentionnée auparavant, la fonctionnelle hybride la plus utilisée pour traiter des systèmes moléculaires, à savoir la fonctionnelle B3LYP. Comme son nom l'indique, elle inclut trois paramètres et elle est basée sur les fonctionnelles GGA d'échange et de corrélation de Becke (B) et Lee, Yang et Parr (LYP) [19], suivant l'expression :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \qquad \text{(II-43)}$$

Avec a, b et c fixés respectivement à 0.20, 0.72 et 0.81.

En général, les prédictions des énergies de dissociation et des potentiels d'ionisation des méthodes hybrides sont meilleures que celles des méthodes GGA correspondantes. Une étude a porté sur la capacité de ces méthodes à reproduire les enthalpies de formation de 148 molécules de types variés [27]. Les auteurs ont montré que le niveau B3LYP conduits aux meilleurs résultats, l'erreur moyenne n'étant que de 3 kcal/mol sur les enthalpies de formation. Ce niveau B3LYP donne des résultats comparables à ceux obtenues à partir de la théorie perturbative MØLLER-PLESSET à l'ordre deux [28], noté MP2, souvent utilisée comme référence, dans le cadre de systèmes fortement liés. Depuis, de nombreuses recherches ont porté sur l'amélioration constante de ce potentiel d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$.

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

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

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

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

$$\rho(r,t) = \rho_{ext}(r,t) = \sum_{i}^{N} |\phi(r,t)|^2 \qquad \text{(II-44)}$$

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

$$V_{eff}[\rho(r,t)] = V_{ext}(r,t) + V_{xc}[\rho(r,t)] + \int \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|} dr' \qquad \text{(II-45)}$$

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

$$[T_s + V_{eff}]\Psi_i(r,t) = F_{KS}\Psi_i(r,t) = i\frac{\partial \Psi_i(r,t)}{\partial t} \qquad \text{(II-46)}$$

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

$$\delta\rho_1(r_1,\omega) = \int X(r,r_2,\omega)\delta V_{ext}(r_2,\omega)dr_2 \qquad \text{(II-47)}$$

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

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

$$X_s(r, r_2, \omega) = \sum_{k}^{occ} \sum_{m}^{virt} n_i \phi_k(r) \phi_m(r) \phi_k(r_2) \phi_m(r_2) \left(\frac{1}{(\varepsilon_K - \varepsilon_k)} + \frac{1}{(\varepsilon_K - \varepsilon_m) - \omega} \right) \quad \text{(II-48)}$$

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

$$\delta\rho = \mathrm{X_S} \delta \mathrm{V_{eff}} \quad \text{(II-49)}$$

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

$$\delta \mathrm{V_{eff}} = \int \int \frac{\delta\rho(\mathrm{r_1}, \omega)\delta\rho(\mathrm{r_2}, \omega)}{|\mathrm{r_1} - \mathrm{r_1}|} \mathrm{dr_1\, dr_2} + \delta \mathrm{V_{ext}}(\mathrm{r_1}, \omega) + \delta \mathrm{V_{XC}}(\mathrm{r_1}, \omega) \quad \text{(II-50)}$$

Avec

$$\delta V_{XC}(r_1, \omega) = \int f_{xc}(r_1, r_2, \omega) \delta\rho(r_2, \omega) dr_2 \quad \text{(II-51)}$$

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

$$f_{xc} = \frac{d^2}{d\rho^2} (\rho \varepsilon_{xc}[\rho])_{\rho=\rho_0} \quad \text{(II-52)}$$

V. Les Bases d'orbitales atomiques

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

$$\varphi = \sum_{\mathrm{p}} \mathrm{c_p} \chi_\mathrm{p} \quad \text{(II-53)}$$

Deux types de fonctions atomiques sont couramment utilisés :

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

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

$$\chi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = Nr^{n-1}e^{-\xi r}Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad \text{(II-54)}$$

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

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

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

$$g_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad \text{(II-55)}$$

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

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

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

V.1. Bases minimales

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

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

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

V.2. Bases étendues

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

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

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

V.3. Bases contractées

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

⇨ La base double- ξ, ou DZ (double zêta), lorsqu'il s'agit de deux contractions

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

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

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

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

a. Fonctions de polarisation

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

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

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

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

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

b. Fonctions diffuses

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

Ces bases sont indiquées par des signes plus « + »

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

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

VI. Description du solvant

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

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

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

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

VII. Conclusion

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

Références

[1] a) E. Schrödinger, *Ann. Phys*, 1926, *79*, 361.

b) E. Schrödinger, *Ann. Phys*,1926, *79*, 489.

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

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

b) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc*. 1928, *24*, 426.

[4] a) V. Z. Fock, *Z. Phys*. 1930, *61*, 126.

b) V. Fock, *Z. Phys*. 1930, *62*, 795.

c) J. C. Slater, *Phys. Rev*. 1930, *48*, 35.

d) J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem*. 1972, *6*, 1.

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

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

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

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

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

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

[9] a) F. Coester, H. Kummel, *Nucl. Phys*. 1960, *17*, 477.

b) J. Cizek, *J. Chem. Phys.* 1966, *45*, 4256.

c) J. Cizek, J. Paldus, *Phys. Scripta* 1980, *21*, 251.

d) G. D. Purvis, R. J. Barlett, *J. Chem. Phys*. 1978, *68*, 2114.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[34] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman,S. G., V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, C. M., X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, N.V. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, G.V. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, D.A. D., Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, (2009) Gaussian Inc.

Chapitre III: Etudes DFT et TD-DFT des colorants organiques à base de Thiéno[2,3-b]indole destinés aux cellules solaires sensibilisées par des colorants (DSSCs)

I. Introduction

La recherche de sources d'énergie alternatives a attiré l'attention de plusieurs chercheurs en raison de la demande croissante d'énergie et de l'épuisement continu des combustibles fossiles ainsi que leurs dégâts environnementaux. L'énergie solaire est considérée comme une forme d'énergie renouvelable la plus abondante et respectueuse de l'environnement sur notre planète [1-2]. A l'heure actuelle, différentes technologies qui utilisent cette source d'énergie sont développées pour obtenir une plus grande efficacité. Les cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC) sont des dispositifs qui permettent de convertir la lumière du soleil en électricité. En effet, dans le domaine du photovoltaïque les DSSC sont devenues un sujet prometteur dans la recherche scientifique en raison de divers avantages, tel que leurs faibles coûts matériels, fabrication facile et la flexibilité par rapport au cellules traditionnelles à base de silicium [3-4].

Généralement, les DSSC sont constituées principalement de colorant (sensibilisateur), la contre-électrode , l'électrolyte (I^-/I_3^-) et le semi-conducteur inorganique (TiO_2) [5]. Dans les DSSC, le sensibilisateur est un élément de base responsable de l'utilisation du visible et du proche infrarouge de la lumière solaire, comme il est essentiel dans le contrôle de l'efficacité de conversion photovoltaïque et la stabilité de la cellule. Jusqu'à présent, les sensibilisateurs à base de ruthénium et de zinc-porphyrine se distinguent par leurs rendements élevés avec le PCE supérieur à 11% et 13%, respectivement [6-7]. Cependant, leurs applications à grande échelle limitées au coût élevé et à la rareté des ressources en ruthénium ainsi qu'à la procédure de synthèse fastidieuse et au faible rendement en zinc-porphyrine. En revanche, les colorants organiques pourraient être facilement préparés à partir des matières premières disponibles dans le commerce et simplement purifiés, qui sont considérés comme une alternative efficace aux colorants métalliques. En outre, ils ont les coefficients d'extinction molaire plus élevés que les colorants à base de ruthénium et l'absorption plus large grâce à une modification structuralle facile.

Les colorants organiques à haute performance comportent généralement une structure donneur-π-espaceur-accepteur (D-π-A) pour assurer un transfert d'électrons efficace du donneur à l'accepteur à travers le π-espaceur lors de l'excitation. A son tour, l'électron accumulé sur l'accepteur pourrait être injecté dans l'oxyde métallique semi-conducteur, TiO_2 dans ce cas. Pour faciliter le transfert d'électrons du donneur à l'accepteur, le π-espaceur le plus prometteur utilise une configuration plane plutôt que pliée. De plus, la coplanarité du π-espaceur est favorable au décalage bathochrome de longueur d'onde d'absorption maximum. Outre l'amélioration de l'extension du π-espaceur, ainsi que le choix approprié

du π-espaceur est également un facteur important pour affecter le rendement global des cellules solaires à base des colorants. Une compréhension approfondie de la relation structure-propriété est nécessaire pour choisir les colorants organiques à haute efficacité pour les DSSC à partir de dizaines de milliers de composés.

Récemment, R.A. Irgashev et al [8], ont synthétisé expérimentalement le sensibilisateur 3-(5-(8-butyl-8H-thiéno[2,3-b]indole-2-yl)thiophén-2-yl)-2-cyanoacrylique (composé M1), de structure D-π-A, dans lequel, le thiéno[2,3-b]indole est le groupement donneur, l'acide cyanoacrylique est le groupement accepteur et groupe d'ancrage, alors que le thiophène est le bridge π. L'efficacité de conversion du composé M1 déterminé est de 0.79% [8]. Il est bien connu que l'élongation du pont π impacte positivement l'efficacité de conversion des colorants organiques [9], les propriétés d'absorption ainsi que le degré d'injection des électrons des composés excités dans la bande de conduction du semi-conducteur [10]. Par ailleurs, les bridges π à base de thiophène se sont révélés être d'excellents espaceurs π-conjugués du fait qu'ils renforcent l'efficacité du transfert de charge intramoléculaire et augmentent l'intensité de l'absorption [11-12]. Les bridges π à base du phényle ont eux aussi démontré leurs efficacités dans l'amélioration des performances photovoltaïques des sensibilisateurs.

Dans ce travail, nous avons pour objectif de réaliser une investigation théorique sur la manière dont les différents groupes de π-espaceurs améliorent les caractéristiques structurales, électroniques et optiques des colorants organiques en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la TD-DFT dépendant du temps. Tout d`abord, nous avons conçu les nouveaux colorants en introduisant des π-espaceurs d'électrons différents. Ensuite, nous avons évalué les paramètres qui améliorent la performance des colorants, tels que la différence d'énergie (E_{gap}), l'efficacité de la collecte de la lumière (LHE), l'énergie libre d''injection ($\Delta G_{injection}$) et la tension en circuit ouvert (V_{OC}).

Dans cet ordre d'idée, et dans le but d'améliorer les performances du composé M1, nous avons conçu, théoriquement, à partir de ce dernier, neuf colorants (Figure III.1) soit par augmentation du nombre du thiophène (M2, M3 et M4) dans l'espaceur-π, soit par la substitution du thiophène par le phényle (M5) ou encore par l'association du thiophène et du phényle (M6 – M10). Aussi, l'impact de l'emplacement des entités thiophène et phényle vis-à-vis du donneur et de l'accepteur a été examiné.

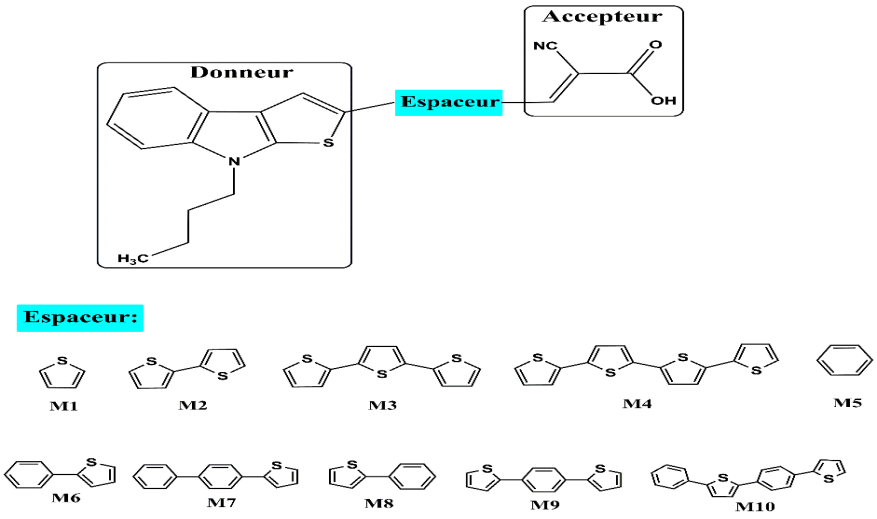


Figure III-1: Structures chimiques des composés conçus.

L'objectif étant de comprendre et de déterminer la relation entre la structure moléculaire des colorants et leurs performances. Pour ce faire, la géométrie moléculaire, les propriétés électroniques, l'allure du spectre d'absorption, la variation des valeurs des énergies des orbitales frontières HOMO, LUMO et E_{gap}, l'enthalpie libre d'injection ΔG_{inject} ainsi que les propriétés photovoltaïques (V_{oc}, LHE) ont été déterminées et analysées pour l'ensemble des composés M1-M10 dans le cadre de l'approximation de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps DFT et dépendante du temps TD-DFT.

II. Méthodologie de travail

II.1. Contexte théorique

L'efficacité de conversion énergétique (η) de la DSSC qui mesure la quantité d'énergie produite par rapport à la puissance disponible dans le rayonnement solaire incident (P_{inc}.) est proportionnelle au produit de la densité du courant du court-circuit (Jsc) et de la tension en circuit ouvert (Voc) selon l'équation [13] :

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

où FF est le facteur de forme et P_{inc} est la puissance lumineuse incidente.

Ce rendement peut être optimisé en augmentant le facteur de forme, le courant en court-circuit et la tension en circuit ouvert. La connaissance de ces paramètres permet aussi d'évaluer les performances de la cellule solaire DSSC.

- ***Tension en circuit ouvert Voc***

La tension en circuit ouvert Voc correspond à la différence de potential mesurée aux bornes de la cellule sous éclairement lorsque celle-ci ne débite pas de courant dans le circuit extérieur. Elle est liée à la nature des matériaux qui constituent la couche active de la cellule, mais aussi aux cinétiques de recombinaison des porteurs de charges au sein du dispositif.

La tension en circuit ouvert Voc est estimée théoriquement par la différence entre la LUMO du colorant et la LUMO de l'accepteur d'électrons TiO_2 [14]:

$$V_{OC} = E_{LUMO}^{Colorant} - E_{CB}^{TiO2} \quad \text{(III-2)}$$

- ***Densité du courant en court-circuit J_{sc}***

La densité du courant en court-circuit correspond à la densité de courant fournie lorsqu'une tension nulle est appliquée. Une valeur Jsc élevée est associée à une capacité d'absorption lumineuse intense et à une efficacité d'injection d'électrons élevée (Φ_{inject}) du sensibilisateur à l'état excité dans la bande de conduction de TiO_2 . Jsc exprimé par l'équation suivante [15] :

$$\int LHE\ \Phi_{inject}\ \eta_{collect}\ d\lambda \quad \text{(III-3)}$$

Jsc est proportionnel à l'efficacité de collecte de lumière (LHE) à la longueur d'onde d'absorption maximale, Φ_{inject} est l'efficacité d'injection d'électrons et $\eta_{collect}$ est l'efficacité de collecte de charge. Par conséquent, le sensibilisateur conçu avec des valeurs de LHE et de $\Phi_{injection}$ plus élevées doit posséder un Jsc plus élevé.

Sur la base de la loi de Beer, le LHE [16] calculé du sensibilisateur peut être quantifié par l'équation suivante:

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

où *f* est la force de l'oscillateur du colorant associée à la longueur d'onde correspondant au pic d'absorption. Φ_{inject} est lié au changement d'énergie libre $\Delta G_{injection}$ (en eV) pour l'injection d'électrons sur une surface de dioxyde de titane. $\Delta G_{injection}$ affecte la vitesse d'injection d'électrons et donc la densité de courant Jsc dans le DSSC. D'après Katoh [17], $\Delta G_{injection}$ peut être calculée par l'équation suivante :

$$\Delta G_{injection} = E_{ox}^{dye*} - E_{TiO2}^{CB} \quad \text{(III-5)}$$

où E_{ox}^{dye*}est l'énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état excité et E_{TiO2}^{CB} le potentiel de réduction de la bande de conduction de TiO_2 ($E_{TiO2}^{CB} = -4{,}0$ eV) [18]. La E_{ox}^{dye*}peut être calculé par l'équation suivante :

$$E_{ox}^{dye*} = E_{ox}^{dye} - E_{00} \qquad \text{(III-6)}$$

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

II.2. Méthodes de calcul

Tous les calculs théoriques ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian09 [19]. Les propriétés structurales de tous les composés M1 – M10 dans leurs états fondamentaux et en phase gazeuse ont été optimisées à l'aide de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP [20-22]. L'ensemble de base utilisé pour tous les atomes, C, H, O, N, et S, est 6-31G (d, p). Ce niveau de théorie a prouvé son efficacité dans l'étude de systèmes analogues [23-24]. Le calcul des fréquences est effectué au même niveau de la théorie et a montré la nature stationnaire des géométries optimisées à un minimum d'énergie.

Les propriétés optoélectroniques de ces composés D-π-A ont été déterminées en utilisant la théorie TD-DFT. Pour vérifier la fiabilité de la méthodologie TD-DFT, nous avons testé différentes fonctionnelles d'échange et corrélation. Il s'agit des fonctionnelles : PBE0 [25-26], BHandHLYP [27], ωB97XD [28], M062X [29] et CAM- B3LYP [30]. Et ce, afin d'évaluer l'effet des différentes fonctionnelles sur les énergies des états excités.

Par ailleurs, pour tenir compte de l'effet du solvant, le modèle du continuum polarisé du formalisme de l'équation intégrale (IEF-PCM) [31-32] a été utilisé pour calculer l'énergie d'excitation. Les forces de l'oscillateur et les énergies des états excités ont été déterminées à l'aide de calculs TD-DFT à partir des géométries optimisées au niveau DFT.

III. Résultats et discussion

III.1. Effet de la fonctionnelle

Afin de sélectionner la meilleure fonctionnelle susceptible de traduire raisonnablement les colorants conçus, nous avons testé plusieurs fonctionnelles sur le composé de référence M1. Les résultats théoriques ainsi obtenues sont comparés aux résultats expérimentaux.

Tableau III-1: Les valeurs des énergies EHOMO, ELUMO et Egap du compose M1 calculées au niveau DFT avec différentes fonctionnelles, comparées aux valeurs déterminées expérimentalement.

Fonctionnelle	E_{HOMO}(eV)	E_{LUMO}(eV)	E_{gap}(eV) / ER*
BHandHLYP	-6.114	-1,565	4,549 / 2,349
M062X	-6,373	-1,782	4,590 / 2,390
ωB97XD	-7,044	-0,931	6,113 / 3,913
PBE0	-5,494	-2,469	3,025 / 0,825
CAM-B3LYP	-6,422	-1,453	4,968 / 2,768
B3LYP	-5,252	-2,558	2,694 / 0,494
Exp.[8]	-5,600	-3,400	2,200

*ER: Erreur relative à E_{gap} (eV).

L'étude des valeurs reportées dans le Tableau III-1, montre que parmi toutes les fonctionnelles utilisées, la fonctionnelles B3LYP est celle qui traduit convenablement les valeurs expérimentales. En effet, l'erreur relative calculée pour E_{gap} par cette fonctionnelle est la plus petite (0,494 eV).

D'autre part, l'erreur relative obtenue par la fonctionnelle PBE0 (RE = 0,880 eV) par Y. Wen et al. [33] dans une étude récente, est légèrement est surestimée par rapport à celle calculée dans cette étude au niveau B3LYP.

A cet effet, la fonctionnelle B3LYP sera utilisée pour le calcul des propriétés électroniques des neuf colorants conçus.

III.2. Structures géométriques des molécules conçues de type D-π-A

Tous d'abord, pour effectuer une étude structurale des composés conçus, nous avons déterminé les géométries moléculaires de M1 à M10 en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (d, p). Nous notons que les spectres vibrationnels calculés pour tous les sensibilisateurs ont une fréquence imaginaire nulle, ce qui prouve que les géométries optimisées se situent au minimum de la surface potentielle. Les principaux paramètres géométriques optimisés des composés étudiés dans leurs états fondamentaux (S0), tels que les angles dièdres Φ1 et Φ2 qui représentent respectivement l'angle de torsion entre le groupement donneur (D) et le π-espaceur d'une part et le π-espaceur et l'accepteur (A) d'autre part, nous avons déterminé aussi les distances d1 et d2 qui sont respectivement le pont (bridge) de transfert de la charge entre le donneur et la partie accepteur à travers l'espaceur (Tableau III-2). Les structures géométriques optimisées sont représentées sur la Figure III-2.

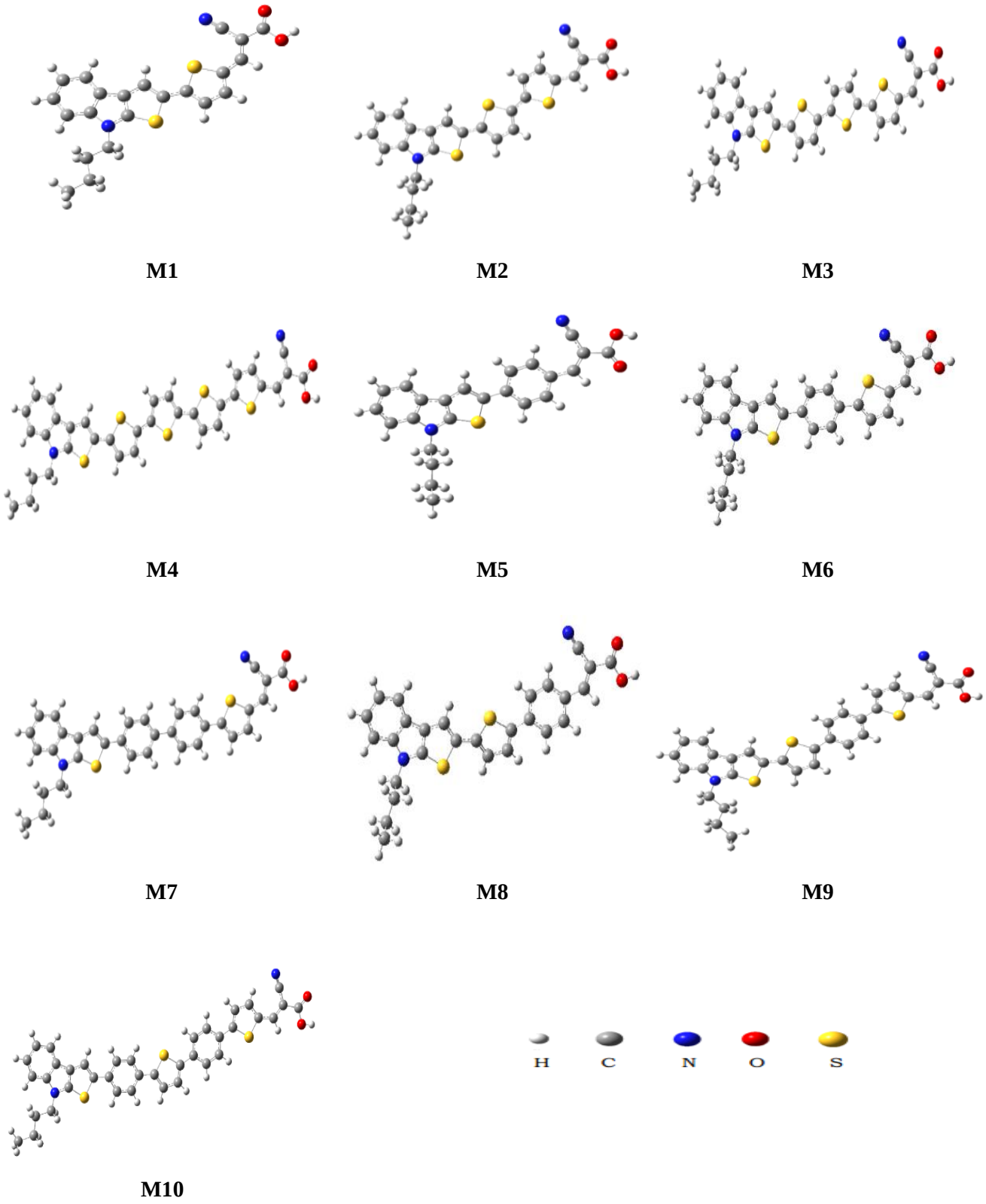
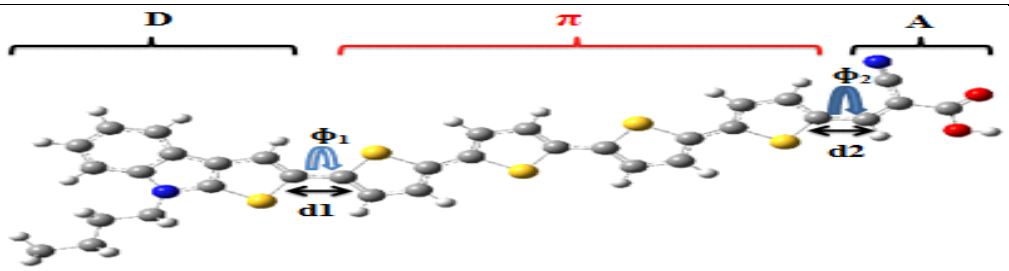


Figure III-2: Structures optimisées des composés M1 – M10 calculées au niveau B3LYP/6-31G(d,p).

Tableau III-2: Paramètres structuraux, les angles dièdres Φ (◦) et les distances d (Å) des composés étudiés.



Composés	Φ_1	Φ_2	d1	d2
M1	2,44	0,15	1,435	1,418
M2	12,08	0,07	1,439	1,426
M3	14,20	0,11	1,440	1,424
M4	15,46	0,11	1,441	1,420
M5	13,74	0,02	1,453	1,444
M6	19,84	0,72	1,457	1,426
M7	23,36	0,75	1,461	1,426
M8	17,98	0,34	1,441	1,447
M9	18,26	0,69	1,442	1,426
M10	19,27	0,35	1,443	1,448

D'après les résultats du Tableau III-2, on remarque que Φ_2 est quasi-similaire pour les dix composés. Sa valeur varie entre 0,15° et 0,75 °. En revanche, l'angle Φ_1 varie entre 2,44 ° et 19,27 °. Ce qui montre la structure des composés M2–M10 est légèrement tordue en comparaison avec elle de la molécule de référence M1, ce qui est probablement dû aux effets stériques entre le groupe donneur D et le pont π.

L'analyse des valeurs des longueurs de liaisons (d_1, d_2) reportées dans le Tableau III-2 montrent qu'elles se situent dans l'intervalle 1,418 Å -1,461 Å, ce qui stipule que les liaisons D-π et π-A ont un caractère d'une double liaison C = C. Ces résultats montrent la présence d'une parfaite conjugaison π le long du squelette D-π-A des différents composés conçus.

En somme, les valeurs des angles (Φ) et des distances (d) suggèrent que le transfert de charge intramoléculaire (TCI) dans les molécules étudiées a lieu, favorisant, ainsi, le déplacement des spectres d'absorption vers des longueurs d'onde plus grandes (effet bathochrome).

III.3. Orbitales moléculaires frontières et niveaux d'énergie

Pour s'assurer que le transfert de charge entre le donneur et l'accepteur est efficace, nous avons calculé par DFT/B3LYP/6-31G(d,p) l'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO des dix molécules étudiées Mi (i = 1 à 10). Les valeurs de ces énergies sont présentées dans le Tableau III-3.

Tableau III-3: Les valeurs des énergies E_{HOMO}, E_{LUMO} et E_{gap} des composés étudiés calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).

Composés	E_{HOMO}(eV)	E_{LUMO}(eV)	E_{gap}(eV)
M1	-5,252	-2,558	2,694
M2	-5,116	-2,748	2,367
M3	-4,980	-2,803	2,177
M4	-4,871	-2,803	2,068
M5	-5,333	-2,503	2,830
M6	-5,197	-2,668	2,531
M7	-5,061	-2,667	2,395
M8	-5,116	-2,612	2,503
M9	-5,007	-2,721	2,286
M10	-4,925	-2,694	2,231
TiO_2	-	-4,000	-

L'examen des énergies E_{HOMO}, E_{LUMO} et E_{gap} révèle que la nature de l'espaceur affecte considérablement ces énergies. En effet, l'augmentation de la longueur du système π conjugué par une introduction successive du thiophène (M1–M4) engendre une réduction de l'énergie du gap de 2,694 eV (M1) à 2,068 eV (M4). D'autre part, nous avons pu constater que la valeur de cette énergie croît sensiblement lors de la substitution du thiophène par le phényle (E_{gap} (M5) > E_{gap} (M1), E_{gap} (M7) > E_{gap} (M9) et (E_{gap} (M10) > E_{gap} (M4)). Aussi, nous avons pu observer que l'enchainement thiophène – phényle dans le bridge π n'est pas sans effet sur cette énergie (E_{gap} (M6) > E_{gap} (M8)).

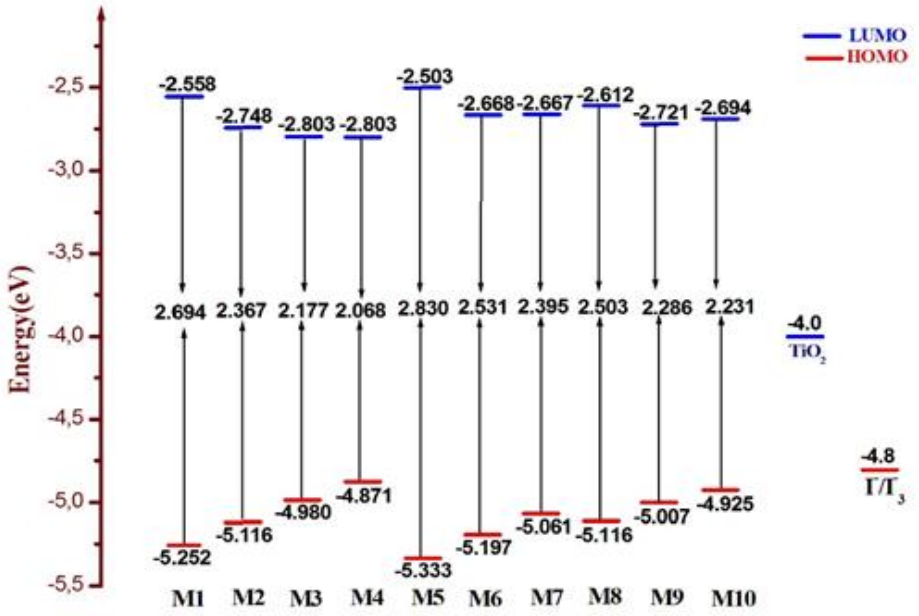


Figure III-3: Diagramme énergétique des composés étudiés Mi (i=1-10), TiO_2 et de l'électrolyte (I^- / I_3^-).

Sur la Figure III-4, nous présentons le schéma des densités électroniques des orbitales frontières des composés M1–M10. Ces orbitales ont des caractéristiques de distribution quasi-analogues. En effet, toutes les orbitales HOMO montrent une densité électronique répartie sur l'ensemble de la molécule avec une légère prédominance sur le donneur (D). En revanche, les densités électroniques déterminées pour les orbitales LUMO sont essentiellement réparties sur le système π de l'espaceur et sur l'attracteur.

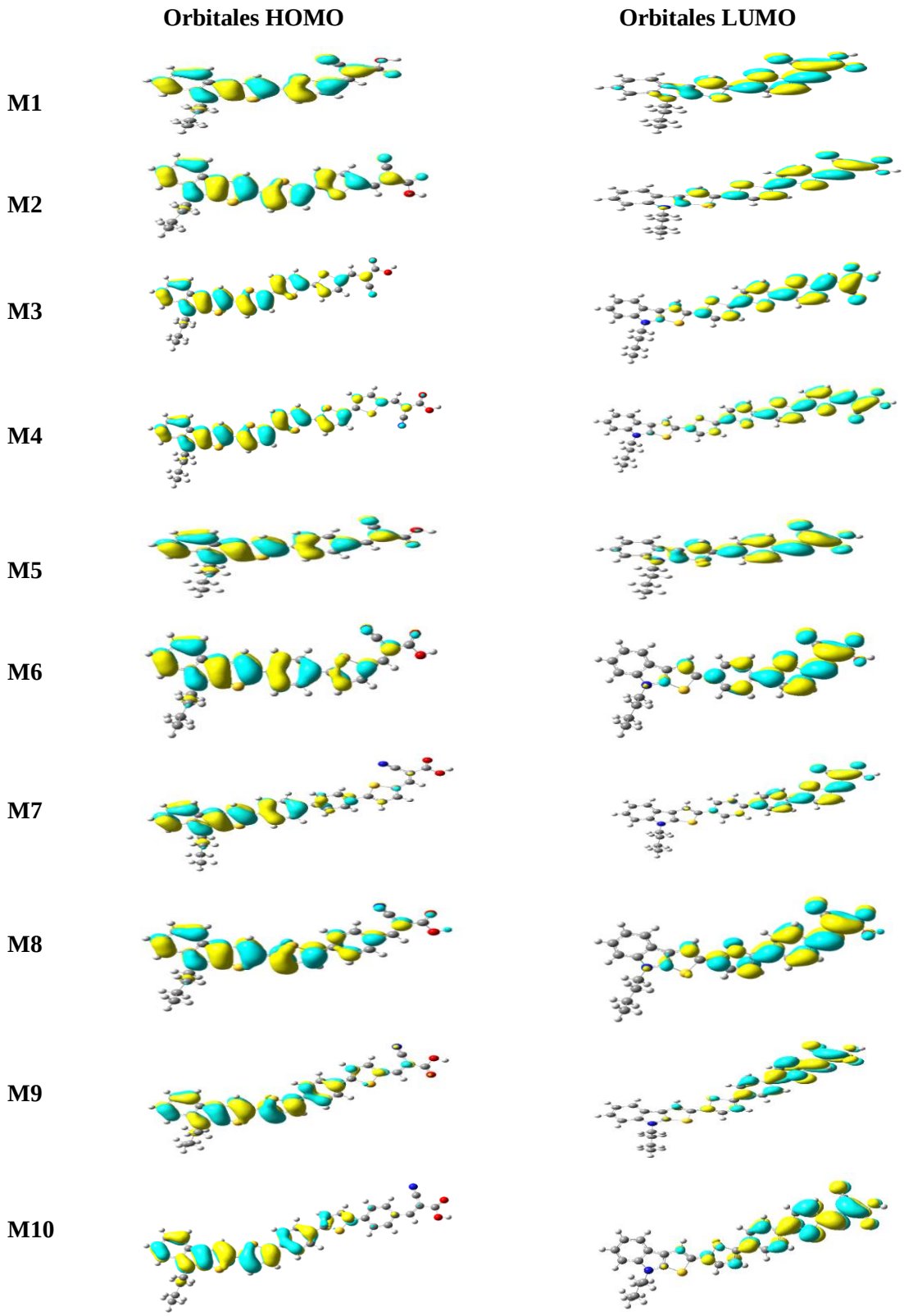


Figure III-4: Répartition de la densité électronique sur HOMO et LUMO des composés étudiés.

III.4. Les propriétés d'absorption

Le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation est très important pour décrire minutieusement l'énergie d'excitation des colorants, et avoir une idée plus précise sur les états excités qui donnent lieu aux spectres d'absorption des colorants considérés. Dans ce travail, cinq différentes fonctionnelles d'échange-corrélation, incluant trois fonctionnelles hybrides (PBE0, M062X et BHandHLYP) et deux fonctionnelles corrigées à longue distance (CAM-B3LYP et ωB97XD), ont été testées pour étudier l'influence des fonctionnelles sur l'énergie de transition verticale de la molécule de référence M1.

Tableau III-4 : Effets des fonctionnelles sur l'estimation de l'énergie d'excitation verticale (ΔE), et sur la longueur d'onde d'absorption (λ_{abs}) du composé de référence M1 calculé avec la base 6-31G(d,p).

Fonctionnelle	ΔE(eV) /RE*	λ_{abs}(nm) /RE**
BHandHLYP	2,699 /0,529	459,30/44,70
M062X	2,675/0,535	463,45/40,55
ωB97XD	2,745/0,605	451,65/52,35
CAM-B3LYP	2,690/0,550	460,91/43,09
PBE0	2,454/0,314	505,17/1,17
Exp. [8]	2,140	504,00

RE*: Erreur relative à ΔE (eV).

RE**: Erreur relative à λ_{abs} (nm).

Les valeurs de l'énergie d'excitation verticale et de la longueur d'onde d'absorption calculées par la fonctionnelle l'hybride PBE0 (75% d'échange PBE et 25% HF) (Tableau III-4) montrent un meilleur accord avec les valeurs expérimentales en comparaison avec celles déterminées par M062X (54% de HF Exchange) et BHandHLYP (50% de B88 et 50% d'échange de HF). Pour les fonctionnelles corrigées à longue distance CAM-B3LYP et ωB97XD, les valeurs calculées pour cette énergie de transition verticale sont surestimées par rapport à celles déterminées expérimentalement.

Pour ces raisons, nous avons retenu la fonctionnelle hybride PBE0 pour la simulation des spectres d'absorption UV / Vis des colorants étudiés.

Tableau III-5: Les valeurs λmax, ΔE et OS des composés Mi (i=1-10) déterminées par TD-DFT/PBE0/ 6-31G(d,p) dans le solvant ($CHCl_3$).

Composés	Etat éxcité	Composition principale		λ_{max} (nm)	ΔE(eV)	OS
M1	**S0 →S1**	**HOMO→ LUMO**	0,70	505,17	2,454	1,174
M2	**S0 →S1**	**HOMO→ LUMO**	0,70	582,78	2,128	1,374
M3	**S0→S1**	**HOMO→ LUMO**	0,70	630,23	1,967	1,482
M4	**S0 → S1**	**HOMO→ LUMO**	0,69	655,52	1,891	1,559
M5	**S0 → S1**	**HOMO→ LUMO**	0,70	483,72	2,563	1,205
M6	**S0 → S1**	**HOMO→ LUMO**	0,70	541,38	2,290	1,089
M7	**S0 → S1**	**HOMO→ LUMO**	0,70	537,90	2,305	0,588
M8	**S0 → S1**	**HOMO→ LUMO**	0,70	550,41	2,253	1,245
M9	**S0 → S1**	**HOMO→ LUMO**	0,70	584,02	2,123	1,037
M10	**S0 → S1**	**HOMO→ LUMO**	0,70	572,87	2,164	0,946

Les valeurs de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), de la force d'oscillateur correspondante (OS) et de l'énergie d'excitation verticale (ΔE) calculées par la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle PBE0/6-31(d,p) pour la série des composés M1 - M10 sont répertoriées dans le Tableau III-5. Les spectres d'absorption des dix colorants simulés dans une solution de chloroforme sont présentés sur la Figure III-5, qui montre que tous les composés absorbent dans le domaine du visible. Leurs spectres d'absorption s'étendent de 319 nm à 655 nm.

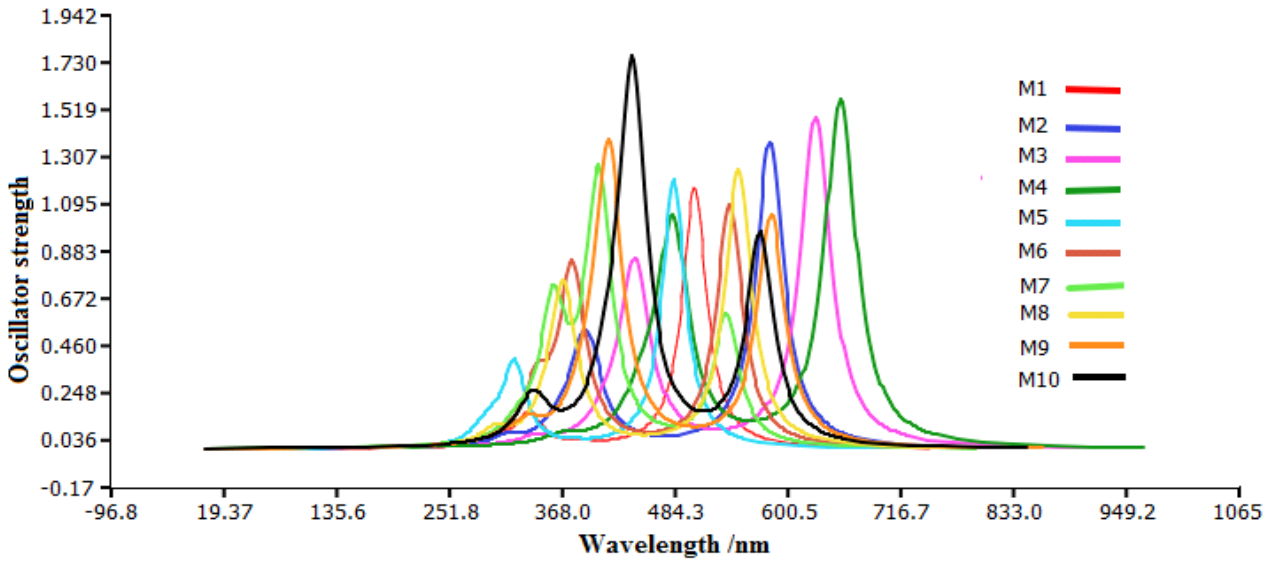


Figure III-5: Simulation des spectres d'absorption des colorants étudiés en présence du solvant ($CHCl_3$).

La Figure III-5 montre que les spectres d'absorption subissent un effet bathochrome lors de l'introduction successive des unités de thiophène dans le bridge π. Ainsi nous pouvons constater que λ_{max} (M1) < λ_{max} (M2) < λ_{max} (M3) < λ_{max} (M4). Cet effet bathochrome s'explique par l'augmentation de la délocalisation des électrons π. En revanche, l'effet inverse, hypsochrome, est observé lors de la substitution de thiophène par le phényle λ_{max} (M5) < λ_{max} (M1), λ_{max} (M3) < λ_{max} (M9) < λ_{max} (M7) et λ_{max} (M4) < λ_{max} (M10).

A l'exception du spectre UV-visible de molécule M10, les autres spectres présentent une bande d'absorption intense, vers 483 nm-655 nm, due à la transition HOMO-LUMO (voir tableau III-5). Ces transitions, du type π-π*, possèdent également un fort caractère du type transfert de charge (voir orbitales frontières en Figure III-4 où la densité électronique est transférée du donneur vers la fonction d'ancrage cyanoacrilique.

III.5. Propriétés d'emission

Afin d'étudier les propriétés d'émission de photoluminescence (PL) des composés étudiés, la méthode TD-DFT / PBE0 a été appliquée à la géométrie de l'état excité singulet le plus bas optimisé par la fonctionnelle PBE0 avec la base 6-31G (d, p). Les données du spectre d'émission dans le solvant chloroforme ($CHCl_3$) des composés sont présentées sur la Figure III-6 et les paramètres d'émission correspondants sont répertoriés dans le Tableau III-6.

Tableau III-6: La longueur d'onde d'émission (λ_{emis}), force d'oscillator (OS), déplacement de Stokes (SS) et le temps de vie radiative (τ) des composés obtenus au niveau TD-DFT/PBE0/6-31G (d,p).

Composés	Composition principale		ΔE(eV)	λ_{emis}(nm)	OS	SS (nm)	τ (ns)
M1	**LUMO→HOMO**	0,70	2,243	552,65	1,344	47,48	3,42
M2	**LUMO→HOMO**	0,70	1,886	657,34	1,711	74,56	3,80
M3	**LUMO→HOMO**	0,70	1,685	735,45	1,908	105,22	4,26
M4	**LUMO→HOMO**	0,69	1,569	789,81	2,040	134,29	4,60
M5	**LUMO→HOMO**	0,70	2,319	534,64	1,310	50,92	3,28
M6	**LUMO→HOMO**	0,70	1,997	620,63	1,651	79,25	3,50
M7	**LUMO→HOMO**	0,70	1,867	663,94	1,045	126,04	6,34
M8	**LUMO→HOMO**	0,70	1,962	631,65	1,606	81,24	3,73
M9	**LUMO→HOMO**	0,70	1,754	706,90	1,555	122,88	4,83
M10	**LUMO→HOMO**	0,69	1,717	724,34	1,540	151,47	5,09

Les maximas d'émission des colorants se situent entre 534,64 nm et 789,81 nm. Les constatations évoquées concernant la variation des valeurs de la longueur d'onde d'absorption λ_{abs} en fonction de la nature de l'espaceur sont valables pour la longueur d'onde d'émission λemis, (λemis(M1) > λemis(M2)> λemis (M3) > λémis (M4), λémis (M5) < λémis (M1), λémis (M3) < λémis (M9) < λémis (M7) et λémis (M4) < λémis (M10).

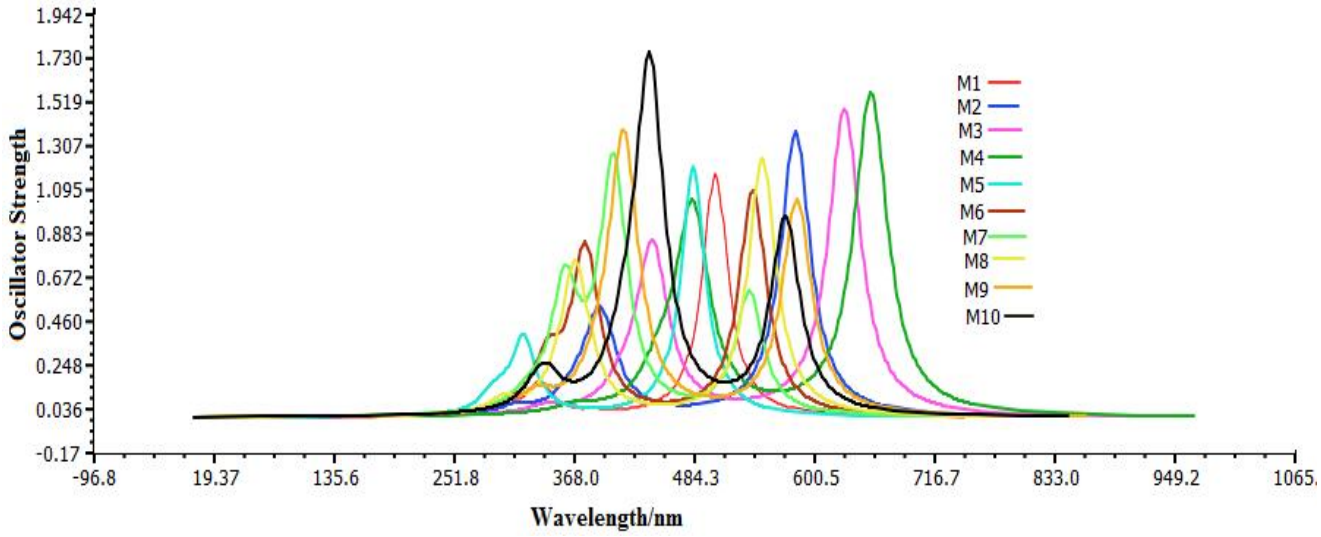


Figure III-6: Simulation du spectre d'émission des composés étudiés calculées au niveau TD-DFT/PBE0/6-31G(d,p).

Le spectre d'émission présente une allure similaire à celle du spectre d'absorption, avec un décalage vers le rouge. On peut noter que ce spectre d'émission est l'image miroir du spectre

d'absorption. Les valeurs du déplacement de Stokes calculées à partir de la différence entre de longueur d'onde de l'absorption λ_{abs} et celle de l'émission λ_{emis} varient entre 47,48 nm et 151,47 nm, attribuées respectivement aux composés M1 et M10. En général, la valeur élevée de SS est attribuée à une grande énergie de réorganisation entre l'état fondamental et l'état excité, entrainant une réduction de transfert de charge intermoléculaire et une injection d'élection dans le bande de conduction de TiO_2.

Le comportement inverse observé dans le spectre d'absorption de M10, en comparaison avec les autres colorants, le pic intense dans le bleu vers 441 nm et le pic faible dans le rouge vers 572 nm, est probablement dû à cette valeur élevée de SS.

Les durées de vie radiatives pour l'émission spontanée des composés étudiés ont été calculées en utilisant les probabilités de transition d'Einstein selon la formule suivante [34]:

$$\tau = \frac{c^3}{2(E_{Flu})^2 f} \qquad \text{(III-7)}$$

où **c** est la vitesse de la lumière dans le vide, E_{Flu} est l'énergie d'excitation et f est la force de l'oscillateur (OS).

Les valeurs ainsi déterminées montrent qu'elles varient de 3,28 à 6,34 ns et augmentent dans l'ordre suivant : M5 <M1 <M6 <M8 <M2 <M3 <M4 <M9 <M10 <M7.

Par conséquent, les longues durées de vie radiatives facilitent le transfert d'électrons et d'énergie.

III.6. Propriétés photovoltaïques

Afin d'éxaminées l'efficacité des molécules étudiées, nous avons calculé les paramètres principaux à savoir, la tension en circuit ouvert (Voc) et la densité du courant en court-circuit (Jsc) aux niveaux B3LYP/6-31G(d,p) et TD-PBE0/6-31G(d,p) respectivement. Les équations de ces paramètres sont présentées dans la partie contexte théorique. Les calculs de $\Delta G_{injection}$, LHE et Voc de tous les colorants sont présentés dans le Tableau III-7. On peut voir sur le tableau que les valeurs de $\Delta G_{injection}$ de tous les colorants sont négatives, indiquant que l'état excité est situé au-dessus de la bande de conduction de TiO_2, donc les sensibilisateurs injecteront spontanément leurs électrons excités dans la bande de TiO_2. A partir du Tableau III-7, on remarque aussi que les valeurs de $\Delta G_{injection}$ calculées sont classées dans l'ordre suivant : M7>M10>M5>M1>M8>M9>M6>M4>M2>M3, montrant que M7 avec la plus grande valeur de $\Delta G_{injection}$ est le sensiblisateur le plus favorable à injecter des électrons dans la bande de conduction de TiO_2. Un autre paramètre lié au rendement de DSSC est le pouvoir des colorants à capter la lumière incidente. Ainsi, la valeur de l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) doit être aussi élevée que possible pour maximiser la réponse photocourant. D'après le Tableau III-7, les valeurs

de LHE trouvées pour tous les colorants se situent dans un intervalle étroit 0,926-0,998, mais elles augmentent légèrement avec l'extention de la conjugaison. Cela montre que tous les colorants conçus dans ce travail donnent une réponse photocourant similaire.

Tableau III-7: Les valeurs des Paramètres électrochimiques estimés pour tous les colorants.

Composés	E_{ox}^{dye}(eV)	λ_{max}^{ICT}(eV)	E_{ox}^{dye*}(eV)	ΔG_{inject}(eV)	f	LHE	Voc (eV)
M1	5,252	2,454	2,798	-1,202	1,131	0,926	1,442
M2	5,116	2,128	2,988	-1,012	1,713	0,981	1,252
M3	4,980	1,967	3,013	-0,987	2,108	0,992	1,197
M4	4,871	1,891	2,98	-1,020	2,426	0,996	1,197
M5	5,333	2,563	2,770	-1,230	1,453	0,965	1,497
M6	5,197	2,290	2,907	-1,093	1,794	0,984	1,333
M7	5,061	2,305	2,756	-1,244	1,848	0,986	1,332
M8	5,116	2,253	2,863	-1,137	1,739	0,982	1,388
M9	5,007	2,123	2,884	-1,116	2,172	0,993	1,279
M10	4,925	2,164	2,761	-1,239	2,745	0,998	1,306

Rappelons que l'efficacité de conversion des cellules solaires à colorant (DSSC) pourrait également être influencée par le changement de la tension en circuit ouvert (Voc). Il existe plusieurs facteurs influençant le Voc des DSSC. Ils sont encore un sujet de débat et la relation directe entre ces facteurs et les structures électroniques des colorants n'est pas encore formulée. Cependant, nous pouvons calculer approximativement la valeur du Voc en nous basant sur la LUMO du colorant et la bande de conduction du semi-conducteur (E_{LUMO}-E_{CB}). En effet, plus cette différence est élevée, plus le transfert de charge est meilleur.

D'après les resultats estimées de Voc regroupés dans le Tableau III-7, nous pouvons constater qu'ils sont compris entre 1,197et 1,497eV et décroissent dans l'ordre suivant : M5 > M1 > M8 > M6 > M7 > M10 > M9> M2 >M3=M4. Ainsi, M5 est le colorant qui présente le Voc le plus élevé. Par conséquent, en se basant sur les bons résultats trouvés de Jsc et de Voc pour le colorant M5, nous pouvons suggérer qu'il est le bon candidat pour les applications en DSSC.

Ces valeurs étant suffisantes pour une éventuelle injection électronique efficace. Par conséquent, tous les composés étudiés peuvent être utilisés comme sensibilisateurs, car le processus d'injection d'électrons de la molécule excitée à la bande de conduction de l'accepteur (TiO_2) et la régénération subséquente est possible dans une cellule solaire sensibilisée au colorant.

IV. Conclusion

Nous venons de présenter une étude DFT et TD-DFT de dix colorants organiques de structure D-π-A à base d'indole. Une analyse théorique détaillée des propriétés géométriques, électroniques, optiques et photovoltaïques desdits colorants a été effectuée.

Il ressort de cette étude que :

- La fonctionnelle B3LYP est appropriée pour prévoir les propriétés géométriques et électroniques des composés étudiés,
- La fonctionnelle PBE0 est adéquate pour la détermination des propriétés optiques,
- Les spectres d'absorption simulés montrent que tous les composés étudiés absorbent de l'UV / Vis et que les modifications conçues ont effet bathochrome,
- Le gap énergétique HOMO–LUMO calculé des composés conçus est nettement inférieur à celui de la molécule de référence,
- Les niveaux énergétiques de la HOMO et de la LUMO des colorants étudiés sont satisfaisants pour une injection électronique dans la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2, et pour une régénération électronique des colorants oxydés par l'électrolyte I_3^-/I^-. Aussi, les valeurs V_{oc} estimées sont suffisantes pour une éventuelle injection d'électrons efficace.
- Les résultats des calculs théoriques montrent que l'élongation du bridge-π par l'incorporation d'unités aromatiques thiophène et/ou du phényle peut affiner et améliorer considérablement les propriétés électroniques, optiques et photovoltaïques des composés étudiés.

Cette étude a montré que les composés étudiés ont des performances pour une utilisation en tant que sensibilisateurs dans les cellules à colorants DSSC.

Références

[1] W. R. Duncan, O. V. Prezhdo. Rev. Phys. Chem., 58 (2007) 143.

[2] S. Kar, J. K. Roy, J. Leszczynski. Comput. Mater., 22 (2017) 1-12.

[3] A. Mishra, P. B. Uerle Angew. Chem. Int. Ed., 51 (2012) 2067.

[4] Z. Tang, W. Tress, O. Inganäs. Mater. Today, 17 (2014) 396.

[5] C. T. Li, H. Y. Chang, Y. Y. Li, Y. J. Huang, Y. L. Tsai, R. Vittal, Y. J. Sheng, K. C. Ho. Acs. Appl. Mater. Inter.7 (2015) 28263.

[6] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K.Oya, J.-i. Fujisawa, M. Hanaya. Chem. Commun. 51 (2015) 15894.

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

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

[9] H.W. Lin, Y.S. Wang, P.F. Yang, K.T. Wong, L.Y. Lin, F. Lin, Org. Electron. 14 (2013) 1037.

[10] Z. Ning, Y. Fu, H. Tian, Energy Environ. Sci. 3 (2010) 1170.

[11] Y.A. Duan, Y. Geng, H.B. Li, X.D. Tang, J.L. Jin, Z.M. Su, Org. Electron. 13 (2012) 1213.

[12] Y.M. Cao, N. Cai, Y.L. Wang, R.Z. Li, Y. Yuan, P. Wang, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 8282.

[13] M.R. Narayan, Renew. Sust. Energy Rev. 16 (2012) 208.

[14] C.R. Zhang, Z.J. Liu, Y.H. Chen, H.S. Chen, Y.Z. Wu, W. Feng, D.B. Wang Curr. Appl. Phys., 10 (2010) 77.

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

[16] W. Fan, D. Tan, W. Q. Deng. Chem. Phys. Chem. 13 (2012) 2051.

17 A. Mahmood, S. U. D. Khan, U. A. Rana. J. Comput. Electron., 13 (2014) 1033.

18 A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 124 (2014) 646.

[19] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V.Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J.Bloino,G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T.Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T.Vreven, J.A. Montgomery, J.J. E.Peralta, F. Ogliaro, M.Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K.Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S.Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V.Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Gaussian Inc., Wallingford, CT, (2009).

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

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

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

[23] M. Bourass, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, S. Bouzzine, F. Serein Spirau, T. Jarrosson, J-M. Sotiropoulos, M. Bouachrine, J. Mater. Environ. Sci. 7 (3) (2016) 700.

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

[25] A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 124 (2014) 646.

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

[27] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Physical Review Letters. 78 (1997) 1396.

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

[29] J.D. Chai, M. Head-Gordon, J. Chem. Phys. 128 (2008).

[30] Y. Zhao, D.G. Truhlar, J. Chem. Phys. 124 (2006).

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

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

[33] Y. Wen, W. Wu, Y. Li, W. Zhang, Z. Zeng, L. Wang, J. Zhang, Journal of Power Sources. 326 (2016) 193.

[34] V. Lukes, A. Aquino, H. Lischka, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 10232.

Chapitre IV: Conception théorique et caractérisation des colorants organiques à base de D-A_1-A avec différents fragments accepteurs (A_1) appliqués dans les dispositifs DSSC

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'effet du groupe π-espaceur (thiophène et benzène) sur l'ajustement et l'amélioration des caractéristiques structurales, électroniques et optiques des colorants organiques d'une structure donneur-π-accepteur (D-π-A). Pour cette raison, nous avons conçu dix molécules à base du Thiéno[2,3-b]indole comme groupement donneur (D) et l'acide cyanoacrylique comme accepteur (groupe d'ancrage), dans le but de les utiliser comme chromophores dans les cellules solaires de type DSSC. Rappelons que le Thiéno [2,3-b] indole (TI) en tant que fragment donneur (D) a reçu, ces dernières années, beaucoup d'attention dans le développement de sensibilisateurs organiques pour la fabrication de cellules solaires à base des molécules organiques efficaces avec un rendement allant de 3 à 6 % [1-6]. En fait, les colorants à base de TI présentent des longueurs d'onde d'absorption importantes, des coefficients d'extinction molaire élevés dans la région UV-visible, ainsi qu'une stabilité à la lumière du soleil. De plus, ces colorants présentent des niveaux d'énergie HOMO-LUMO adaptés favorisant de meilleures performances des dispositifs DSSC [7-8]. Malgré le nombre importants des travaux décrits, l'utilisation de TI comme chromophore pour les DSSC reste restreinte [9-10].

Vu les résultats encourageants des composés étudiés dans le chapitre précédent, nous nous sommes proposés dans ce chapitre de concevoir quatre nouveaux colorants à base de TI (BT-D1, DPP(O)-D2, DPP(S)-D3, QuT-D3 et BBT-D4) d'une architecture D-A_1-A en modifiant cette fois la nature des groupements accepteurs (A_1) (Figure IV-1). Les structures moléculaires de ces composés organiques ont été sélectionnées en se basant sur des sensibilisateurs synthétiques qui ont montré leurs performances dans les dispositifs de DSSC [3]. Les accepteurs (A_1) sélectionnés sont le 1,4 dimethoxypyrrolo[3,4-c] pyrrole, 1,4-bis(methylsulfanyl)pyrrolo[3,4-c] pyrrole, [1,2,5] thiadiazolo[3,4-g] quinoxaline, tandis que le groupement (A) est l'acide cyanoacétique.

Dans ce travail, l'attention se focalisera sur l'analyse du rôle des différents groupements accepteurs d'électrons sur les propriétés structurales, électroniques, photovoltaïques et des spectres d'absorption de cette famille de TI par l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode (TD-DFT) dépendante du temps.

D'autre part, cette étude théorique joue un rôle important dans la mesure où, elle peut fournir des informations sur l'efficacité de la cellule solaire par la détermination des grandeurs dont dépend la (J_{sc}) telle que : l'énergie libre d'injection (ΔG_{inject}), l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) et l'énergie

de réorganisation totale (Λ_{total}), dans le but de trouver des composés potentiels pour les utiliser comme sensibilisateurs dans les cellules de type DSSC.

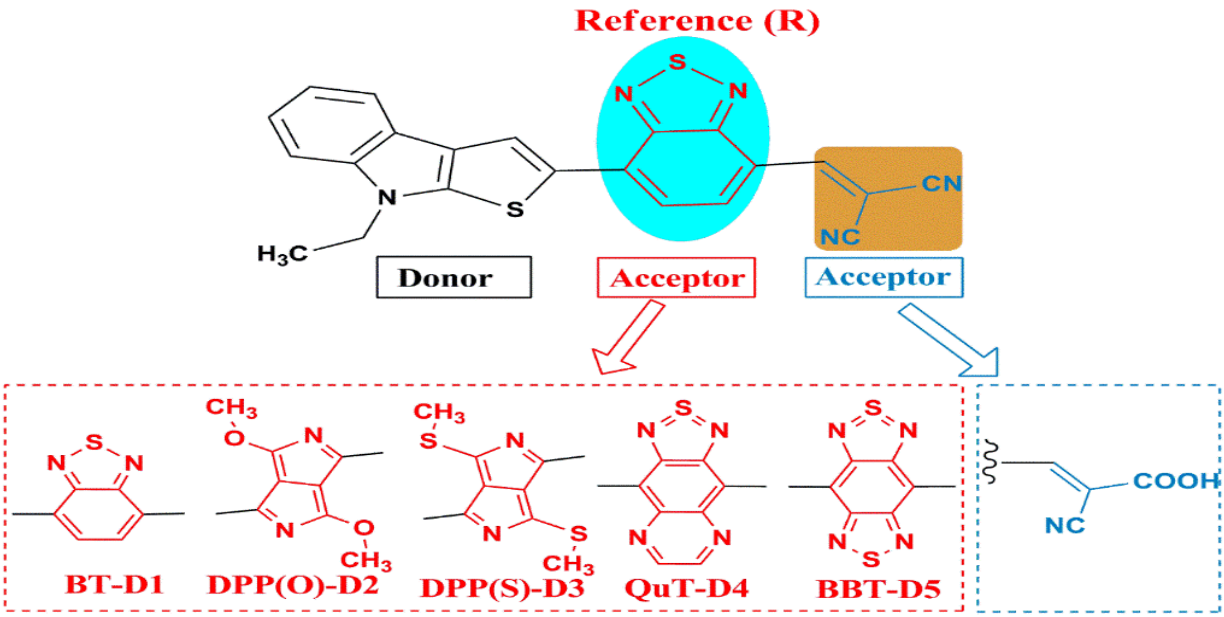


Figure IV-1:Structure chimique des petites molécules de type D-A_1-A.

II. Méthodologie

II.1. Contexte théorique

Le rendement de conversion global (η) est le paramètre clé le plus crucial qui caractérise les performances des dispositifs photovoltaïques est donné par l'équation [11] :

$$\eta = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{inc}} \qquad \text{(IV-1)}$$

où V_{OC}, J_{SC}, FF et P_{inc} sont respectivement la tension en circuit ouvert, la densité du courant de court-circuit, le facteur de forme et la densité de puissance incidente.

Le J_{SC} dans le DSSC est lié à l'interaction entre TiO_2 et les sensibilisateurs, ainsi qu'au coefficient d'absorption des colorants. Il peut être déterminé par l'équation suivante [12] :

$$J_{sc} = \int LHE(\lambda)\Phi_{inj}\eta_{coll}d\lambda \qquad \text{(IV-2)}$$

où LHE(λ) est l'efficacité de collecte de lumière à la longueur d'onde maximale, Φ_{inj} désigne l'efficacité d'injection d'électrons, η_{coll} est l'efficacité de collecte des charges, le η_{coll} peut être considéré comme une constante. En conséquence, LHE (λ) peut être calculé avec [13] :

$$LHE = 1 - 10^{-f} \tag{IV-3}$$

où f représente la force d'oscillateur des molécules à une longueur d'onde spécifique. D'autre part, Φ_{inj} est lié à l'énergie libre d'injection ΔG_{inject} par la relation suivante :

$$\Phi_{\mathrm{inj}} \propto \mathrm{f}(-\Delta \mathrm{G}_{\mathrm{inject}}) \tag{IV-4}$$

ΔG_{inject} peut être estimée par [14]:

$$\Delta \mathrm{G}_{\mathrm{inject}} = \mathrm{E}^{\mathrm{dye}*} - \mathrm{E}_{\mathrm{CB}} \tag{IV-5}$$

où E^{dye*} est l'énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état excité et E_{CB} représente l'énergie de la bande de conduction du semi-conducteur (TiO_2) ($E_{CB}(TiO_2) = -4.0\ eV$). E^{dye*}peut être évaluée à l'aide de l'équation suivante [15]:

$$\mathrm{E}^{\mathrm{dye}*} = \mathrm{E}^{\mathrm{dye}} - \mathrm{E}_{00} \tag{IV-6}$$

où $\mathrm{E}^{\mathrm{dye}}$ désigne l'énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état fondamental, tandis que E_{00} est l'énergie de transition verticale électronique associée à λmax, respectivement. Le $\mathrm{E}^{\mathrm{dye}}$ peut être estimé comme étant un E_{HOMO} négatif.

La tension en circuit ouvert (Voc) est un paramètre cinétique, il peut être estimé à partir de l'expression suivante [16]:

$$\mathrm{V}_{\mathrm{oc}} = \frac{\mathrm{E}_{\mathrm{CB}} + \Delta \mathrm{E}_{\mathrm{CB}}}{\mathrm{q}} + \frac{\mathrm{K_b T}}{\mathrm{q}} \ln\left(\frac{\mathrm{n_c}}{\mathrm{N_{CB}}}\right) - \frac{\mathrm{E}_{\mathrm{redox}}}{\mathrm{q}} \tag{IV-7}$$

où q symbolise la charge de l'électron, K la constante de Boltzmann, T la température absolue, E_{CB} est l'énergie de la bande de conduction du TiO_2 (−4,0 eV), N_{CB} représente la densité effective d'état de la bande de conduction, E_{redox} est le potentiel d'oxydation de l'électrolyte, n_c est le nombre d'électrons dans la bande de conduction et ΔE_{CB} est le décalage de la bande de conduction du TiO_2 qui peut être obtenu par la relation [12]:

$$\Delta \mathrm{E}_{\mathrm{CB}} = -\frac{q \mu_{normal} \gamma}{\varepsilon_0 \varepsilon} \tag{IV-8}$$

où μ_{normal} est le moment dipolaire du composé individuel (colorant) perpendiculaire à la surface du substrat TiO_2, γ est la concentration superficielle des composés (colorants), ε_0 et ε sont respectivement la permittivité de vide et la constante diélectrique. À partir de l'éq. (7) et (8) on peut remarquer qu'un colorant avec une grande μ_{normal} affichera un V_{OC} plus élevé.

Théoriquement, la V_{OC} peut être estimé par l'expression analytique [18-22]

$$V_{OC} = E_{LUMO} - E_{CB}^{TiO2} \quad \text{(IV-9)}$$

où E_{LUMO} correspond à l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse du colorant et E_{CB}^{TiO2} est le LUMO de la bande de conduction TiO_2 ($E_{CB}^{TiO2} = -4.0$ eV).

II.2. Méthode de calcul

Toutes les géométries de l'état fondamental, anionique et cationique des colorants isolés en phase gazeuse ont été entièrement optimisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) associée avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (d, p) [23-24]. Cette méthode est vérifiée et couramment utilisée pour déterminer d'une façon précise les propriétés géométriques, électroniques, photovoltaïques et les spectres d'absorption de nombreux colorants organiques pour les dispositifs DSSC [25-28]. Les calculs de fréquence ont révélé que les structures géométriques optimisées se trouvaient aux points minimum de la surface d'énergie potentielle sans fréquences imaginaires. Les angles dièdres et les longueurs de liaison, les paramètres de transfert de charge (ICT), les orbitales moléculaires frontière HOMO et LUMO et les populations des orbitales naturelles (NBO) ont été calculés sur la base des colorants optimisés.

Les caractéristiques d'absorption UV-visible telles que les longueurs d'onde d'absorption maximales, les forces d'oscillateur et l'énergie d'excitation verticale des colorants ont été simulées par la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) avec le niveau de théorie PBE0/6-31 G(d, p). Afin de simuler l'environnement du solvant CH_2Cl_2 , tous les calculs ont été effectués avec le modèle du continuum polarisable avec le formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM)[29]. Tous les calculs des colorants isolés ont été effectués avec le code Gaussian 09 [30].

III. Résultats et discussion

III.1. Évaluation de la méthodologie de calcul

De nos jours, l'approche de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) est considérée comme une méthode théorique puissante pour prédire les propriétés optiques des systèmes organiques [31-32]. Mais, pour mieux décrire les effets à longue portée comme les effets d'excitation des composés conçus, nous avons testé quatre fonctionnelles hybrides, les plus couramment utilisées, CAM-B3LYP [33], B3PW91 [34], PBE0 [35] et BHandHLYP [36] pour identifier la fonctionnelle la plus appropriée pour étudier nos systèmes.

Pour ce-là, nous avons calculé la valeur de λ_{max} pour la molécule de référence R en utilisant différentes fonctionnelles CAM-B3LYP, B3PW91, PBE1PBE et BHandHLYP et la base 6-31G(d,p).

Pour tenir compte de l'effet du solvant nous avons utilisé le CH_2Cl_2 solvant et le Modèle (IEF-PCM). Les spectres d'absorption obtenus théoriquement et ceux déterminés expérimentalement[3] sont présentés sur la Figure IV-2.

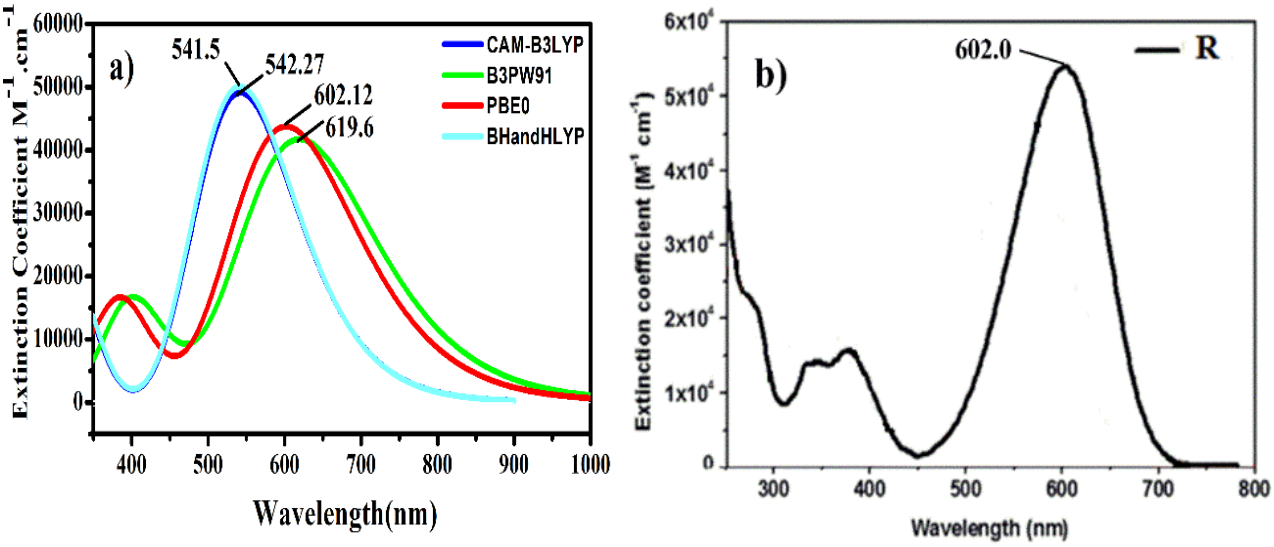


Figure IV-2: a) les spectres d'absorption UV-visible du composé (R) obtenus par les différentes fonctionnelles en utilisant l'approche TD-DFT/6-31 G(d,p)/IEF-PCM dans le CH_2Cl_2. **b)** Spectres d'absorption UV-visible de R obtenu expérimentalement dans le CH_2Cl_2.

D'après l'analyse de la Figure IV-2, on remarque que la valeur 602,12 nm de la longueur d'absorption (λ_{max}) calculée par PBE0 est presque identique à celle obtenue expérimentalement (602,0 nm [3]). Ceci est dû à l'effet important de la partie d'échange de Hartree-Fock de cette fonctionnelle, par conséquent la fonctionnelle PBE0 est la plus appropriée pour étudier les propriétés optiques de nos molécules.

III.2. Structures optimisées des colorants à l'état isolé

Les structures optimisées des colorants D-A_1-A avec diverses unités accepteurs (A_1), à savoir. (BT), (DPP (O), (DPP (S), (QuT) et (BBT) en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31 G (d,p) sont présentées sur la Figure IV-4. Le Tableau IV-1 regroupe les paramètres géométriques sélectionnés. L'angle ϕ_1 désigne l' angle dièdre entre le Thiéno [2,3-b] indole et l'auxiliaire accepteur (A_1), tandis que ϕ_2 est l'angle dièdre entre A_1 et le groupement accepteur (A) (Figure IV-2).



Figure IV-3: D-A_1-A structure indiquant les angles dièdres et les longueurs de liaison.

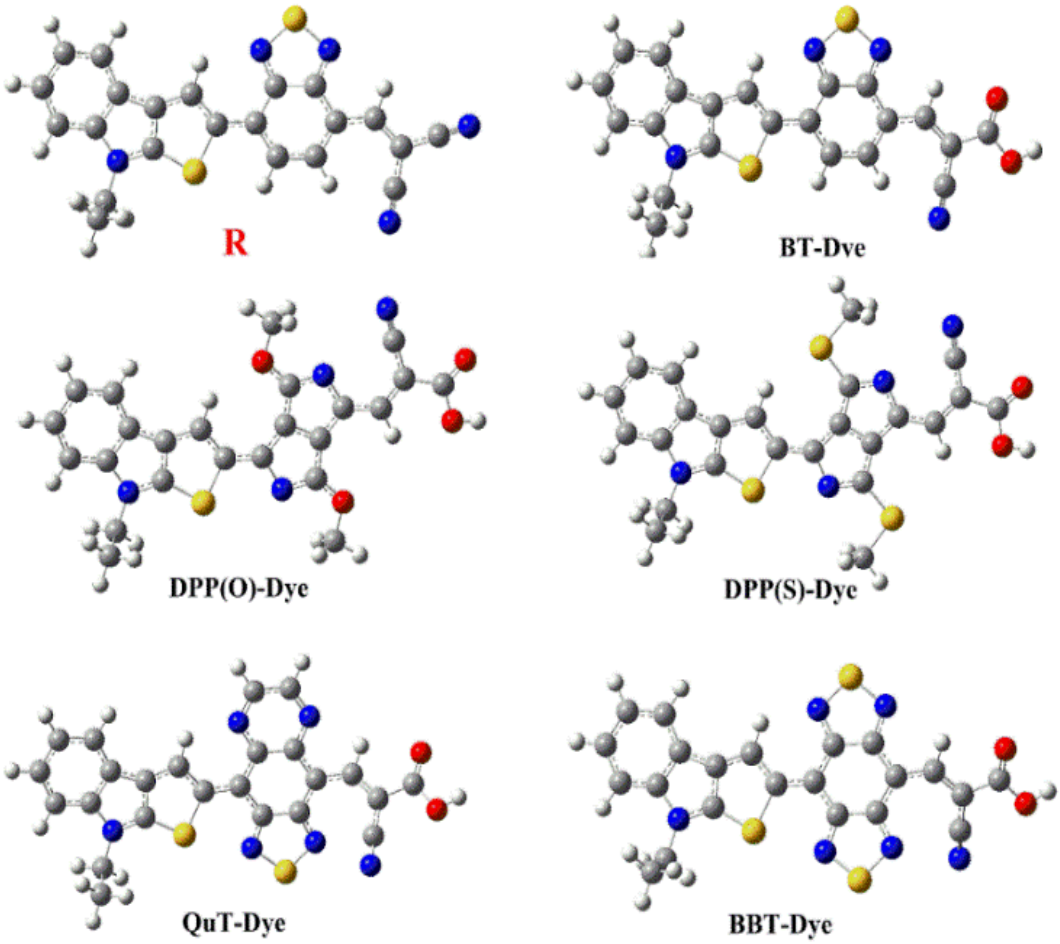


Figure IV-4: Géométries optimisées des colorants étudiés obtenus par DFT au niveau B3LYP / 6-31G (d, p).

Comme nous le savons, le processus de transfert de charge, les propriétés électroniques et optiques sont meilleures avec la coplanarité de la structure géométrique des colorants. A partir du Tableau IV-1, les angles dièdres sélectionnés Φ_1 entre le donneur (D) et l'auxiliaire accepteur (A_1) de tous les colorants sont trouvés de -179,75°, -179,67°, -179,94°, -179,96°, -177,66° et -179,46° pour R à BBT-D5, respectivement. Cela montre que le degré de conjugaison de tous les colorants ne change pas évidemment entre le donneur et l'auxiliaire accepteur, ce qui signifie que tous les colorants conçus ont une conformation plane. Cela facilite le transfert de charge entre les groupes donneur et accepteur et améliorera l'efficacité de collecte de lumière de tous les colorants.

Pour l'angle dièdre (Φ_2), les valeurs obtenues sont comprises entre -179,99 et -152,01°. Lorsque l'unité BT est remplacée par les QuT et BBT, on remarque que les valeurs de Φ_2 ont augmentés d'environ 28° et 24,65°, respectivement. Cette distorsion est probablement due à l'effet stérique des fragments accepteurs QuT et BBT. Dans le cas des accepteurs en R, BT-D1, DPP (O) -D2 et DPP (S) -D3, ils n'ont aucune influence sur l'angle du dièdre (Φ_2), ce qui favorise un bon transfert de charge intramoléculaire (TCI) entre accepteur A et A_1. En revanche, les valeurs des distances r_1 et r_2 (Figure IV-3) de tous les colorants sont comprises entre 1,409 et 1,440Å, ces valeurs sont inférieures à celle d'une liaison simple C-C (1,540 Å) et proche d'une liaison double C=C (1,340Å), ce qui améliore le caractère de TCI, cela est important pour décaler les spectres d'absorption vers le rouge.

Tableau IV-1: Angles dièdres optimisés Φ (°) et longueurs de liaison r (Å) des colorants étudiés calculés au niveau B3LYP/6-31 G (d, p).

Composés	r_1	r_2	Φ_1	Φ_2
R	1,438	1,437	−179,75	179,99
BT-D1	1,440	1,438	−179,67	−179,96
DPP(O)-D2	1,409	1,427	179,94	179,95
DPP(S)-D3	1,410	1,429	−179,96	−179,93
QuT-D4	1,437	1,439	−177,66	−152,01
BBT-D5	1,425	1,431	−179,46	−155,35

III.3. Propriétés électroniques et orbitales moléculaires de frontières (FMO)

La connaissance théorique des niveaux d'énergie HOMO et LUMO des colorants ne peut pas être ignorée lors de l'étude des matériaux appropriés pour les cellules solaires de type DSSC, car elle constitue un facteur très important pour déterminer le transfert de charge intermoléculaire entre le donneur et l'accepteur, l'efficacité de l'injection électronique dans le TiO_2 ainsi que la régénération électronique du colorant oxydé par le couple redox I_3^-/ I^-.

De plus, les longueurs d'onde d'absorption (λ_{max}) et le transfert de charge intramoléculaire (TCI) pourraient être améliorés en réduisant l'écart énergétique HOMO-LUMO. Afin d'étudier l'effet de la substitution de groupement accepteur (A_1), par quatre groupement puissants d'extraction d'électrons, sur les propriétés électroniques des colorants, nous avons calculé les niveaux d'énergie HOMO, LUMO et l'énergie du gap de tous les composés par la B3LYP/6-31 G(d, p) (Tableau IV-2), Cependant, sur la base de l'analyse des niveaux HOMO et LUMO illustrés dans la Figure IV-5, nous observons que les niveaux d'énergie HOMO des composés étudiés sont inférieurs au niveau de l'électrolyte iode/triiodure

et que les niveaux LUMO de tous les composés étudiés sont supérieur au niveau d'énergie de la bande de conduction (BC) du semi-conducteur (TiO_2). Par conséquent, les conditions d'injection des électrons dans la BC de (TiO_2) et la régénération par l'obtention d'électrons à partir d'électrolyte sont satisfaites pour tous les composés. L'écart énergétique (E_{gap}) de R à BBT-D5 est compris entre 2,260 et 1,560 eV (Tableau IV-2). Les colorants conçus avec les unités DPP(O), DPP(S), QuT et BBT comme groupes accepteurs ont un écart d'énergie inférieur par rapport à la molécule de référence (R). Cela peut conduire à une excitation facile des électrons à partir d'HOMO vers la LUMO des composés organiques étudiés, ce qui peut contribuer à une meilleure efficacité de conversion de puissance (η).

Tableau IV-2: Valeurs énergétiques de la HOMO, LUMO, E_{gap} et V_{OC} (en eV) des colorants étudiés.

Composés	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{gap}
R	−5,542	−3,282	2,260
BT-D1	−5,398	−3,079	2,319
DPP(O)-D2	−5,270	−3,197	2,073
DPP(S)-D3	−5,290	−3,369	1,921
QuT-D4	−5,263	−3,450	1,813
BBT-D5	−5,257	−3,697	1,560

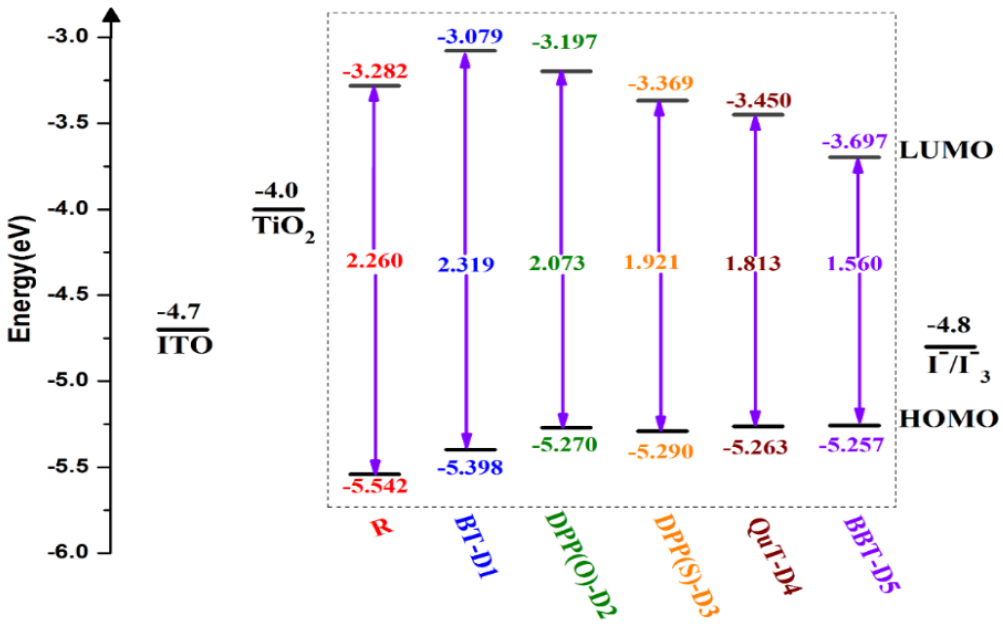


Figure IV-5: Niveaux d'énergie HOMO et LUMO des colorants étudiés et TiO_2 au niveau B3LYP /6-31 G (d, p).

Dans les DSSCs, le processus d'absorption de la lumière et de transfert de charge sont principalement associés aux excitations électroniques qui se produisent de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO). Ainsi, les densités

électroniques des orbitales moléculaires frontières (OMF) de tous les colorants étudiés sont représentés sur la Figure IV-6.

De la Figure IV-6, nous remarquons que toutes les molécules étudiées ont des distributions de densité électronique (OMF) similaires. Pour la HOMO la densité électronique est localisée sur toute la molécule pour tous les colorants étudiés. Alors que les LUMO sont principalement localisée sur les unités acceptrices d'électrons et les groupes d'ancrage. Ce caractère distributif est favorisé par l'incorporation d'unités acceptrices fortes, ce qui est bénéfique au processus de transfert de charge intramoléculaire (TCI) et donc à l'injection facile d'électrons dans la BC du semi-conducteur TiO_2.

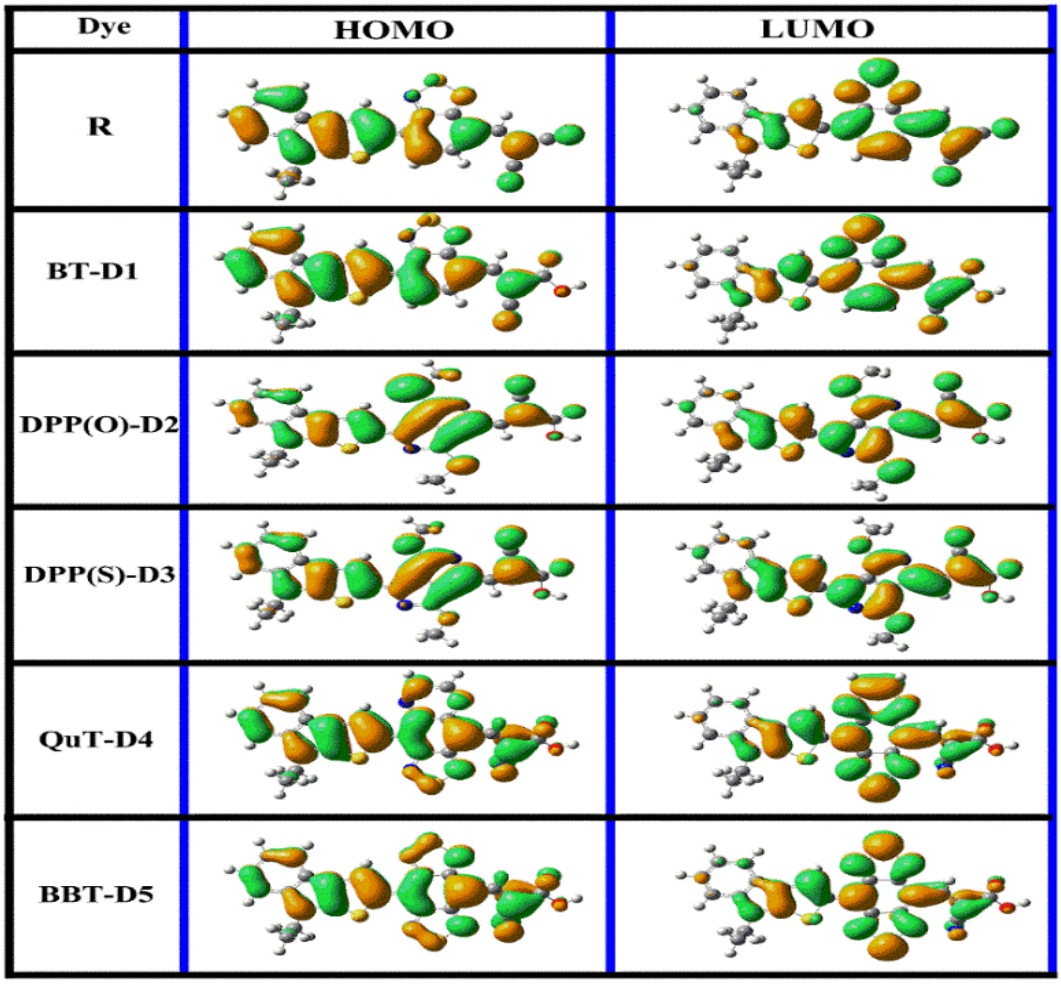


Figure IV-6 : Densités électroniques des orbitales moléculaires frontières (OMFs) calculées au niveau DFT/B3LYP/6-31 G(d, p) de tous les colorants étudiés.

III.4. Analyse NBO des orbitales des liaisons naturelles et densité d'état projetée (PDOS)

Afin d'approcher la quantification du transfert de charge dans les colorants, nous avons déterminé la distribution des charges par l'analyse de population des orbitales naturelles (NBO),

effectuée à partir de la structure optimisée de l'état fondamental (S0) obtenue au niveau DFT/B3LYP et la base 6-31G (d, p) pour les atomes C, H, O, N, S. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV-3. De ce Tableau, nous remarquons que la valeur NBO du groupement (Thieno [2,3-b] indole (TI)) de toutes les molécules conçues à une charge positive qui révèle qu'il s'agit d'un groupe donneur d'électrons et que les valeurs négatives NBO des accepteurs BT, DPP (O), DPP (S), QuT et BBT et du groupe cyanoacrylate (CA) indiquent que ce sont de bons groupements attracteurs d'électrons.

De ce Tableau, on note aussi que les charges atomiques NBO du groupe donneur TI pour R à BBT-D5 sont respectivement de 0,198, 0,178, 0,271, 0,278, 0,269 et 0,306 au, ce qui signifie que DPP (O) -D2, DPP (S) -D3, QuT- D4 et BBT-D5 ont une grande capacité de donation d'électrons que celle de (TI) de R. Concernant les accepteurs (A_1), les charges atomiques NBO de tous les colorants sont dans l'ordre suivant ; R (-0,067 au) = BT-D1 (-0,067 au) <DPP (O) -D2 (-0,158 au) <QuT-D4 (-0,174 au) <DPP (S) -D3 (-0,177 au) <BBT -D5 (-0,192 au) montrent une forte capacité à attirer les électrons. De plus, la charge NBO de l'accepteur CA pour toutes les molécules diminue dans l'ordre R (-0,131au)> BBT-D5 (-0,114 au)> DPP (O)-D2 (-0,113 au) = BT-D1 (-0,113 au) > DPP (S)-D3 (-0,102 au)> QuT-D4 (-0,094 au), indiquant que lors de la photo-excitation, les électrons peuvent parfaitement être transférés du groupe TI au groupe CA.

Tableau IV-3: Les orbitales de liaison naturelle (NBO) (au) et PDOS pour tous les colorants organiques étudiés.

Composés	**NBO**			**OM**	**(PDOS)**		
	D	**A_1**	**A**		**D**	**A_1**	**A**
R	0,198	−0,067	−0,131	**LUMO**	17	60	23
				HOMO	64	24	12
BT-D1	0,178	−0,067	−0,113	**LUMO**	16	62	22
				HOMO	64	25	11
DPP(O)-D2	0,271	−0,158	−0,113	**LUMO**	25	51	24
				HOMO	33	49	18
DPP(S)-D3	0,278	−0,177	−0,102	**LUMO**	24	54	22
				HOMO	28	57	14
QuT-D4	0,269	−0,174	−0,094	**LUMO**	20	37	14
				HOMO	49	72	8
BBT-D5	0,306	−0,192	−0,114	**LUMO**	22	71	7
				HOMO	38	42	19

La composition des orbitales moléculaires des niveaux d'énergie HOMO et LUMO de tous les colorants a été répertoriée aussi sur le Tableau IV-3. Nous voyons que la contribution de la densité électronique de la partie D et A1 dans l'orbitale HOMO de tous les colorants varie respectivement de 28% à 64% et de 24% à 72%, ce qui signifie que l'unité donneur (D) et accepteur (A1) des colorants conçus fournissent une contribution importante de densité électronique pour l'orbitale HOMO. Alors que

la contribution des groupes A1 et A dans l'orbitale LUMO de tous les colorants varie de 37% à 71% pour (A1) et de 7% à 24% pour l'unité (A) et la contribution de (D) dans la même orbitale LUMO varie de 16% à 25%, indiquant que la densité d'électrons est plus délocalisée dans la partie (A), en raison de la présence des hétéroatomes dans les groupes attracteurs d'électrons. Par conséquent, l'injection des électrons à partir de l'orbitale LUMO de (A) vers la BC de TiO_2 serra favorable.

III.5. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)

Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) est l'un des paramètres clés qui fournit un moyen de prédire les centres réactifs, lorsqu'une interaction électrophile et nucléophile se produit, des composés conçus. Nous avons calculé le PES de nos colorants étudiés en utilisant la méthode B3LYP / 6-31 G (d, p) à partir des structures optimisées à l'état fondamental. Comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-7, les régions négatives, positives et neutres sont représentées respectivement par les couleurs rouges, bleue et verte.

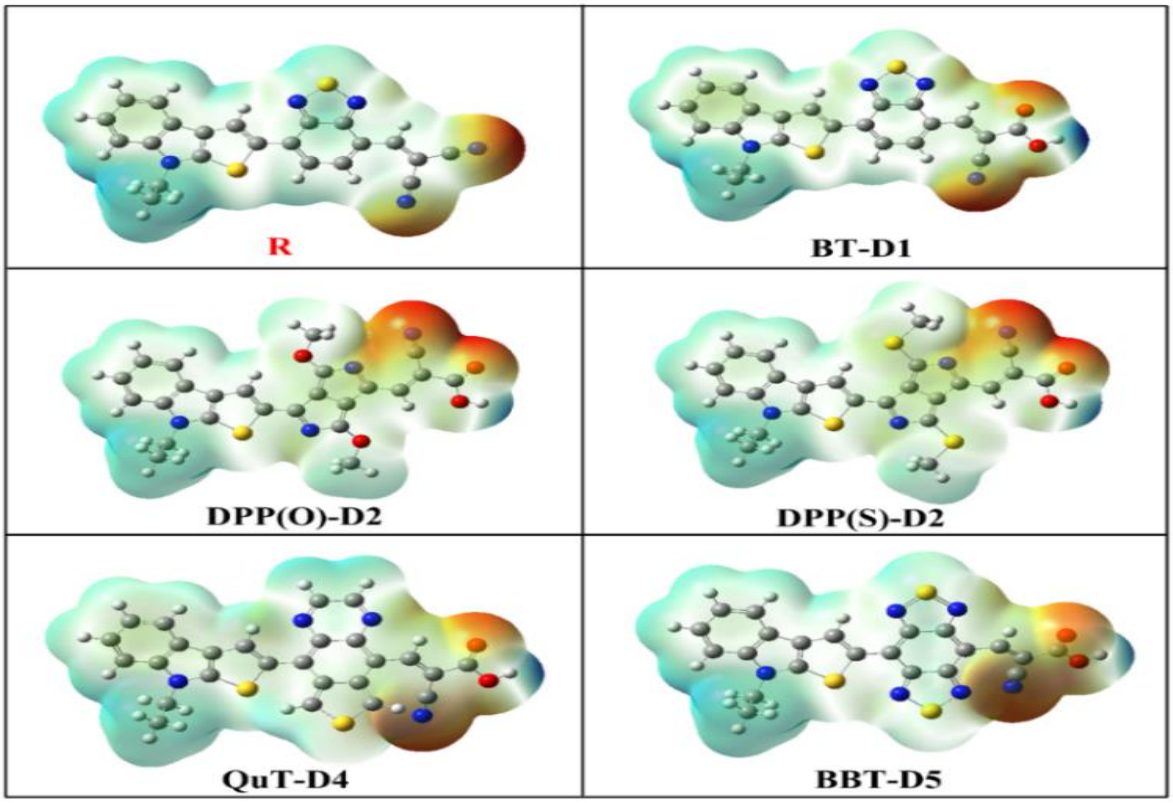


Figure IV-7: Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) calculé et la réactivité pour les composés étudiés.

On remarque que la région négative (couleur rouge) est principalement localisée autour des atomes d'azote du groupe du dicyanovinylène dans le composé R et autour de l'azote et de l'oxygène des unités cyanoacrylates ce qui signifie que cette zone est favorable aux attaques électrophiles; tandis que

la région positive (couleur bleue) est observée sur les atomes d'hydrogène des fragments OH attachés à l'unité cyanoacrylate dans l'accepteur des composés BT-D1, DPP (O) -D2, DPP (S) -D3, QuT-D4 et BBT-D5, indiquant que cette zone est adéquate pour les attaques nucléophiles, tandis que la partie restante (couleur verte) de la molécule présente la région neutre, ce qui signifie un potentiel électrostatique de valeur nulle.

III.6. Paramètres influençant les performances photovoltaïques du DSSC

Afin de comprendre la relation entre l'ajustement des unités acceptrices et leur impact sur divers descripteurs liés à la performance du DSSC, nous avons calculé certains paramètres clés, notamment la tension en circuit ouvert (Voc), l'efficacité de la collecte de la lumière (LHE) et l'énergie libre d'injection (ΔG_{inject}) de tous les colorants conçus en utilisant les niveaux de calculs B3LYP/6-31 G (d, p) et TD-PBE0/6-31 G (d, p). Comme le montre le Tableau IV-4, les valeurs Voc de tous les colorants augmentent dans l'ordre suivant BBT-D5 (0,303 eV) <QuT-D4 (0,550 eV) <DPP (S) -D3 (0,631 eV) <R (0,718 eV) <DPP (O) -D2 (0,803 eV) <BT-D1 (0,921 eV). De plus, le composé BT-D1 a la grande valeur du Voc par rapport au colorant R, cette amélioration de Voc est due au remplacement du dicyanovinylène par le groupe acide cyanoacétique. Par conséquent, on peut supposer que toutes les valeurs de Voc obtenues sont suffisantes pour une éventuelle injection d'électrons efficace dans la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2.

Tableau IV-4: Valeurs calculées de LHE, E_{ex}, ΔG_{inject}, Voc et de l'énergie de réorganisation (Λ_e et Λ_h) pour les colorants conçus.

Composés	E^{dye}	E_{ex}	E^{dye*}	ΔG_{inject}	V_{OC}	LHE	Λ_e	Λ_h	$\Delta\Lambda$	Λ_{totale}
R	5,542	2,060	3,482	−0,518	0,718	0,916	0,220	0,181	0,039	0,401
BT-D1	5,398	2,087	3,310	−0,689	0,921	0,902	0,283	0,218	0,065	0,501
DPP(O)-D2	5,27	1,989	3,280	−0,719	0,803	0,945	0,299	0,327	−0,028	0,626
DPP(S)-D3	5,29	1,818	3,471	−0,528	0,631	0,870	0,246	0,266	−0,020	0,512
QuT-D4	5,263	1,687	3,576	−0,424	0,550	0,822	0,353	0,381	−0,028	0,734
BBT-D5	5,257	1,504	3,752	−0,247	0,303	0,782	0,271	0,255	0,016	0,526

Par ailleurs, pour évaluer la densité du courant de court-circuit (Jsc), qui est liée à l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) et de l'énergie libre d'injection (ΔG_{inject}), nous avons donné dans le Tableau IV-4 les valeurs estimées de LHE qui varient selon : DPP (O)-D2> R> BT-D1> DPP (S)-D3> QuT-D4> BBT-D5. Nous pouvons voir que DPP (O)-D2 (0,945) possède la grande valeur de LHE, suivi de R

(0,916), BT-D1 (0,902), DPP (S)-D3 (0,870) et BBT-D5 (0,782). Par conséquent, ces valeurs confirment que tous les colorants peuvent présenter une grande capacité d'absorption de la lumière. Alors que toutes les valeurs des ΔG_{inject} sont trouvées négatives, ce qui signifie que l'injection d'électrons du LUMO des colorants vers la bande de conduction de TiO_2 est spontanée. Les valeurs estimées de ΔG_{inject} diminuent dans l'ordre suivant BBT-D5 (−0,247)> QuT-D4 (−0,424)> R (−0,518)> DPP (S) -D3 (−0,528)> BT-D1 (−0,689)> DPP (O) -D2 (−0,719). Cela montre que DPP (O)-D2 et BT-D1 ont les valeurs les plus négatives, ce qui peut conduire à une injection d'électrons plus rapide par rapport aux autres colorants. De ces valeurs, nous concluons que tous les colorants sont favorables à une injection efficace d'électrons dans la BC du semi-conducteur TiO_2.

Il est intéressant de noter que l'énergie totale de réorganisation (Λ_{totale}) est considérée comme l'un des paramètres les plus importants influençant la cinétique de l'injection d'électrons et de trous selon la théorie du transfert d'électrons de Marcus [37]. Essentiellement, l'énergie de réorganisation est de deux types : énergie de réorganisation interne et externe.

L'énergie de réorganisation externe est généralement négligeable en raison de son effet non remarquable sur l'énergie totale par rapport à celle de l'énergie interne. Pour cette raison, seulement l'énergie de réorganisation interne (Λ_{total}) qui est calculée dans ce travail. Elle est définie comme la combinaison des énergies de réorganisation des trous et des électrons ($\Lambda_e + \Lambda_h$) [38]. Généralement, la plus petite Λ_{total} signifie que le transfert de charge pourrait être favorable du donneur aux unités accepteurs de molécules. L'énergie de réorganisation d'électron et du trou sont calculées par l'expression suivante :

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

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

où, E_c et E_a représentent les énergies totales du cation, anion des molécules dans leurs géométrie optimisée à l'état fondamental respectivement. E_n représente l'énergie du système neutre dans sa structure optimisée ; E_n^+, E_n^- montre les énergies des molécules cationique et anionique avec les géométries optimisées à l'état neutre ; E_c^0 et E_a^0 sont les énergies des composés neutres à leurs géométries cationiques et anioniques optimisées. Pour les molécules R, BT-D1 et BBT-D4, les énergies de réorganisation des trous Λ_h sont plus petites par rapport aux énergies de réorganisation des électrons Λ_e. Ce résultat montre que ces molécules ont de meilleures propriétés de transfert trous que des électrons.

Tandis que, les molécules DDP(O)-D2, DPP(S)-D3 et QuT-D3 ont des énergies de réorganisation des électrons plus petites que celle des trous. Ce qui indique que la vitesse de transfert des électrons est plus rapide que la vitesse de transfert des trous. De plus, nous remarquons que les molécules BT-D1, DPP(S)-D3 et BBT-D4 possèdent des énergies de réorganisation totales Λtotale inférieures à celles des

molécules DPP(O)-D2 et QuT-D3, ce qui suggères une amélioration des mobilités des porteurs de charges dans les matériaux basés sue les accepteurs BT, DPP(S) et BBT.

III.7. Propriétés optiques des colorants à l'état isolé

Pour avoir un aperçu sur les propriétés optiques des colorants conçus, leurs spectres d'absorption, les longueurs d'ondes d'absorption maximales (λ_{max}), les énergies d'excitation verticales (E_{ex}), les forces d'oscillateur (*f*) ont été calculées, en présence du solvant (CH_2Cl_2), en utilisant l'approche TD-DFT/PBE/6-31 (d, p). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV-5 et représentés sur la Figure IV-8.

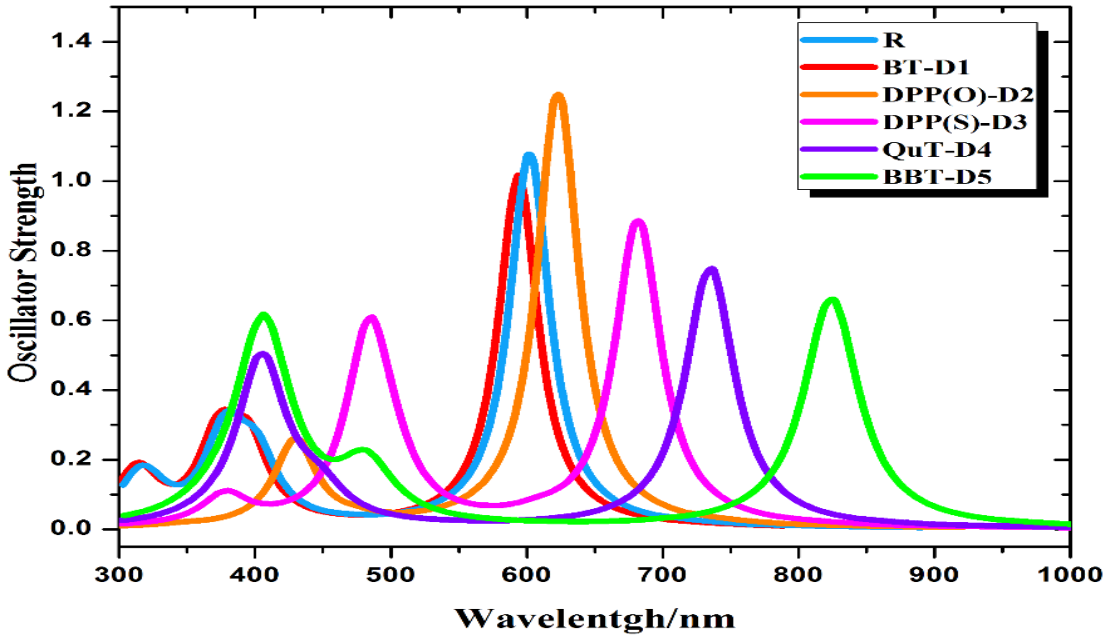


Figure IV-8: Spectres d'absorption calculés pour les colorants étudiés à l'état isolé.

Comme le montre la Figure IV-8, tous les composés présentent une forte bande d'absorption dans la région du visible autour de 593-824 nm, qui peut être attribuée à un transfert de charge intramoléculaire (TIC) entre le groupement donneur d'électrons et le groupement accepteur d'électrons.

Aussi, nous remarquons que les composés QuT-D4 (734 nm) et BBT-D5 (824 nm) sont susceptibles de collecter plus de lumière à de faibles énergies, ce qui est bénéfique pour augmenter l'efficacité de conversion photo-électrique des cellules solaires.

Tableau IV-5: Les principaux paramètres du spectre d'absorption des composés étudiés calculés au niveau TD-DFT / PBE0 / 6-31 G (d, p) dans le solvant CH_2Cl_2.

Composés	état	$\lambda_{max}(nm)$/Eex(eV)	f	Composition MO
R	1	602,12/2,06	1,0805	H-L 70%
	2	466,61/2,66	0,0013	H−1-L 70%
	3	401,28/3,08	0,1741	H-L+1 64%
	4	378,07/3,28	0,2519	H−2-L 70%
BT-D1	1	593,85/2,09	1,0130	H-L 70%
	2	455,39/2,72	0,0010	H−2-L 70%
	3	395,67/3,13	0,2043	H-L+1 65%
	4	373,54/3,32	0,2363	H−2-L 65%
DPP(O)-D2	1	623,08/1,99	1,2604	H-L 71%
	2	560,18/2,21	0,0002	H−3-L 57%
	3	475,23/ 2,61	0,0108	H−2-L 66%
	4	429,82/2,88	0,2493	H−1-L 60%
DPP(S)-D3	1	681,89/1,82	0,8865	H-L 71%
	2	607,26/2,04	0,0132	H−3-L 50%
	3	503,22/2,46	0,0592	H−2-L 42%
	4	484,36/2,56	0,5663	H−1-L 59%
QuT-D4	1	734,93/1,69	0,7520	H-L 71%
	2	532,74/2,33	0,0007	H−1-L 70%
	3	450,17/2,75	0,0326	H−3-L 55%
	4	445,52/2,78	0,0510	H−2-L 53%
BBT-D5	1	824,15/1,50	0,6626	H-L71%
	2	561,63/2,21	0,0006	H−1-L 70%
	3	481,74/2,57	0,1660	H−2-L 69%
	4	406,11/2,57	0,5905	H-L+1 68%
Exp	-	602	-	-

En outre, les résultats du Tableau IV-5 montrent que la substitution du benzothiadiazole (BT) de R par le benzobis (thiadiazole) (BBT) dans BBT-D5 montre un décalage bathochrome élevé d'environ 222 nm. Ce λ_{max} caractérisé par la transition électronique dominante H → L (71%), peut être attribué à une transition π-π *. Ce résultat est probablement lié à la capacité de retrait d'électrons beaucoup plus forte du groupe BBT par rapport aux autres unités. Aussi, les valeurs élevées de λ_{max} obtenues pour le QuT-D4 et le BBT-D5 peuvent s'expliquer par l'étendue de la conjugaison π des groupes accepteurs QuT et BBT et aussi par leur grande affinité électronique.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, quatre nouveaux colorants de la famille de Thiéno[2,3-b]indole ont été conçus et étudiés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et son approche dépendante du temps TD-DFT, en vue d'une application entant que pigment dans les cellules photovoltaïques de type DSSC. L'analyse des résultats des propriétés structuralles, électroniques, optiques et photovoltaïques des sensibilisateurs que nous avons déterminés apparait tout à fait intéressant.

Ainsi, nous avons montré l'impact positif du changement des groupements accepteur (DPP(O), DPP(S), QuT et BBT) sur l'amélioration des propriétés photovoltaïques des colorants étudiés. En effet, nous avons noté que cette substitution diminue la valeur E_{gap}, augmente la valeur de longueur d'onde λ_{max} conduisant à un effet bathochrome sur les bandes d'absorption, déstabilise le niveau HOMO et stabilise celui de LUMO facilitant ainsi, l'injection et la régénération des électrons.

Néanmoins, l'étude des paramètres intrinsèques de cette famille de molécules dérivées de Thiénoindole à l'état isolé nous a permis de sélectionner les meilleurs candidats susceptibles d'être utilisés en cellule solaire hybride (DSSC). Par ailleurs, pour s'assurer que ces paramètres que nous avons étudiés par cette approche moléculaire ne seront pas affectés lors de l'adsorption sur la surface de semi-conducteur (TiO_2), et afin de faire les interaction colorant/ oxyde (TiO_2) (tels que l'injection ou la recapture) et l'interaction colorant/électrolyte (telle que la régénération), il est important de tenir compte de manière explicite de la surface du semi-conducteur et de l'électrolyte dans les calculs, ce qui fera l'objet le sujet du chapitre suivant.

Références

[1] H.R. Qi, X.P. Xu, Q. Tao, Y.M. Zhang, M.B. Zhu, L. Shao, W.G. Zhu, Q. Peng, Y.F. Liao, 142 (2017) 406.

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

[3] T. Zhang, H. Han, Y. Zou, Y.C. Lee, H. Oshima, K.T. Wong, R.J. Holmes. ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (2017) 25418.

[4] F. Baert, C. Cabanetos, M. Allain, V. Silvestre, P. Leriche and P. Blanchard. Org. Lett. 18 (2016) 1582.

[5] X. H. Zhang, Y. Cui, R. Katoh, N. Koumura, K. Hara, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 18283.

[6] J. Kim, S. Chae, D. Gu, S. Hong, S.H. Lee, H.J. Kim, H. Suh. Bulletin of the Korean Chemical Society. 40 (2019) 1208.

[7] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch I. Zorkani M. Bouachrinee, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 407 (2021) 113048.

[8] J. Kim, S. Chae, A. Yi, S. Hong, H. J. Kim, Suh, H. J. Appl. Polym. Sci. 2019, 136 (23) 47624.

[9] Y. Wen, W. Wu, Y. Li, Y. Li T. Qin, Y. Tang, L. Wang, J. Zhang, Organic Electronics, 38 (2016) 61.

[10] Y. Wen, W. Wu, Y. Li, W. Zhang, Z. Zeng, L. Wang, J. Zhang J. Power Sources, 326 (2016) 193.

[11] M. Gr¨atzel, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 1788.

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

[13] A. Mahmood, M.H. Tahir, A. Irfan, A.G. Al-Sehemi, M.S. Al-Assiri, Comput. Theor. Chem. 1066 (2015) 94.

[14] W. Ma, Y. Jiao, S. Meng, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 16447.

[15] T. Koopmans, Physica 1 (1933) 104.

[16] T. Marinado, K. Nonomura, J. Nissfolk, M.K. Karlsson, D.P. Hagberg, L. Sun, S. Mori, A. Hagfeldt, Langmuir 26 (2009) 2592.

[17] C.R. Zhang, Z.J. Liu, Y.H. Chen, H.S. Chen, Y.Z. Wu, W. Feng, D.-B. Wang, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 77.

[18] W.L. Ding, D.M. Wang, Z.Y. Geng, X.L. Zhao, W.B. Xu, Dyes Pigm. 98 (2013) 125.

[19] G. Liang, Y. Yuan, D. Wang, Z. Zhong, J. Xu, Monatsh. Chem. 145 (2014) 1737.

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

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

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

[23] A.D. Becke, Phys. Rev. A (Coll Park) 38 (1988) 3098.

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

[25] M. Hachi, A. Slimi, A. Fitri, S. ElKhattabi, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, Mol. Phys. 118 (2019) 1.

[26] A. Slimi, M. Hachi, A. Fitri, A.T. Benjelloun, S. Elkhattabi, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Khenfouch, I. Zorkani, M. Bouachrine, Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry (2020), 112572.

[27] Y. Fu, T. Lu, Y. Xu, M. Li, Z. Wei, H. Liu, W. Lu, Dye. Pigment. 155 (2018) 292.

[28] Y. Li, B. Xu, P. Song, F. Ma, M. Sun, J. Phys. Chem. C 121 (2017), 12546.

[29] J. Tomasi, B. Mennucci, E.T. Cancès, J. Mol. Struct. 464 (1999) 211.

[30] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

[31] P. Li, Z. Wang, H. Zhang, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 21 (2019) 10488.

[32] H.C. Zhu, C.F. Li, Z.H. Fu, S.S. Wei, X.F. Zhu, J. Zhang, Appl. Surf. Sci. 455 (2018) 1095.

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

[34] D. Avcı, S. Bahçeli, ¨O. Tamer, Y. Atalay, Can. J. Chem. 93 (2015) 1147.

[35] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158.

[36] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 110 (1999) 5029.

[37] Z.L. Zhang, L.Y. Zou, A.M. Ren, Y.F. Liu, J.K. Feng, C.C. Sun, Dye. Pigment. 96 (2013) 349.

[38] A. Datta, S. Mohakud, S.K. Pati, J. Chem. Phys. 126 (2007) 144710.

Chapitre V: Etude théorique de l'influence du changement des auxiliaires accepteurs sur les propriétés optoélectroniques et photovoltaiques des colorants adsorbés sur le TiO_2

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, les colorants organiques à l'état isolé (BT-D1, DPP(O)-D2, DPP(S)-D3, QuT-D4 et BBT-D5) possèdent des propriétés géométriques, électroniques, optiques et photovoltaïques intéressantes, ce qui nous amène à les envisager comme de bonnes molécules pour sensibiliser le semi-conducteur TiO_2 en vue de l'utiliser dans la couche active des cellules solaires de type DSSC. Dans ce contexte

I. Introduction

Les Thiéno [2, 3-b]indole ont été révélés d'être d' excellents précurseurs pour la production des molécules π-conjuguées à faible gap énergétique (Eg) [1,2]. L'utilisation des matériaux de faibles bandes interdites (Eg) est une méthode viable pour une meilleure exploitation du spectre solaire en particulier dans la gamme du proche infrarouge, ce qui conduit à une possible amélioration du photocourant [3-6]. Par conséquent, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la conception et à la synthèse de nouveaux matériaux à faible E_{gap}. La stratégie la plus efficace pour l'obtention de ces matériaux est la synthèse de molécules possédant une structure moléculaire avec des motifs donneur-accepteur (D-A) disposés en alternance. Ce concept d'alternance D-A provoque le rapprochement du niveau d'énergie HOMO et du niveau LUMO, conduisant à une faible bande interdite [7]. Des composés type (D-A) à base de benzothiadiazole ont été étudiés à cette fin par plusieurs groupes de chercheurs [8-11]. Cependant, la majorité de ces matériaux sont de nature amorphe et grâce au niveau élevé du désordre qui leur est associé, l'information structurale n'est pas toujours facile à obtenir expérimentalement. Les études théoriques des structures moléculaires et électroniques des composés π-conjugués ont donné une grande contribution à la rationalisation des propriétés des matériaux connus et à la prédiction des propriétés de ceux encore inconnus. Dans ce contexte, les méthodes de chimie quantique ont été de plus en plus appliquées pour prédire la largeur de la bande interdite et d'autres paramètres des systèmes π-conjugués [12,13].

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps une étude de l'effet des groupements accepteur d'électrons (FigureV-1) sur les propriétés structurales et électroniques des composés à base Thiénoindole à l'état adsorbé sur le TiO_2 par la méthode DFT au niveau PBE0/6-31G(d,p). Dans un second temps, nous explorons par la méthode TD-DFT au même niveau les propriétés d'absorption des systèmes étudiés.

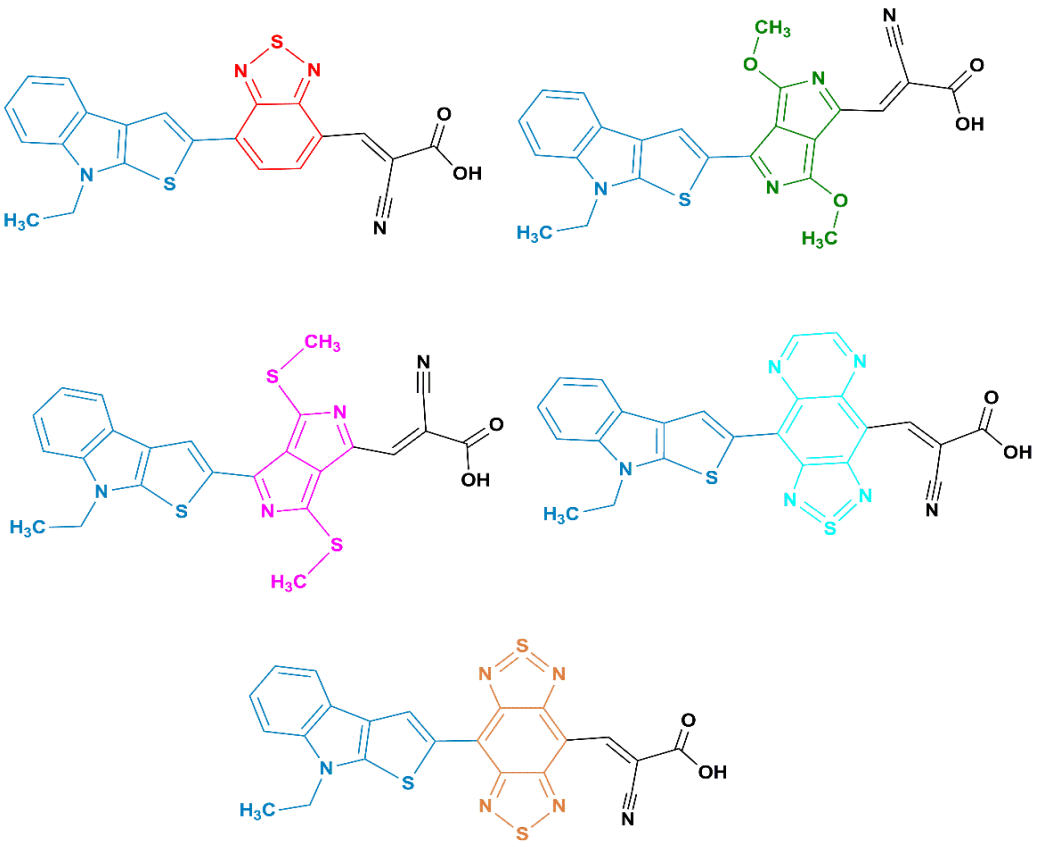


Figure V-1: Structures moléculaires des molécules étudiées à l'état isolé.

II. Méthodologie du travail

Les structures géométriques à l'état fondamental de tous les composés organiques ont été entièrement optimisées par la méthode DFT avec la fonctionnelle d'échange et de corrélation PBE1PBE (PBE0) [14-16], couplée à la base 6-31G(d,p) établie pour les atomes de carbone, oxygène, azote, soufre et hydrogène ,et une autre base qui inclut un potentiel du cœur LANL2DZ pour l'atome de Ti [17] (Figure V-2). Pour confirmer la nature des minima, les calculs de fréquence ont été réalisés sur la base des structures géométriques optimisées à l'état fondmental. Les spectres d'absorption UV-Vis simulés des molécules ont été obtenus par la méthode DFT dépendente du temps (TD-DFT) avec la fonctionnelle PBE1PBE (PBE0) [18,19] en utilisant le modèle de continuum polarisable (IEF-PCM), pour tenir compte les effets de solvant (CH_2Cl_2) [20,21]. Le chlorométhane a été utiliser dans cette étude comme solvant convenable car il est le plus utilisé pour étudier des spectre UV-Visible sur les colorants à base de Thiéno[2,3-b]indole [22-25].

L'analyse de popolation (NBO) [26] à été réalisée par la B3LYP/6-31G(d, p) pour les atomes C, O, H, S, N et au niveau LANL2DZ pour l'oxyde de titane (Ti).

Tous les calculs éffectués ont été réalisés à l'aide de code Gaussian 09 [27].

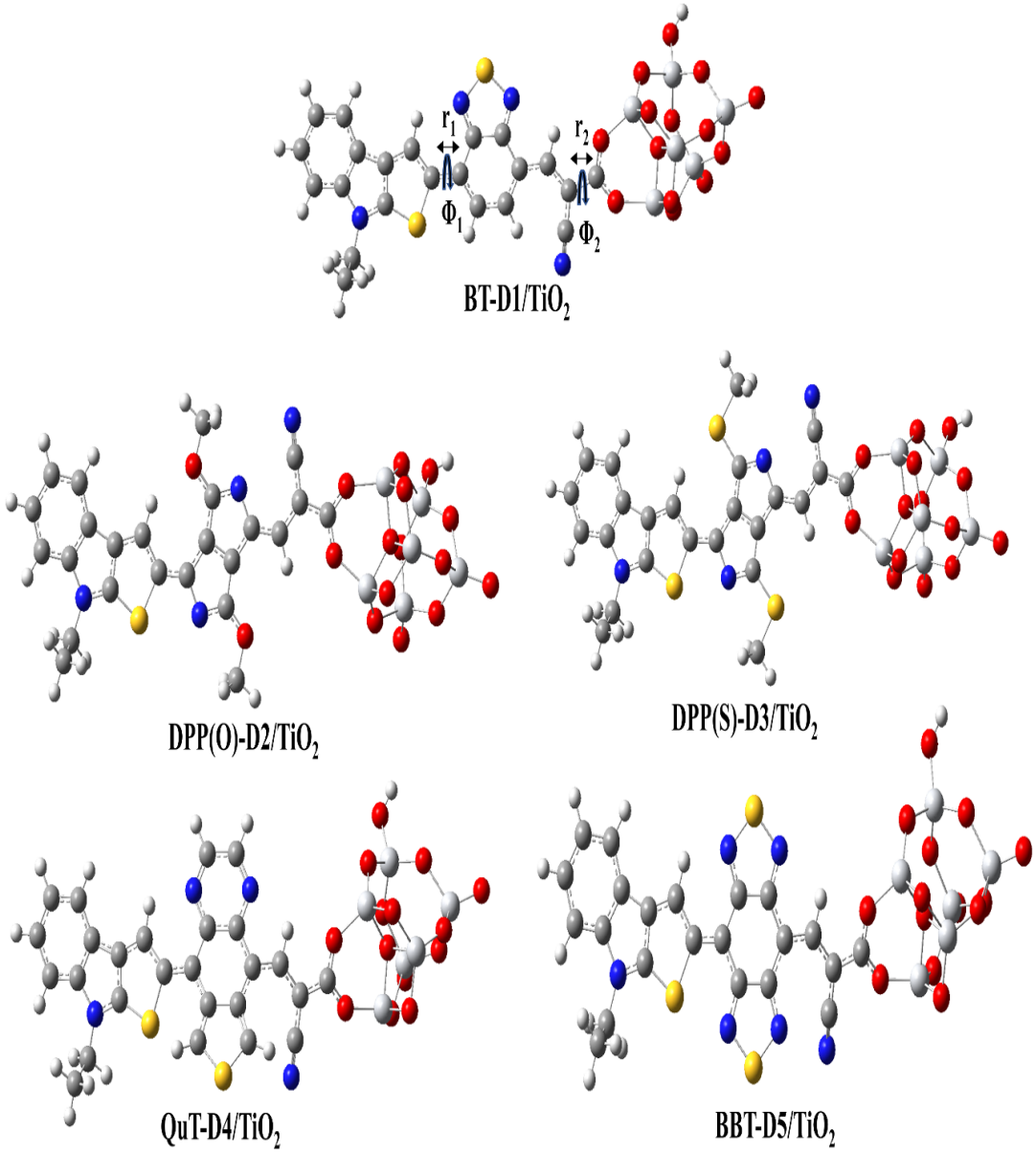


Figure V-2: Structures optimisées des composés étudiés à l'état adsorbé sur $(TiO2)_6$.

III. Résultats et discussion

III.1. Adsorption sur la surface de TiO_2

L'efficacité de conversion d'une cellule photovoltaïque (η) et sa stabilité sont principalement liées à l'adsorption du colorant sur la surface du semi-conducteur (TiO_2) [28]. Actuellement, de nombreux travaux ont été consacrés au processus d'adsorption du colorant sur le TiO_2 [29-32].

Cependant, il existe plusieurs modes de coordination des groupes d'ancrage (les acides carboxyliques) sur la surface d'un oxyde métallique, tels que les modes de liaison monodentate et bidentate. En général, le mode de liaison bidentate a été considéré comme le plus stable par rapport aux autres modes [33, 34].

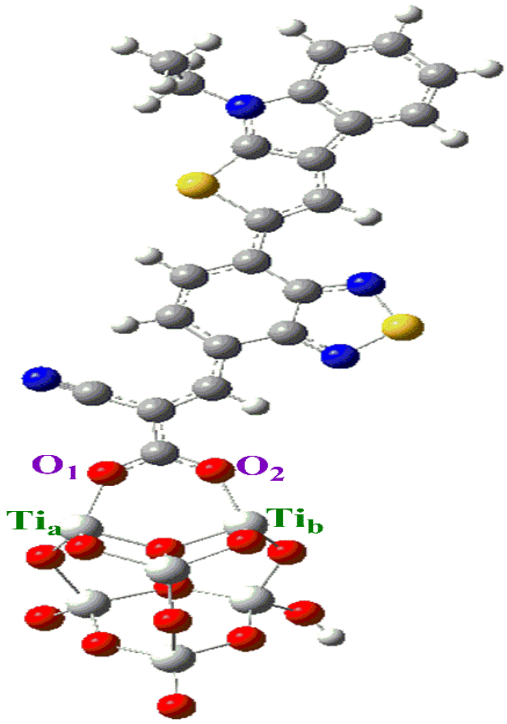


Figure V-3: Représentation de la longueur de liaison Ti-O entre les colorants et le $(TiO_2)_6$.

Dans ce travail les systèmes étudiés ont été adsorbés sur la surface de $(TiO_2)_6$ suivant le mode bidentate avec des distances de liaison Ti_a-O_1 et Ti_b-O_2, entre les atomes d'oxygène du COOH (groupement carboxylate) et les atomes métalliques Ti de la surface (Figure V-3). A partir du Tableau V-1, nous remarquons que les distances de liaison (Ti-O) sont situées entre 1,93-1,95 Å, ce qui signifie que l'adsorption des colorants sur TiO_2 surface est stable [35]. Ces valeurs aussi sont en bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement de l'ordre de 1,93-2,01 Å [36] et avec ceux obtenus théoriquement par le modèle périodique [37]. Finalement, ces résultats nous permettent de constater qu'il y'aurait une forte chimisorption des molécules sur la surface de TiO_2. De plus, nous avons déterminé l'énergie d'adsorption (E_{ads}) qui correspond à l'interaction entre le colorant étudié et le semi-conducteur et qui est estimée à partir de l'expression :

$$E_{ads} = E_{colorant\text{-}TiO2} - (E_{colorant} + E_{TiO2}) \qquad (V\text{-}1)$$

où $E_{colorant\text{-}TiO2}$ correspond à l'énergie totale du complexe colorant/$(TiO_2)_6$, $E_{colorant}$ représente l'énergie totale du colorant isolé, et E_{TiO2} est l'énergie totale du cluster $(TiO_2)_6$.

A partir du résultat de Tableau V-1, les valeurs de l'énergie d'adsorption (E_{ads}) du complexe colorant/TiO_2 pour les composés BT-D1 à BBT-D5 sont -6,49, -6,65, -6,51, -6,55 et -6,51 (eV) respectivement. Ces valeurs négatives de E_{ads} indiquent une adsorption stable sur l'oxyde est stable.

Tableau V-1: Longueur de liaison (Ti-O) en (Å), energie d'adsorption (E_{ads}) en (eV) et moment dipolaire (μ) en (Debye) des composés adsorbés sur $(TiO2)_6$

Composés	Ti_a-O_1	Ti_b-O_2	E_{ads}
BT-D1	1,951	1,948	-6,49
DPP(O)-D2	1,948	1,933	-6,65
DPP(S)-D3	1,951	1,936	-6,51
QuT-D4	1,938	1,932	-6,55
BBT-D5	1,938	1,937	-6,51

III.2. Propriétés géométriques

Les structures géométriques optimisées des composés étudiés dans leur état fondamental, à l'état adsorbé sur la surface du dioxyde de titane ($TiO_2)_6$ sont illustrées sur la Figure V-2 et les paramètres géométriques tel que les longueurs de liasons (**r_1 et r_2**) et les angles dièdre (**Φ_1** et **Φ_2**) déduits à partir des structures géométriques les plus stables sont rassemblés dans le Tableau V-2.

Tableau V-2: Paramètres géométriques des structures optimisées des colorants adsorbés.

Composés	r_1	r_2	Φ_1	Φ_2
BT-D1	1,425	1,415	-179,55	-179,21
DPP(O)-D2	1,396	1,403	179,98	-179,63
DPP(S)-D3	1,397	1,410	-179,19	-178,97
QuT-D4	1,427	1,401	-160,40	-160,87
BBT-D5	1,408	1,402	-179,41	-176,70

A partir des résultats du Tableau V-2, nous remarquons que l'adsorption sur la surface de $(TiO_2)_6$ ne modifie pas d'une manière significative la géométrie des colorants. Les valeurs des angles dièdres Φ_1 et Φ_2 sont de l'ordre de 180°, ce qui est en accord avec la planéité de leurs géométriés.

Les résultats du Tableau V-2 indiquent que tous les colorants absorbés sur la surface de TiO_2 ont un meilleur effet de conjugaison entre le donneur (D) et l'accepteur (A_1) en raison des valeurs des angles dièdres plus proches de 180°, ce qui signifie que les électrons à l'état excité peuvent être injectés avec succès dans la bande de conduction (CB) de TiO_2. Les valeurs des angles dièdres entre l'accepteur (A_1) et le groupement d'ancrage (A) pour tous les colorants ne montrent pas de changement significatif, ce qui présente une meilleure planréité. Lorsque le BT est remplacé par le QuT nous remarquons aussi que

les angles dièdres (**Φ_1 et Φ_2**) de QuT-D4 conduisent à des géométries pliées et les angles dièdres sont de l'ordre de 160°. Il apparait donc que les différents accepteur (A_1) ont peu d'influence sur les longueurs de liaison.

III.3. Propriétés électroniques et orbitales moléculaires frontières (OMFs)

Afin d'explorer le transfert de charge intramoléculaire (TCI) dans l'interface colorant/semi-conducteur, et les propriétés électroniques, telles que les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) et l'écart énergétique (gap) de tous les colorants adsorbés sur le semi-conducteur TiO_2 sont déterminés par la méthode DFT/PBE0/6-31G(d,p). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau V-3.

Tableau V-3: Niveau énergétique des orbitales moléculaires frontières HOMO, LUMO et énergie du gap (en eV) des molécules adsorbées sur $(TiO_2)_6$.

Composés	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{gap}
BT-D1	-5,308	-3,069	2,239
DPP(O)-D2	-5,120	-3,134	1,986
DPP(S)-D3	-5,210	-3,299	1,911
QuT-D4	-5,153	-3,350	1,803
BBT-D5	-5,108	-3,568	1,540

Dans le cas des cellules photovoltaïques de type DSSC, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des colorants, le niveau d'énergie LUMO de l'accepteur (TiO_2) et le niveau HOMO de l'électrolyte (I^-/I_3^-) sont des facteurs très importants pour déterminer si le transfert électronique et la régénération des électrons se produira entre ces espèces. Pour évaluer la possibilité du transfert d'électrons des colorants étudiés existant dans un état excité vers la bande de conduction (BC) de TiO_2, et la régénération d'électrons des colorants par l'électrolyte, les niveaux HOMO et LUMO des composés et ceux de TiO_2 et (I^-/I_3^-) ont été comparés et illustrés dans la Figure V-4.

A partir de la Figure V-4 et le Tableau V-3. Nous remarquons que d'un point de vue énergétique, les niveaux LUMO de tous les colorants/TiO_2 étudiés sont dans la plage -3,069 à -3,568 eV. Il est important de signaler que les niveaux LUMO des tous colorants sont situés au-dessus de la bande de conduction de TiO_2 (-4,0 eV), ce qui suggère que le transfert d'électrons lors de l'excitation des colorants étudiés aura lieu du colorant vers le dioxyde de titane TiO_2 alors ceci est suffisant pour avoir une

injection efficace des électrons du colorant conçu vers la surface de TiO_2 pour les dispositifs DSSC. Pour les niveaux d'énergies HOMO de tous colorants sont dans l'intervalle allant de -5,108 à -5,958 eV, ceci montre que les niveaux HOMO de tous les colorants/TiO_2 conçus sont situés au-dessous de niveau d'énergie HOMO de l'électrolyte (I^-/I_3^-) (-4,8 eV) (Figure V-4). Par conséquent, la régénération des colorants oxydé s'est énergétiquement permise.

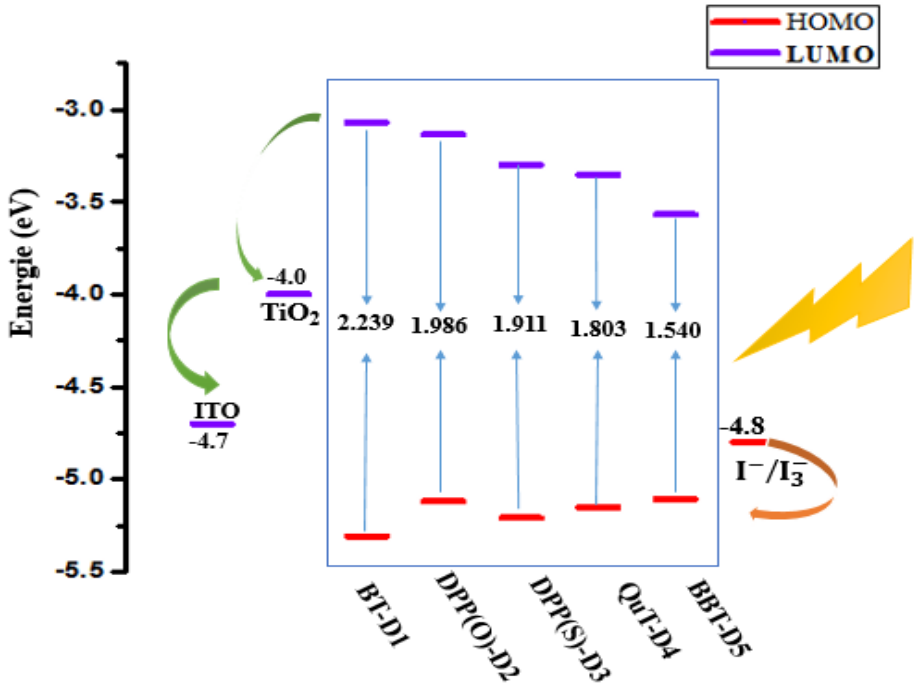


Figure V-4 : Diagramme des niveaux énergétiques HOMO, LUMO et gap énergétiques des molécules étudiées, de TiO_2 et de l'électrolyte (I^-/I_3^-).

Dans les DSSC, les propriétés de transfert de charge intramoléculaires des colorants étudiés sont déterminées aussi par la distribution de la densité électronique des orbitales moléculaires frontières (OMFs) HOMO et LUMO des complexes colorants/$(TiO_2)_6$. Par conséquent, l'analyse de la Figure V-5, montre que la densité électronique au orbitales HOMO des molécules étudiées est délocalisée tout au long du squelette moléculaire des D-A_1-A. Alors que dans le cas de l'orbitale LUMO, la densité électronique se localise sur le cluster $(TiO_2)_6$. Cela signifie que la transition électronique HOMO-LUMO est de type π-π* et le transfert de charge entre les colorants et la surface du semi-conducteur est favorable pour améliorer considérablement les performances photoélectriques du DSSC.

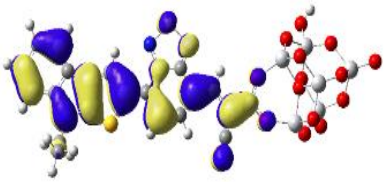
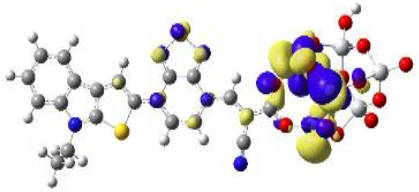
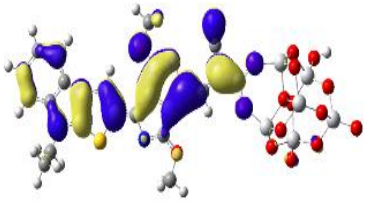
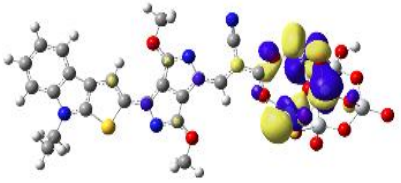
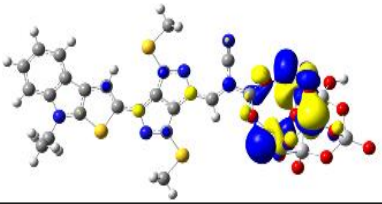
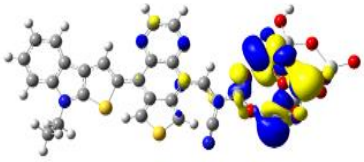
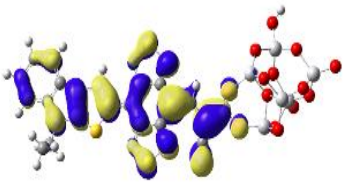
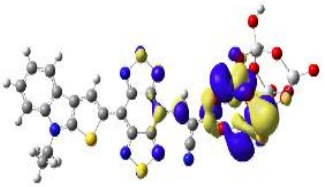
Molécules	HOMO	LUMO
BT-D1/TiO_2		
DPP(O)-D2/TiO_2		
DPP(S)-D3/TiO_2		
QuT-D4/TiO_2		
BBT-D5/TiO_2		

Figure V-5: Orbitales moléculaires frontières simulées des colorants/ $(TiO_2)_6$.

III.4. Propriétés photovoltaïques

Le rendement de conversion de puissance (η) est représenté par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{OC} FF}{P_{inc}} \qquad \text{(V-2)}$$

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

Tableau V-4: Valeurs d'énergie pour LUMO (E_{LUMO}), la force d'oscillation (*f*), la tension à circuit ouvert estimée (V_{OC}) et l'efficacité de collecte de la lumière (LHE).

Composés	E_{LUMO} (eV)	*f*	V_{OC}/TiO_2 (eV)	LHE
BT-D1/TiO_2	-3,069	1,681	0,931	0,98
DPP(O)-D2/TiO_2	-3,134	1,556	0,866	0,97
DPP(S)-D3/TiO_2	-3,299	1,008	0,701	0,90
QuT-D4/TiO_2	-3,350	0,967	0,650	0,89
BBT-D5/TiO_2	-3,568	0,911	0,432	0,88

III.4.1. Tension à circuit ouvert (Voc)

Pour calculer le Voc, qui basée sur les énergies de la LUMO (E_{LUMO}) des colorants et de la bande de conduction de TiO_2, on peut utiliser la relation suivante [36] :

$$V_{OC} = E_{LUMO} - E_{CB}^{TiO2} \quad \text{(V-3)}$$

Les valeurs obtenues de Voc de tous les colorants étudiés qui sont calculées selon l'équation (3), varient de 0,432 à 0,931eV par rapport à TiO_2 (Tableau V-4), ces valeurs sont suffisantes pour une injection efficace d'électrons depuis les colorant vers le semi-conducteur (TiO_2).

III.4.2. La densité du courant de court-circuit Jsc

Pour la densité du courant de court-circuit Jsc, elle est déterminée selon la relation suivante :

$$J_{sc} = \int_{\lambda} LHE(\lambda)\Phi_{inject}\eta_{collect}d\lambda \quad \text{(V-4)}$$

où LHE est l'efficacité de la collecte de la lumière ; Φ_{inject} est l'efficacité de l'injection de l'électron et est $\eta_{collect}$ l'efficacité de collecte de charges.

Dans les mêmes couches actives de DSSC avec des colorants différents, on suppose que $\eta_{collect}$ est une constante.

Donc, pour évaluer théoriquement la J_{SC}, nous avons étudié les paramètres suivants LHE, et l'énergie libre d'injection électronique ΔG_{inject}.

III.4.3. Efficacité de la collecte de la lumière (LHE)

Pour atteindre une valeur théorique élevée de la Jsc il faut notamment obtenir une grande valeur de la LHE qui peut être déterminée par l'expression suivante [38] :

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad \text{(V-5)}$$

où *f* est la force d'oscillation des molécules associée à l'énergie d'excitation (Eex) pour chaque molécule.

A partir des résultats du Tableau V-4, nous pouvons remarquer que les valeurs obtenues de la LHE de toutes les molécules étudiées sont comprises entre 0,88 et 0,98. Ces valeurs diminuent légèrement de BT-D1 à BBT-D4, mais elles montrent que tous les sensibilisateurs donnent une réponse photo-courant similaire.

III.4.4. Énergie libre d'injection électronique ΔG_{inject}

Les valeurs de l'énergie libre d'injection ΔG_{inject} pour tous les colorants étudiés peuvent être calculées par la relation suivante [38] :

$$\Delta G_{inject} = E^{dye*} - E_{CB} \quad \text{(V-6)}$$

où E^{dye*} est l'énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état excité et E_{CB} est le potentiel de réduction de la bande de conduction de TiO_2 (E_{CB}= 4,0 eV).

E^{dye*} peut être déterminée par l'équation suivante [39-40] :

$$E^{dye*} = E^{dye} - E_{00} \quad \text{(V-7)}$$

où E^{dye} est l'énergie du potentiel d'oxydation du colorant dans son état fondamental, alors que E_{00} est l'énergie de transition verticale électronique correspondant au maximum d'absorption (λ_{max}).

D'une façon générale il y'a deux chemins pour évaluer ΔG_{inject} : la voie relaxée et non relaxée [41-43]. Ce qui concerne, l'injection d'électrons à partir de la bande de valence du colorant à l'état excité vers la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 est déterminée par la voie non relaxée. Dans le Tableau V-5, nous avons regroupé les résultats obtenus concernant l'énergie libre d'injection (ΔG_{inject}), et du potentiel d'oxydation des colorants à l'état fondamental E^{dye} et à l'état excité E^{dye*} pour tous les molécules étudiées par la méthode TD-DFT/PBE0/6-31 G (d, p).

Tableau V-5: Energie libre d'injection électronique ΔG_{inject}, et le potentiel d'oxydation des colorants à l'état fondamental E^{dyes} et à l'état excité E^{dye*} en eV calculés pour tous les colorants par la méthode TD-DFT/PBE0/6-31G(d, p).

Composés	E_{00}	E^{dyes}	E^{dye*}	ΔG_{inject}
BT-D1/TiO_2	1,97	-5,308	3,338	-0,662
DPP(O)-D2/TiO_2	1,86	-5,120	3,260	-0,740
DPP(S)-D3/TiO_2	1,68	-5,210	3,530	-0,470
QuT-D4/TiO_2	1,69	-5,153	3,463	-0,537
BBT-D5/TiO_2	1,60	-5,108	3,508	-0,492

D'après le tableau ci-dessus, nous remarquons que toutes les valeurs de ΔG_{inject} estimées sont trouvées négatives pour tous les colorants, ce qui montre que le processus d'injection d'électrons des colorants à la surface du TiO_2 est spontanée. Aussi, les valeurs de ΔG_{inject} calculées diminuent en valeur absolue dans l'ordre suivant : DPP(O)-D2> BT-D1> QuT-D4> BBT-D5> DPP(S)-D3. Le colorant DPP(O)-D2 qui possède la plus grande valeur de ΔG_{inject} est le colorant le plus apte à injecter efficacement des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2.

III.5. Propriétés optiques

Pour mieux comprendre les propriétés optiques, nous avons simulé le spectre d'absorption UV/Vis pour la première transition verticale et l'énergie d'excitation de tous les colorants étudiés, en solution de CH_3Cl, en utilisant la théorie TD-DFT avec la fonctionnelle PBE1PBE couplée à la base 6-31 G (d, p) établie pour les atomes C, H, O, N, S et la base LANL2DZ pour Ti, avant et après adsorption sur TiO_2. Les résultats obtenus pour les colorants aux états isolé et adsorbé concernent la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), l'énergie d'excitation (E_{ex}) et la force d'oscillateur (*f*) sont énumérés dans le Tableau V-6, et les spectres d'absorption simulés correspondants sont présentés sur la Figure V-6.

Tableau V-6: longueur d'onde d'absorption (λ_{max}), énergie d'excitation (E_{ex}) et force d'oscillateur (*f*) des composés isolés et adsorbés.

Composés	**Isolé**			**Adsorbé**		
	λ_{max}/Eex	**(*f*)**	**MO charactère**	**λ_{max}/Eex**	**(*f*)**	**MO charactère**
BT-D1	593,85/2,09	1,013	H-L 70%	628,29/ 1,97	1,681	H-L 71%
DPP(O)-D2	623,08/1,99	1,260	H-L 71%	666,29/1,86	1,556	H-L 71%
DPP(S)-D3	681,89/1,82	0,887	H-L 71%	739,29/1,68	1,008	H-L 70%
QuT-D4	734,93/1,69	0,752	H-L 71%	732,68/ 1,69	0,967	H-L 70%
BBT-D5	824,15/1,50	0,663	H-L71%	772,36/1,60	0,911	H-L71%

Comme le montre la Figure V-6, tous les colorants à l'état isolé sont caractérisés par une transition très intense à basse énergie (593 à 824 nm) attribuée à la transition HOMO-LUMO à caractère de transfert de charge intramoléculaire de type π-π*. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que les spectres d'absorption pour les colorants à l'état adsorbé sur le semi-conducteur présentent un pic principal très intense dans l'intervalle allant de 628 à 772 nm.

En outre, nous remarquons qu'une fois les colorants s'adsorbent sur TiO_2, leurs spectres d'absorption simulés montrent un profil similaire avec un déplacement vers le rouge des longueurs d'onde d'absorption maximales (effet bathochrome), ce qui est en accord avec l'abaissement du gap électronique noté. Parallèlement, les forces d'oscillateur *f* ont été augmentées (effet hypsochrome) (Tableau V-6) conduisant par conséquent à l'amélioration de l'énergie de collecte de la lumière et par conséquent une meilleure efficacité de ces colorants après adsorption.

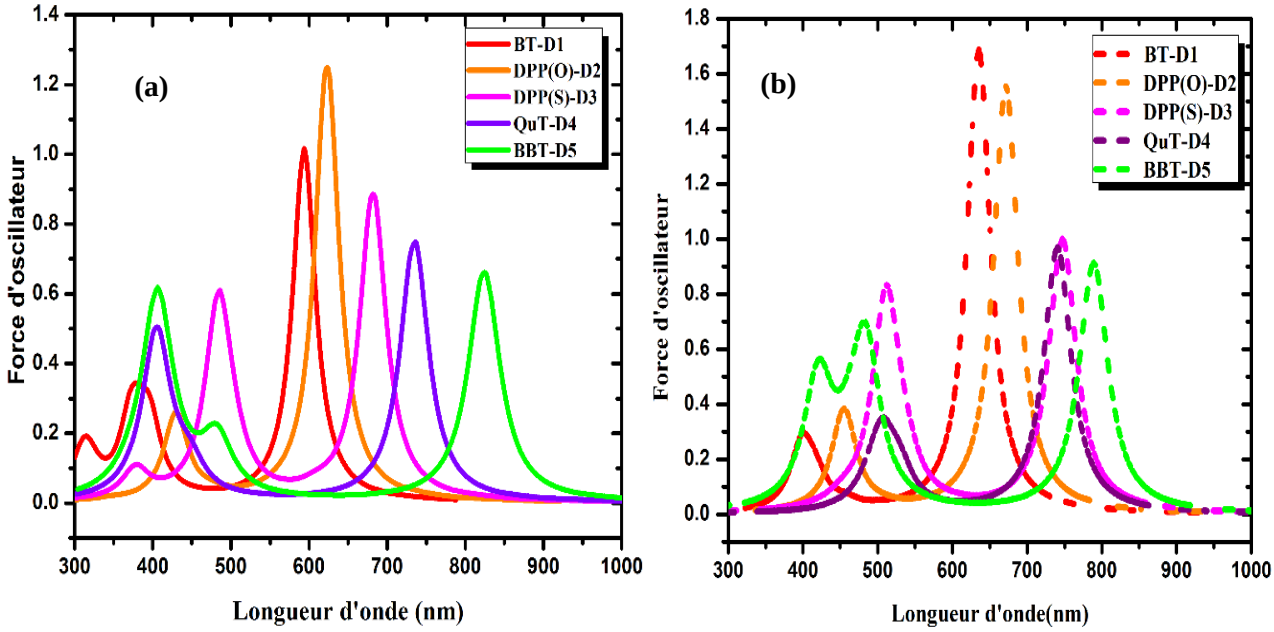


Figure V-6: Spectre d'absorption simulé dans le dichlorométhane(CH_2Cl_2) pour tous les composés étudiés : **(a)** à l'état isolé, **(b)** à l'état adsorbé sur TiO_2.

III.6. Analyse NBO

Dans le but d'appréhender les charges NBO qui peuvent être utilisées pour quantifier le transfert de charge dans les colorants adsorbés sur le semi-conducteur TiO_2 étudiés, entre le groupement donneur et accepteur, nous avons déterminé la distribution de charges par l'analyse de la population des orbitales naturelles NBO, en utilisant la méthode DFT/ PBE0 couplée à base 6-31G(d,p) pour les atomes C, O, H, S, N et la base LANL2DZ pour l'atome de Ti. Les résultats des charges NBO calculés pour BT-D1, DPP(O)-D2, DPP(S)-D3, QuT-D4 et BBT-D5 sont représentés dans le Tableau V-7.

Tableau V-7: L'analyse NBO (charge atomique) de l'état fondamental de tous les composés avant et après adsorption sur TiO_2 (en u.a).

Composés	**Isolé**			**Adsorbé**			
	D	**A_1**	**A**	**D**	**A_1**	**A**	**TiO_2**
BT-D1	0,198	-0,067	-0,131	0,327	-0,013	-0,594	0,278
DPP(O)-D2	0,178	-0,067	-0,113	0,427	-0,063	-0,609	0,251
DPP(S)-D3	0,271	-0,158	-0,113	0,410	-0 ,038	-0,571	0,196
QuT-D4	0,278	-0,177	-0,102	0,361	-0,023	-0,663	0,231
BBT-D5	0,269	-0,174	-0,094	0,491	-0,129	-0,610	0,245

Les valeurs de charge NBO obtenues pour le groupe donneur d'électrons de tous les colorants sont respectivement 0,198, 0,178, 0,271, 0,278 et 0,269 pour les colorants isolés et 0,327, 0,427, 0,410, 0,361 et 0,491 pour les colorants adsorbés, ce qui indique que ces derniers ont une capacité de donation d'électrons plus importante que celle des colorants isolés.

La valeur négative des charges NBO des groupes accepteurs (A) et des auxiliaires accepteurs (A_1) indiquant qu'elles sont des unités efficaces d'attraction d'électrons. De même, une augmentation significative des charges négatives sur le groupe accepteur (A) (groupe d'ancrage) est observée pour les colorants adsorbés sur TiO_2, montrant un pouvoir d'attraction des accepteurs plus élevé.

Par ailleurs, pendant la photo-excitation, les électrons du groupe donneur de ces colorants sont transférés vers le groupe accepteur et un état de séparation de charge est créé, permettant une injection efficace vers la bande de conduction (BC) de semi- conducteur TiO_2. En outre, les charges NBO de l'accepteur (A) sont importantes dans les colorants/TiO_2 et sont du même ordre de grandeur que celles du TiO_2, facilitant une chimisorption entre le colorant et la surface de l'oxyde.

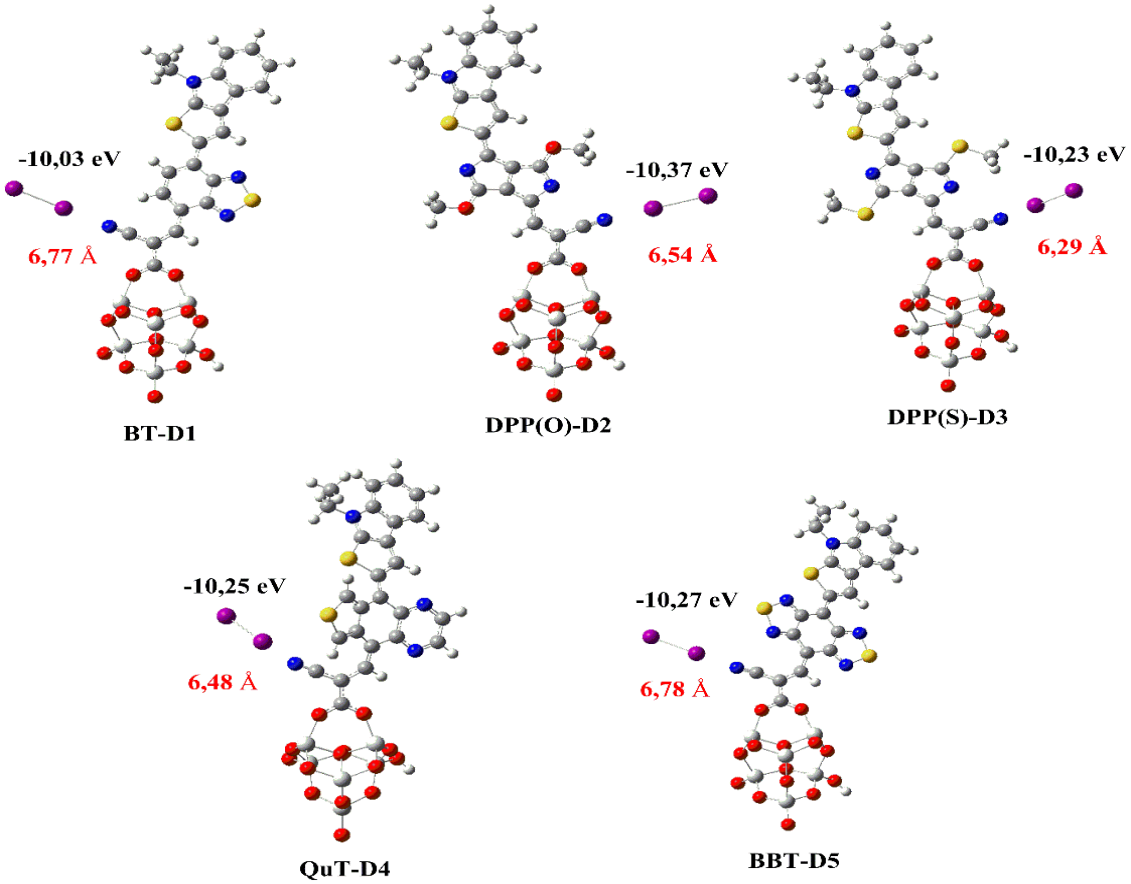


Figure V-7: Géométries optimisées du système colorant/TiO_2–I_2.

En outre, la surface de TiO_2 dans la couche active des DSSC n'est pas complètement recouverte par les colorants, dans lesquels les électrons injectés dans la surface de TiO_2 peuvent se recombiner avec la solution d'électrolyte, provoquant une perte d'électrons qui est à effet contraire pour les DSSC. De plus, si la concentration élevée d'électrolyte I_2 est proche de la surface de TiO_2, cela raccourcirait la durée de vie des électrons dans le semi-conducteur TiO_2 et accélérerait le processus de recombinaison électronique. Des travaux antérieurs ont montré que l'atome N du groupe -CN dans le colorant est le site le plus réaliste pour former le complexe I_2-colorant par interaction non covalente [44]. Les géométries optimisées des colorants/TiO_2-I_2 et les énergies de liaison correspondantes ont été simulées et présentées sur la Figure V-7. Comme nous pouvons le constater, l'énergie de liaison de tous les colorants conçus se trouve de l'ordre de -10,37 eV (DPP (O)-D2) <-10,27 eV (BBT-D5) <-10,25 eV(QuT-D4) <-10,23 eV(DPP(S)-D3) <-10,03 eV(BT-D1), ce qui indique que tous les colorants étudiés avec les différents accepteurs conduisent à une concentration en iode plus faible près du semi-conducteur TiO_2 et cela pourrait ralentir le processus de recombinaison de charge. La distance entre l'iode et le TiO_2 est un autre facteur complexe qui peut affecter les performances du DSSC. De la Figure V-7, nous pouvons voir que la distance de tous les colorants diminue dans l'ordre 6,78 Å (BBT-D5)> 6,77 Å (BT-D1)>6,54 Å (DPP(O)-D2)>6,48 Å (QuT-D4)> 6,29 Å DPP(S)-D3, ce qui signifie que tous les colorants conçus

ont une distance importante entre la surface I_2 et TiO_2 par rapport à BT-D1, conduisant à un processus de recombinaison électronique plus faible. Enfin, tous les petits composés conçus auront une efficacité plus élevée en raison d'une énergie de liaison plus faible et d'une distance plus longue.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié une série de quatre molécules à base de Thiénoindole contenant différents auxiliaire accepteurs d'électrons (A_1) adsorbés sur la surface de $(TiO_2)_6$ dans le but d'obtenir de nouveaux sensibilisateurs à haute performance pour les DSSC. Les propriétés d'adsorption telle que (E_{ads} et les longueurs de liaison Ti-O), les propriétés géométriques, électroniques, les spectres d'absorption et les caractéristiques de transition électronique des colorants-$(TiO_2)_6$ ont été étudiés en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT. Nous avons discuté des facteurs clés affectant l'efficacité de la couche active du DSSC, y compris les énergies E_{HUMO}, E_{LUMO} et E_{gap}, les, charges NBO en TiO_2, les interactions intermoléculaires des colorants adsorbés avec I_2 et, pour trouver les candidats potentiels pour les DSSC. Tous les complexes colorant/TiO_2 ont des spectres d'absorption UV-visible plus larges et décalés vers le rouge que ceux des colorants isolés correspondants.

On espère que ce travail puisse fournir des orientations pour les expérimentateurs pour concevoir de matériau sensibilisateur à haute efficacité de type D-A_1-A.

Références

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[27] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman et al. Gaussian 09, revision A.02. Pittsburgh PA: Gaussian, Inc; (2009).

[28] Y. Li, X. Li, Y. Xu. Solar Energy196 (2020)146.

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

[30] J. K. Roy, S. Kar, J. Leszczynski. J. Phys.Chem.C123 (2019)3309.

[31] C. Zhao, L. Jin, H. Ge, Z. Wang, Q. Zhang, W. Wang. Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry 360 (2018) 137.

[32] W. Hu, Z. Zhang, W. Shen, M. Li, R. He. Dye.Pigment 137 (2017)165.

[33] M. Pastore, F. DeAngelis, J. Chem.Soc. FaradayTrans.14 (2012) 920.

[34] K.E.Lee, M.A.Gomez, S.Elouatik, G.P.Demopoulos. Langmuir 26 (2010) 9575-9583.

[35] W. Zeng, T. Liu, Z Wang, S.T. sukimoto, M. Saito, Y. Ikuhara. Mater. Trans 51(2010)171.

[36] B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh and K. N. Raymond, Inorg. Chem., 23 (1984) 1009.

[37] F. Labat, C. Adamo. J. Phys. Chem. C 111 (2007) 15034.

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

[39] Z.L. Zhang, L.Y. Zou, A.M. Ren, Y.F. Liu, J.K. Feng, C.C. Sun. Dyes Pigm. 96 (2013) 349.

[40] J. Zhang, Y.H. Kan, H.B. Li, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su. Dyes Pigm. 95 (2012) 313.

[41] M.R. Narayan. Renew. Sust. Energy Rev. 16 (2012) 208.

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

[43] J. Zhang, Y.H. Kan, H.B. Li, Y. Geng, Y. Wu, Z.M. Su. Dyes Pigm. 95 (2012) 313.

[44] M. Tuikka, P. Hirva, K. Rissanen, J. Korppi-Tommola, M. Haukka. Chem. Commun. 47 (2011) 4499.

Conclusion Générale & perspectives

L'ensemble des travaux présentés dans le cadre de cette thèse a été consacré à l'étude théorique de l'impact des différentes modifications effectuées au niveau de la morphologie des colorants organiques π-conjugués à base de Thiéno[2,3-b]indole de type (D-π-A) et (D-A_1-A).

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

L'étude réalisée pour les dix systèmes de structure D-π-A, conçus théoriquement à partir du composé 3-(5-(8-butyl-8H-thiéno[2,3-b]indole-2-yl)thiophén-2-yl)-2-cyanoacrylique synthétisé expérimentalement, où le donneur D est thiéno[2,3-b]indole, l'accepteur A est l'acide cyanoacrylique, et le pont π est le thiophène, a montré que les modifications apportées à ces systèmes par l'introduction du thiophène / benzène ont considérablement améliorées les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques desdits composés. En effet, les énergies des gaps calculées sont comprises entre 2,068 et 2,694 eV. Les maximums d'absorption de ces systèmes varient entre 483 et 655 nm. Les résultats de cette étude ont révélé que le composé comportant quatre unités de thiophène présente des performances remarquables nettement meilleures que celles de la molécule de référence synthétisée.

Par ailleurs, les systèmes de structure D-A_1-A objets de notre étude, ont été conçus théoriquement, à partir de la molécule (2E)-2-cyano-3-[7-(8-ethyl-8H-thiéno[2,3-b]indol-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl]prop-2-enoique, synthétisée, où le donneur D est thiéno[2,3-b]indole, l'accepteur A est acide cyanoacrylique, et le pont π est le benzothiadiazole, par la substitution de ce dernier par quatre groupements accepteurs A1 : 1,4 dimethoxypyrrolo[3,4-c] pyrrole (D2), 1,4-bis(methylsulfanyl)pyrrolo[3,4-c] pyrrole (D3), [1,2,5] thiadiazolo[3,4-g] quinoxaline (D4), ces différents systèmes ont été étudiés à l'état isolé et à l'état adsorbé sur la surface du semi-conducteur TiO_2.

L'étude de ces systèmes à l'état isolé a montré que les modifications que nous avons effectuées au niveau de l'accepteur auxiliaire A_1, ont nettement amélioré les propriétés des systèmes : transfert de charges, longueurs d'onde (λ_{max}), l'énergie libre d'injection (ΔG_{inject}), l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) et l'énergie de réorganisation totale (Λ_{total}).

L'étude à l'état adsorbé, montre que les complexes (D-A_1-A) –TiO_2 sont énergétiquement stables et par conséquent les interactions entre les composés (D-A_1-A) et la surface de TiO_2 sont présentes et

permettent ainsi une injection favorable des électrons. L'étude a montré, aussi, qu'à l'état adsorbé, les cinq systèmes (D-A_1-A) affichent des propriétés plus intéressantes et plus significatives par rapport à celles déterminées dans leurs états isolés. L'étude de l'interaction de l'électrolyte avec les complexes colorants-TiO_2 montrent que le processus de recombinaison de charge est faible. La distance entre l'iode et le TiO_2 est un autre facteur important qui peut affecter les performances de ces composés conçus. Alors que, tous les complexes conçus ont une distance importante entre la surface TiO_2 et I_2 et par rapport à la molécule de référence BT-D1, conduisant à un processus de recombinaison électronique plus faible. Enfin, tous ces systèmes auraient une efficacité plus élevée en raison d'une énergie de liaison plus faible et d'une distance plus longue.

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

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

- ✓ La méthode de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP présente l'avantage de tenir en compte des effets de corrélation électronique d'une part et d'être efficace d'autre part pour le traitement des systèmes de taille moyenne.
- ✓ La B3LYP possède la capacité de décrire la structure électronique de l'état fondamental des molécules et de déduire les propriétés électroniques telles que la HOMO, la LUMO, le gap et le moment dipolaire.
- ✓ La base étendue de Pople 6-31G (d, p) est une base adéquate pour décrire la densité électronique des orbitales atomiques des systèmes étudiés dans leurs états fondamental et excité.
- ✓ La méthode TD-DFT avec la fonctionnelle PBE0, en présence du solvant, modélisé par IEF-PCM, présente l'avantage de décrire les effets électroniques à longue portée comme les effets d'absorption.

Plusieurs perspectives de recherche ont été envisagées dans le cadre de travaux futurs.

Rappelons, que deux catégories de cellules photovoltaïques ont fait l'objet de notre recherche à savoir les cellules photovoltaïques type BHJ et DSSC. Depuis peu, une nouvelle famille de cellules solaire a fait son apparition et suscite un très grand interét de la communauté scientifique. Il s'agit de cellules pérovskites hybrides organiques-inorganiques. Ces cellules accusent une évolution sans précédent des rendements de photo-conversion qui est passée en quelques années de 3,8% à 22,7%. Ces cellules stimulent notre curiosité et figurent parmi les axes que nous projetons de développer. Nous pensons, que dans le cadre de cette thématique de recherche, il serait, tout à fait intéressant de coupler l'étude théorique et l'étude expérimentale sur ces systèmes.

Annexe

Annexe1

Etude théorique de nouvelles molécules organiques de structure D-π-A-π-D à base de Thiéno[2,3-b]indole pour des applications en BHJ.

I. Introduction

Actuellement, les cellules solaires à hétérojonction de masse (BHJ) les plus prometteuses sont conçues à partir d'une combinaison d'un matériau accepteur d'électrons comme l'ester méthylique de l'acide (6,6)-phényl-C61-butyrique (PCBM) ou ses dérivés [1-4] et des polymères donneurs d'électrons ou des petites molécules en raison de plusieurs avantages, tels que la pureté contrôlée, la mobilité plus élevée des porteurs de charge, la légèreté, la flexibilité et la fabrication à faible coût de ces matériaux [5-7]. Les semi-conducteurs à petites molécules (SM) sont plus appropriés que ceux à base de polymères organiques car ces derniers ont une faible reproductibilité de la masse moléculaire moyenne, des purifications difficiles et une grande dispersité. L'étude intensive de cette classe de petites molécules organiques a considérablement amélioré l'efficacité de conversion de l'énergie (PCE), qui peut atteindre des valeurs proches de 8 % pour une cellule solaire à simple jonction [7-9] et de 10,1 % pour les dispositifs à cellules tandem [10].

En général, les petites molécules organiques les plus rapportées adoptent les structures D-π-A, D-A-D, D-π-D, A-π-A et D-π-A-π-D et visent à améliorer l'efficacité du transfert de charge intramoléculaire (ICT) et évidemment l'injection d'électrons de la molécule excitée vers l'accepteur [11,12]. En outre, la configuration structurelle D-π-A-π-D est également très intéressante en raison de ses niveaux d'énergie orbitale moléculaire et de ses propriétés optoélectroniques facilement accordables par la modification de l'unité donneur, espaceur π ou accepteur. Il est intéressant de noter que l'extension de la longueur de conjugaison ou l'introduction d'unités donneur et accepteur fortes sont des techniques très efficaces pour réduire l'écart énergétique [13-15].

Le choix du donneur d'électrons est l'un des principaux facteurs influençant les performances des dispositifs photovoltaïques. Comparé aux donneurs les plus utilisés tels que la triphénylamine [16-20], le benzodithiophène [21], la coumarine [22] et l'indoline [23], le thiéno[2,3-b]indole (TI) est un électrodonneur intéressant étudié en chimie médicinale [24] et en agrochimie [25] en raison de son activité biologique, également rarement utilisé en électronique organique. Récemment, J.Yang et al [26] ont synthétisé trois composés électroluminescents (DPP-TI, DPP-TIH et DPP-r-TI) à base de thiéno[2,3-b] indole (TI) avec du thiophène comme unité donneuse et du dicétopyrrolopyrrole (DPP) comme accepteur pour les utiliser comme agents photodynamiques et photothermiques [26]. Motivés par les valeurs des niveaux d'énergie HOMO (-4,56 eV), LUMO (-3,60 eV), de l'écart énergétique (1. 36 eV), la longueur d'onde d'absorption UV-vis (λ_max^exp = 661 nm) et la distribution électronique, nous avons conçu dans ce travail quatre composés BHJ-1a, BHJ-2a, BHJ-3a et BHJ-4a basés sur le DPP-r-TI

comme référence (R), où le furane, le thiéno[2,3-b]thiophène, le thiazole et le thiazolothiazole sont utilisés comme pont π.

Dans ce travail, nous nous focalisons sur l'étude des caractéristiques de cette classe D-π-A-π-D de petites molécules. Pour cette raison, nous présentons d'abord une étude de l'effet des groupes de bridge sur la géométrie, les propriétés électroniques, photovoltaïques et de transport des composés BHJ en réalisant une analyse par DFT de la chimie quantique au niveau B3LYP/6-31G(d,p). Ensuite, nous évaluons les propriétés d'absorption UV-Vis des composés étudiés en utilisant le temps dépendant (TD-DFT) avec PBE0/6-311G(d,p). Enfin, nous avons simulé un diagramme d'énergie de bande de BHJ en prenant le composé de référence (R), comme donneur, mélangé avec le PCBM comme accepteur. Les structures moléculaires de ces molécules sont illustrées dans la Figure A1.

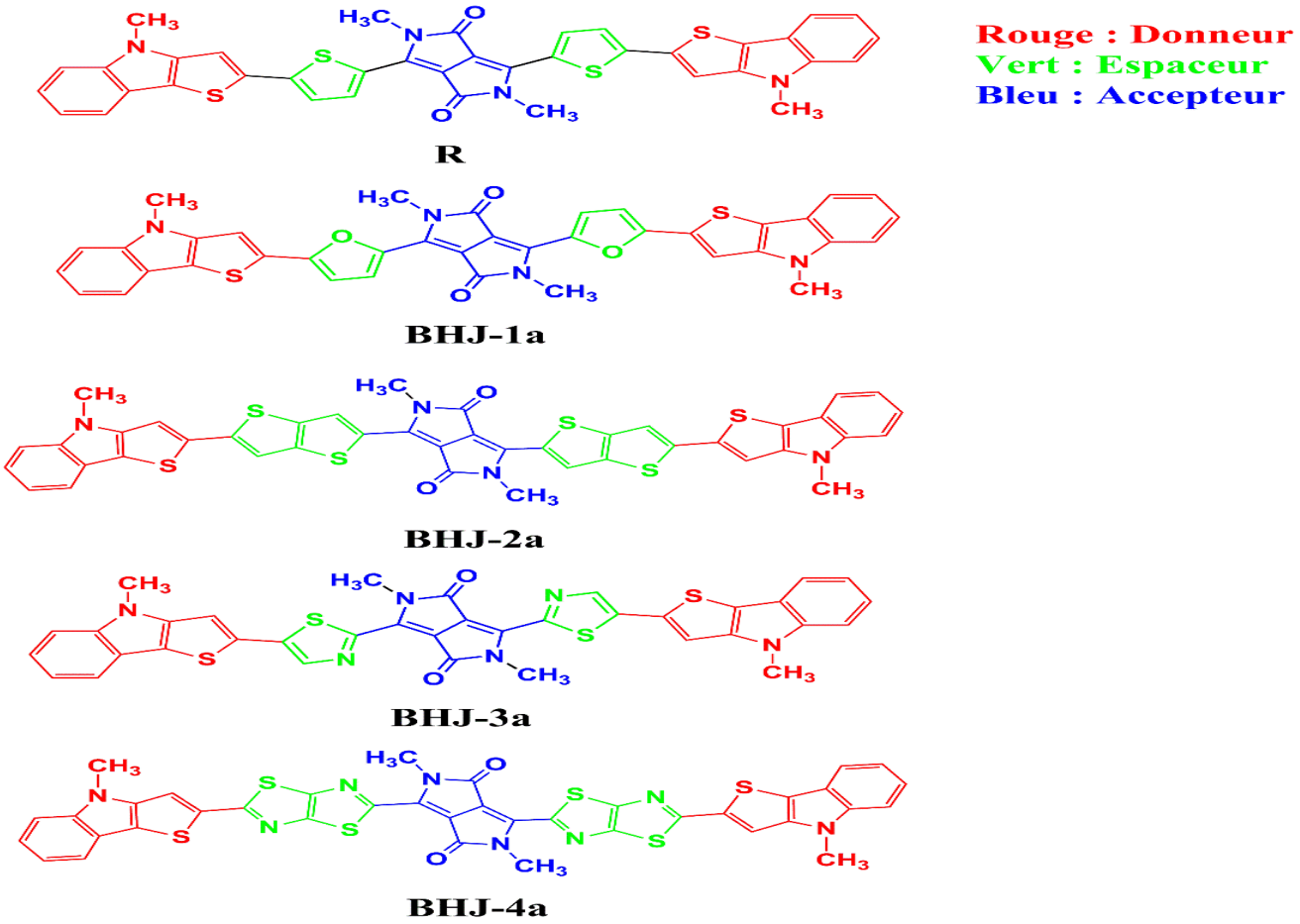


Figure A1 : Structure chimique de la molécule de référence (R) et des composés donneurs BHJ(1a-4a).

II. Méthodes de calcul

Tous les calculs théoriques ont été réalisés à l'aide du logiciel Gaussian 09 [27]. La méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la fonctionnelle hybride B3LYP [28] et l'ensemble de base 6-31G(d,p), qui est l'une des méthodes les plus efficaces et les plus fiables pour

déterminer la géométrie [29,30], a été utilisée pour optimiser la géométrie de tous les composés et de l'accepteur (PCBM). La fréquence a été calculée pour confirmer que les points stationnaires des géométries optimisées étaient de véritables minima énergétiques. En outre, l'analyse des orbitales de liaison naturelle (NBO) a été effectuée par le calcul des populations d'orbitales à l'aide du programme NBO 3.1 mis en œuvre dans le paquet Gaussian 09. De plus, la densité électroniques (DOS) a été réalisée par le paquet GaussSum [31] avec la méthode B3LYP/6-31G(d,p). L'énergie d'excitation, les spectres d'absorption UV-visible et les forces d'oscillation des composés ont été calculés par la méthode TD-DFT/PBE0/6-311G(d,p) [32,33]. L'effet du solvant chloroforme ($CHCl_3$) a été étudié en utilisant le modèle de continuum polarisable du formalisme d'équation intégrale (IEF-PCM) [34] pour prédire les données expérimentales avec une précision raisonnable, ce modèle a été largement utilisé dans de nombreux travaux pour évaluer les propriétés optiques des systèmes BHJ [35,36].

III. Résultats et discussion

III.1. Le choix de la méthode

Pour comprendre l'effet de diverses fonctionnelles avec deux bases différentes sur les paramètres électroniques, les énergies de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO), de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO) et de la bande interdite, nous avons calculées théoriquement ces paramètres en utilisant B3LYP, PBE1PBE (PBE0) [32] et B3PW91 [37], combinés avec les bases 6-31G(d,p) et 6-311G(d,p) pour le composé de référence (R) qui sont listés dans la Figure A2.

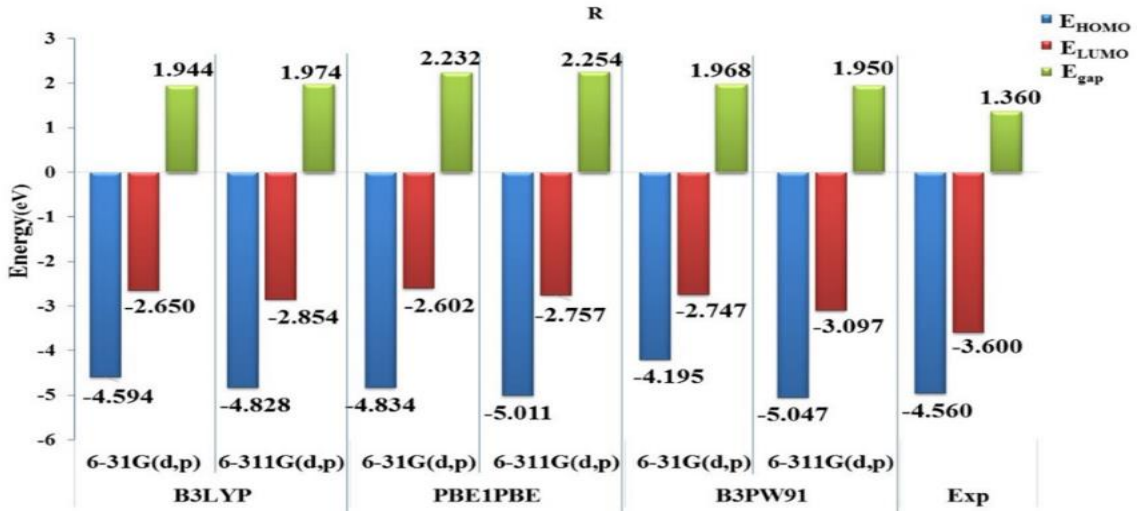


Figure A2 : Energies de HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}) et énergie de la bande interdite (Egap) de la molécule R obtenues par la méthode DFT avec des différentes fonctionnelles, comparées à celles obtenues expérimentalement.

Nous remarquons que l'écart énergétique obtenu avec le niveau B3LYP/6-31G(d,p) est assez similaire à celui obtenu expérimentalement avec une marge d'erreur acceptable. De plus, on constate que les valeurs de l'écart énergétique (E_{gap}) obtenues par les fonctionnelles PBE0 et B3PW91 sont supérieures aux valeurs expérimentales. Ainsi, nous pouvons conclure que B3LYP est plus approprié pour décrire les propriétés électroniques et la géométrie de nos matériaux organiques conçus.

Il est évident que le choix de la fonctionnelle est très important pour préciser la description de l'énergie de transition verticale. Par conséquent, les longueurs d'onde d'absorption (λ_{max}) du composé de référence dans le solvant $CHCl_3$ ont été étudiées par TD-DFT en utilisant différentes fonctionnelles B3LYP [28], CAM-B3LYP [38], PBE0 [32] et B3PW91 [37] avec différents jeux de base, comme le montre la Figure A3. De plus, l'effet du solvant a été pris en compte avec l'approche du modèle IEF-PCM. Les résultats montrent que la fonctionnelle hybride PBE0 avec 6-311G(d,p) reflète mieux la valeur expérimentale par rapport aux autres fonctionnelles testées avec une petite erreur relative de 20,15 nm.

Ce résultat est probablement dû au pourcentage d'échange HF des fonctionnelles testées : PBE0 (25% d'échange HF), CAM-B3LYP (15% d'échange HF), B3LYP (20% d'échange HF) et B3PW91 (20% d'échange HF). Aussi, la différence observée entre les valeurs de λ_{max} mesurées expérimentalement et celles calculées théoriquement peut être attribuée aux petits changements géométriques dus au mouvement de vibration de la structure moléculaire des composés étudiés. Selon les résultats obtenus, le niveau PBE0/6-311G(d,p) a été choisi pour le calcul des propriétés optiques des quatre composés conçus.

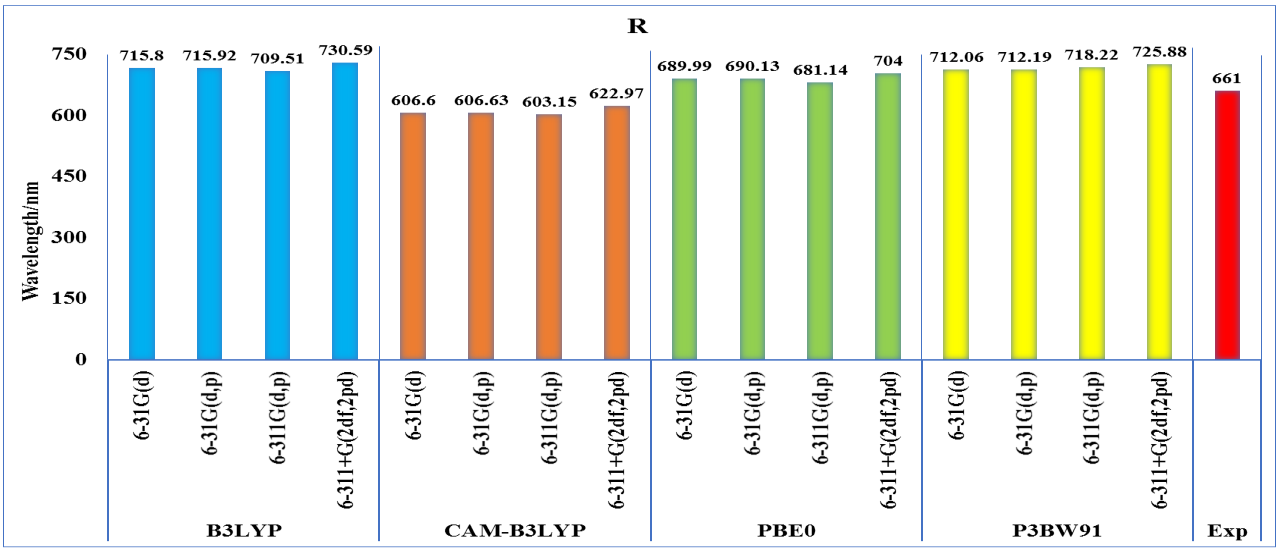


Figure A3 : Évaluation des fonctionnelles et des bases dans le cadre de la méthode TD-DFT pour la prédiction des longueurs d'onde d'absorption maximale (λmax) du composé de référence (R) dans un solvant implicite (IEF-PCM/$CHCl_3$).

III.2. Géométries à l'état fondamental

Les structures moléculaires optimisées des composés sont présentées sur la Figure A4 et les paramètres géométriques sélectionnés correspondants sont répertoriés dans le Tableau A1. Nous notons L_B comme distance de liaison et θ comme angle dièdre (schéma A1).

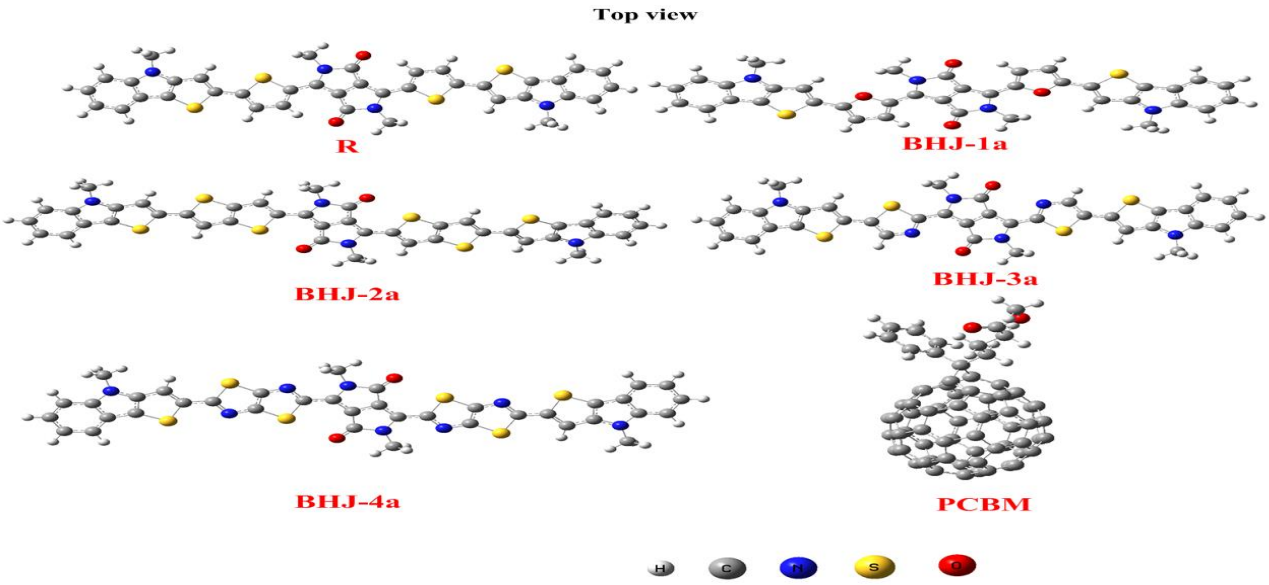


Figure A4 : Géométries optimisées de R et BHJ (1a-4a) étudiés obtenue par la méthode DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

Tableau A1 : Angles dièdres et de longueurs de liaison pour les composés étudiés dans leur état fondamental, calculés par la méthode DFT au niveau de B3LYP/6-31G(d,p).

Composés	R	BHJ-1a	BHJ-2a	BHJ-3a	BHJ-4a
Longueurs de liaison(Å)					
L_{B1}	1.439	1.433	1.441	1.438	1.435
L_{B2}	1.432	1.423	1.436	1.439	1.434
L_{B3}	1.432	1.423	1.436	1.439	1.434
L_{B4}	1.439	1.433	1.441	1.438	1.435
Angles dièdres (°)					
θ1	6.689	0.428	14.645	5.580	0.002
θ2	0.305	0.112	6.536	1.370	0.066
θ3	0.259	0.117	6.552	0.966	0.076
θ4	10.146	0.594	14.401	5.609	0.155

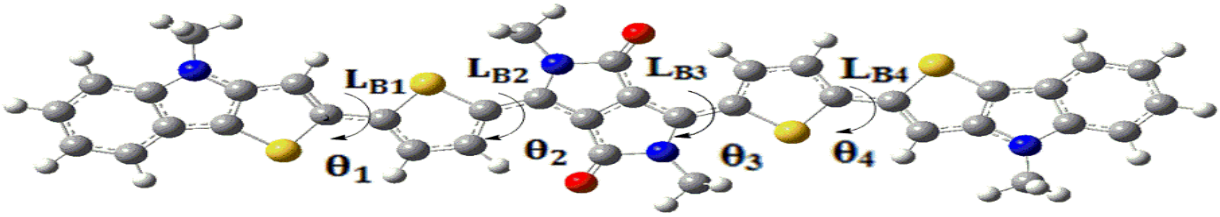


Schéma A1: D-π-A- π-D structure representing dihedral angles and bond lengths.

Comme indiqué dans le Tableau A1, tous les calculs sont effectués en utilisant le niveau DFT/B3LYP/6-31G(d,p). Nous avons observé que les structures optimisées de tous les composés ont des conformations similaires, ce qui est confirmé par les valeurs de distance de liaison qui sont dans la gamme 1,423-1,441 Å montrant plus de caractère C=C. Ces valeurs de LB indiquent une amélioration de la délocalisation des électrons π et favorisent le transfert de charge intramoléculaire (ICT). Alors que les angles dièdres de tous les composés sont très petits et ont considérablement diminué par rapport à la molécule de référence, en particulier pour θ1 et θ4 (6,7° et 10,2° pour R, 0,4° et 0,6° pour BHJ-1a, 14,6° et 14,4° pour BHJ-2a, 5,6° et 5,6° pour BHJ-3a, 0,0° et 0,2° pour BHJ-4a) en raison de l'incorporation de l'unité thiazolothiazole. Cela signifie que le remplacement des deux unités thiophène par des hétérocycles thiazolothiazole au niveau du pont π contribue grandement à sa planéité avec presque 10° de moins d'encombrement que les unités furane, thiéno[2,3-b]thiophène et thiazole. Cela peut être lié au fait que l'unité thiazolothiazole possède un hétérocycle fusionné rigide et coplanaire, ce qui facilite la propagation du circuit des électrons π ainsi qu'une forte tendance à l'empilement π-π. Il est intéressant de noter que tous les angles dièdres des molécules BHJ (1a-4a) sont proches de zéro, sauf pour BHJ-2a où les angles θ1 et θ4 ont augmenté par rapport à la référence en raison de l'encombrement stérique géométrique et ont été trouvés à 14,6° et 14,4° respectivement. Ainsi, le changement du pont π a un effet considérable sur la planéité qui améliorera l'efficacité de la collecte de lumière de ces molécules conçues.

III.3. Analyse NBO

Pour mieux comprendre la nature du processus de transfert d'électrons, l'analyse de population des orbitales naturelles (NBO) a été réalisée au niveau DFT/B3LYP/6-31G(d,p) (Tableau A2). La charge positive du NBO des fragments donneur et π-pont pour tous les composés étudiés démontre qu'ils sont des unités efficaces de production d'électrons (donneurs d'électrons). En revanche, la charge négative du NBO dans le pont (thiéno[2,3-b]thiophène et thiazole) et le groupe accepteur indique qu'ils sont des unités efficaces de retrait d'électrons (accepteur d'électrons). Tout au long de la photo-excitation, les charges NBO sur le donneur pour tous les composés sont dans l'ordre : BHJ-4a (0,092 a.u) >BHJ-3a (0,058 a.u) >R (0,045 a.u) > BHJ-2a (0,037 a.u) > BHJ-1a (0,025 a.u), indiquant que BHJ-4a présente une meilleure capacité de charge positive que celle de R. Pour l'accepteur, les charges NBO pour BHJ-

1a, BHJ-2a, R, BHJ-4a et BHJ-3a sont -0,242, -0,186, -0,186, -0,112 et -0,092 a.u, respectivement, ce qui signifie que l'introduction du thiazole et du thiazolothiazole comme pont-π peut augmenter la densité d'électrons dans l'accepteur. De même, les valeurs de la différence de charge entre le donneur et l'accepteur Δq(2D-A) calculées pour BHJ-4a (0,296 a.u), BHJ-1a (0,292 a.u), R (0,276 a.u), BHJ-2a (0,260 a.u) et BHJ-3a (0,213 a. u), indiquant que tous les composés conçus ont une meilleure séparation de charge, ce qui est bénéfique pour améliorer le transfert de charge intramoléculaire de la région donneuse à la partie acceptrice des composés étudiés (BHJ-1a à BHJ-4a).

Tableau A2 : Analyse de population des orbitales naturelles (NBO) (charge atomique) de tous les composés (en u.a.) calculés au moyen de la DFT avec le niveau B3LYP/6-31G(d,p).

Composés	D	π-Espaceur	A	π-Espaceur	D	Δq (2D-A)
R	0.045	0.047	-0.186	0.047	0.045	0.276
BHJ-1a	0.025	0.095	-0.242	0.095	0.025	0.292
BHJ-2a	0.037	-0.037	-0.186	-0.037	0.037	0.260
BHJ-3a	0.058	0.052	-0.097	0.052	0.058	0.213
BHJ-4a	0.092	-0.010	-0.112	-0.009	0.092	0.296

III.4. Propriétés électroniques et paramètres physico-chimiques

Afin d'étudier l'influence du pont sur les propriétés électroniques des composés étudiés R, BHJ-1a, BHJ-2a, BHJ-3a, BHJ-4a, nous avons calculé les énergies HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}), E_{gap} des composés conçus, de PCBM et de la structure R:PCBM en utilisant B3LYP/6-31G(d,p) comme indiqué dans le Tableau A3. Les valeurs de E_{HOMO} / E_{LUMO} de tous les composés sont -4.594 /-2.650 eV pour R, -4.535/-2.536 eV pour BHJ-1a, -4.644/-2.671 eV pour BHJ-2a, -4.748/-2.867 eV pour BHJ-3a et-4.940/-3.070 eV pour BHJ-4a (Figure A5). Les niveaux d'énergie les plus bas d'HOMO et LUMO pour BHJ-3a et BHJ-4a sont dus à la substitution de la partie thiophène (pont π) par l'unité thiazole dans BHJ-3a et l'unité thiazolothiazole dans BHJ-4a qui a augmenté l'effet de transfert de charge des composés. De plus, les niveaux d'énergie HOMO de BHJ-4a sont plus bas que ceux de BHJ-3a en raison

du caractère donneur d'électrons plus fort de l'unité thiazolothiazole. D'autre part, la présence d'imine (C≡N) dans le fragment de thiazolothiazole assure une tendance d'acceptation d'électrons qui conduit à un niveau LUMO plus bas de la molécule.

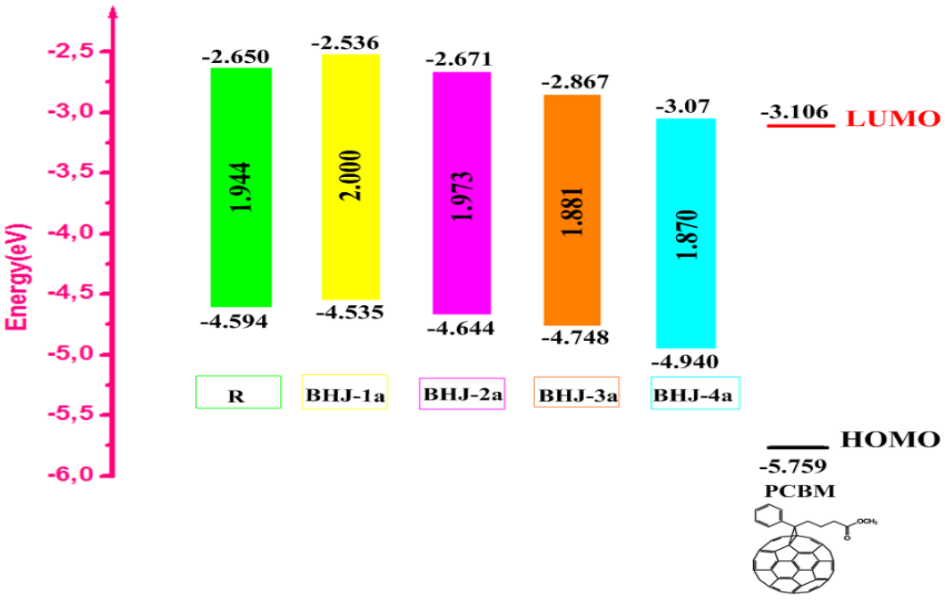


Figure A5 : Les énergies HOMO, LUMO et de bande interdite (eV) de tous les composés et du PCBM calculées au niveau de B3LYP/6-31G(d,p).

De plus, l'énergie de bande interdite (E_{gap}) de tous les composés a été calculée comme la différence entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO et représentée dans le Tableau A3. Nous remarquons que l'énergie de la bande interdite est dans l'intervalle 1.870-2.000 eV, augmentant dans l'ordre suivant BHJ- 4a < BHJ-3a < R < BHJ-2a < BHJ-1a. Lorsque l'énergie du gap diminue, davantage de photons de longueurs d'onde plus importantes peuvent être absorbés pour exciter les électrons vers des orbitales moléculaires inoccupées, augmentant ainsi la densité de courant de court-circuit. Comme on peut le déduire de la figure A5, les niveaux HOMO de toutes les molécules sont plus élevés que le niveau HOMO du PCBM. Ainsi, ces composés peuvent être considérés comme donneur potentiel d'électrons par rapport au PCBM. D'autre part, le potentiel chimique, la dureté chimique et l'électronégativité peuvent être calculés en utilisant les valeurs d'énergie HOMO et LUMO comme suit [38,39] :

$$\text{Potentiel chimique : } \boldsymbol{\mu} = \frac{(\mathbf{EHOMO} + \mathbf{ELUMO})}{\mathbf{2}}$$

$$\text{Dureté chimique : } \boldsymbol{\eta} = \frac{(\mathbf{ELUMO} - \mathbf{EHOMO})}{\mathbf{2}}$$

$$\text{Electronégativité : } \boldsymbol{\chi} = \frac{-(\mathbf{EHOMO} + \mathbf{ELUMO})}{\mathbf{2}}$$

Tableau A3 : Valeurs énergétiques de HOMO, LUMO, Egap, potentiel chimique (μ), dureté chimique (η) et électronégativité (χ) de tous les composés étudiés.

Composés	E_H (eV)	E_L (eV)	E_{gap} (eV)	μ (eV)	η (eV)	χ =-μ (eV)
R	-4.594	-2.650	1.944	-3.622	0.972	3.622
BHJ-1a	-4.535	-2.536	2.000	-3.535	0.999	3.535
BHJ-2a	-4.644	-2.671	1.973	-3.657	0.986	3.657
BHJ-3a	-4.748	-2.867	1.881	-3.807	0.940	3.807
BHJ-4a	-4.940	-3.070	1.870	-4.005	0.935	4.005
PCBM: R	-4.568	-2.993	1.575	-	-	-
PCBM	-5.759	-3.106	2.651	-4.432	1.326	4.432

Les valeurs des paramètres chimiques calculés de tous les composés sont listées dans le Tableau A3 et illustrées dans la figure A6. Il est évident que le PCBM a la plus petite valeur de potentiel chimique (-4,432 eV), ce qui indique que le PCBM se comportera comme un accepteur d'électrons et que les autres composés agiront comme des donneurs d'électrons, car le transfert d'électrons se fera du composé ayant le potentiel chimique le plus élevé au plus faible.

Pour la dureté chimique, le PCBM a la valeur la plus élevée par rapport aux autres composés, ce qui signifie que tous les composés libéreront facilement des électrons vers le PCBM. Enfin, en comparant les valeurs d'électronégativité, nous constatons que le PCBM a la valeur la plus élevée (4,430 eV) indiquant que ce dernier a la capacité d'attirer les électrons à partir des molécules étudiées (Figure A6).

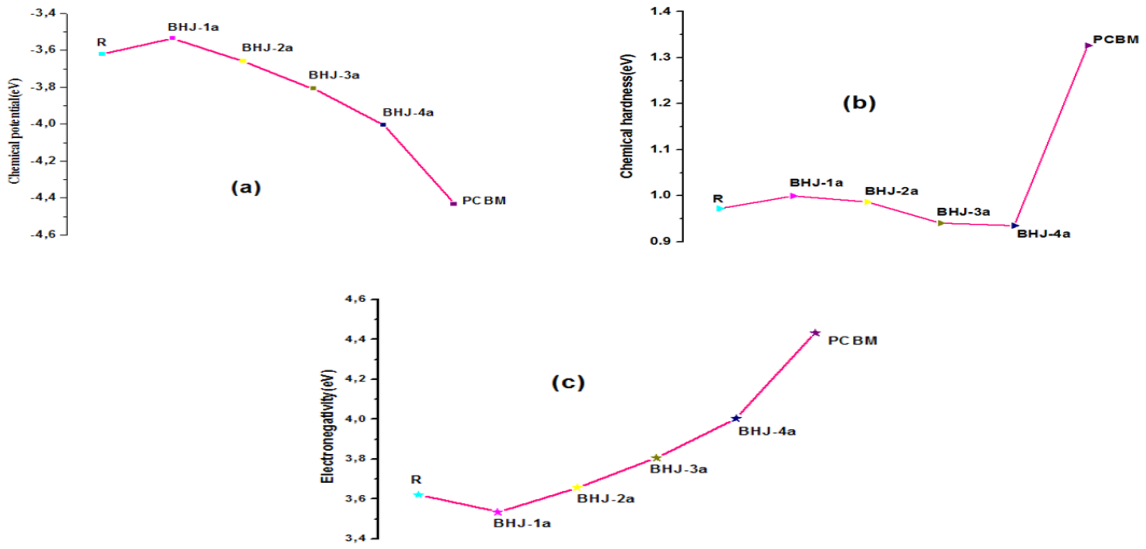


Figure A6 : Schéma des paramètres chimiques des molécules étudiées, calculés au niveau B3LYP/6-31G(d,p) : (a) potentiel chimique, (b) dureté chimique, (c) électronégativité.

III.5. Analyse des Orbitales Moléculaires Frontières (OMFs) et de Densité d'état (DOS)

La distribution des orbitales moléculaires frontières (OMFs) est associée au transfert de charge intramoléculaire (TCI). La Figure A7 montre les orbitales moléculaires frontières pour toutes les petites molécules calculées avec le niveau DFT/B3LYP/6-311G(d,p). Les OMFs des cinq molécules ont des caractéristiques de distribution similaires où les orbitales HOMO sont principalement localisées sur l'ensemble de la molécule conjuguée, y compris les groupes donneur, pont-π et accepteur, et les orbitales LUMO semblent être localisés sur l'accepteur et les unités de pont-π. De plus, l'HOMO présente un caractère anti-liant entre deux fragments adjacents, tandis que le LUMO possède un caractère liant entre deux unités consécutives, ce qui indique que les états singlets les plus bas correspondent à la transition électronique typique π-π*. Par conséquent, pendant le processus d'excitation, le transfert de l'électron photo-excité se produira du groupe donneur à l'accepteur, facilitant l'injection d'électrons du composé donneur vers le LUMO du composé accepteur (PCBM).

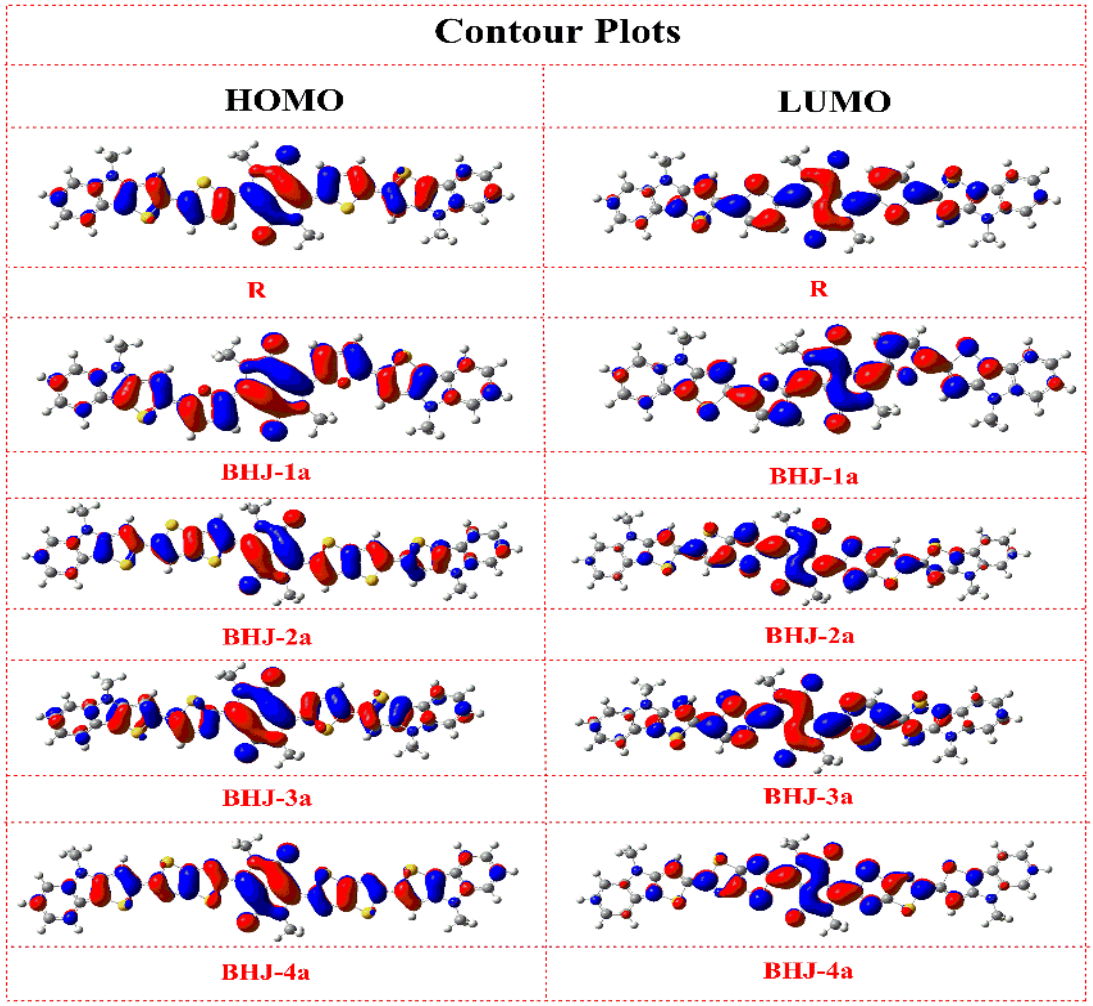


Figure A7 : Distribution des orbitales frontières pour la molécule de référence (R) et des molécules conçues BHJ(1a-4a) au niveau B3LYP/6-311G (d,p).

De plus, l'analyse de la densité d'état (DOS) de ces petites molécules a également été réalisée dans cette étude. L'utilisation la plus cruciale du diagramme DOS est de déterminer les propriétés de transport de charge des matériaux organiques et de calculer les compositions des orbitales moléculaires (MOs) et leurs contributions dans les éléments de base de chaque composé.

De plus, ce descripteur démontre les énergies de toutes les orbitales moléculaires occupées et inoccupées de ces composés organiques donneurs. Le paquet GaussSum a été utilisé pour calculer les tracés DOS qui sont représentés dans la Figure A8. Le DOS des MOs occupés est assez similaire pour tous les composés donneurs conçus, ce qui montre que les orbitales occupées se trouvent principalement sur tous les motifs moléculaires (Figure A8). De plus, le DOS des orbitales inoccupées des composés donneurs conçus montre que les orbitales moléculaires inoccupées les plus basses sont presque identiques pour toutes les molécules avec une petite différence dans les orbitales inoccupées les plus basses qui sont réparties sur les parties DPP et pont π des molécules (Figure A8). Ces résultats confirment les faits démontrés par les résultats FMO (Figure A5) et indiquent que la modification du pont π facilite à la fois le transport des électrons et des trous.

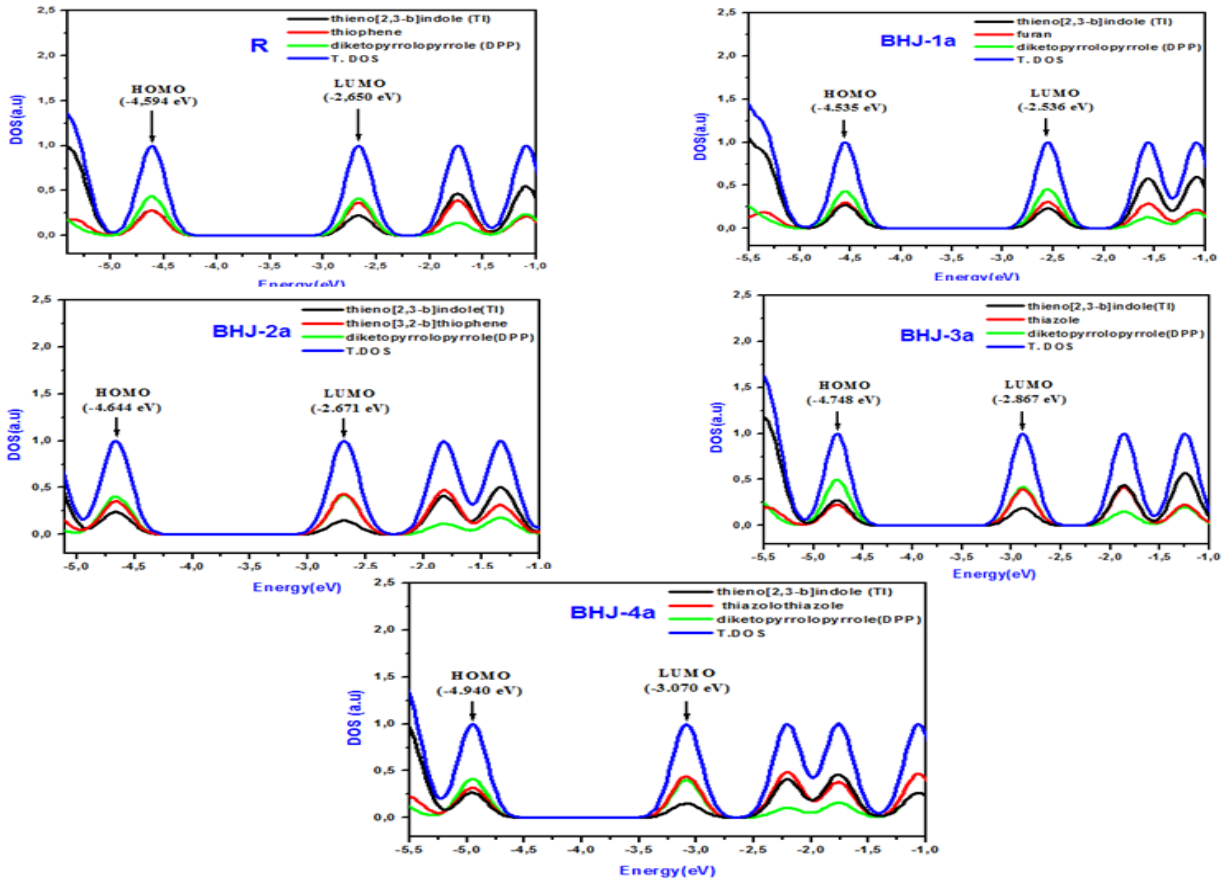


Figure A8 : Densité d'états (DOS) autour de HOMO et LUMO pour la molécule de référence (R) et les molécules donneuses (BHJ-1a à BHJ-4a).

III.6. Potentiel électrostatique moléculaire (PEM)

Pour prédire les régions réactives des molécules étudiées durant des attaques électrophiles et nucléophiles et les interactions de liaison hydrogène, nous avons simulé le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) en utilisant le niveau B3LYP/6- 31G(d,p) de toutes les petites molécules, comme le montre la Figure A9. Les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par différentes couleurs à la surface du PEM. Les régions à potentiel électrostatique négatif sont représentées par une couleur rouge et correspondent à une réactivité électrophile, les régions les plus positives sont illustrées par une couleur bleu et correspondent à une réactivité nucléophile, tandis que les régions à potentiel nul sont représentées par une couleur verte. Comme nous pouvons le voir dans la Figure A9, le PEM montre que la région positive maximale (couleur bleu) de tous les composés est observée sur les fragments méthyle attachés aux atomes d'azote du thiéno[2,3-b]indole, indiquant que cette zone est adaptée aux attaques nucléophiles. La zone négative est principalement localisée autour des atomes d'oxygène des groupes DPP pour tous les composés et des atomes d'azote des cycles thiazole pour BHJ-3a, ce qui signifie que cette zone est appropriée pour les attaques électrophiles. Alors que le reste de la molécule présente le potentiel zéro.

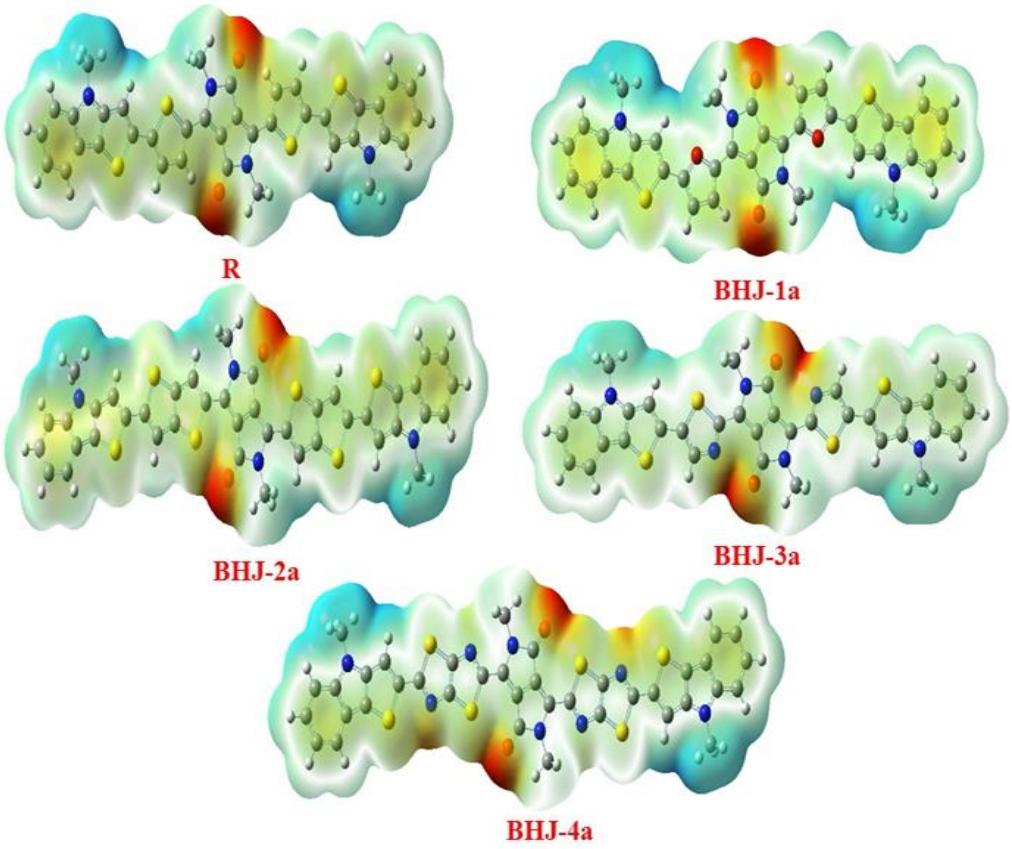


Figure A9 : potentiel électrostatique moléculaire de tous les composés étudiés.

III.7. Spectres d'absorption UV-Visible

La bonne couverture du spectre d'absorption et de la récupération de la lumière sont les principaux facteurs clés qui peuvent influencer le photo-courant. Ainsi, pour avoir un aperçu sur les propriétés d'absorption de la lumière, les spectres d'absorption doivent être évalués, ce qui peut être fait en choisissant la méthode de calcul appropriée pour calculer le spectre d'absorption de la molécule. Sur la base de notre travail précédent [38], les calculs TD-DFT avec le modèle IEF-PCM et le solvant $CHCl_3$ ont été effectués avec la fonctionnelle PBE0 pour déterminer les propriétés d'absorption ($\boldsymbol{\lambda_{max}^{cal.}}$, E_{ex}, et f). Cette fonctionnelle a fourni des résultats précis et fiables et a notamment été utilisée dans plusieurs études récentes [40-45]. Les spectres d'absorptions UV-Visible des composés étudiés sont représentés sur la Figure A10.

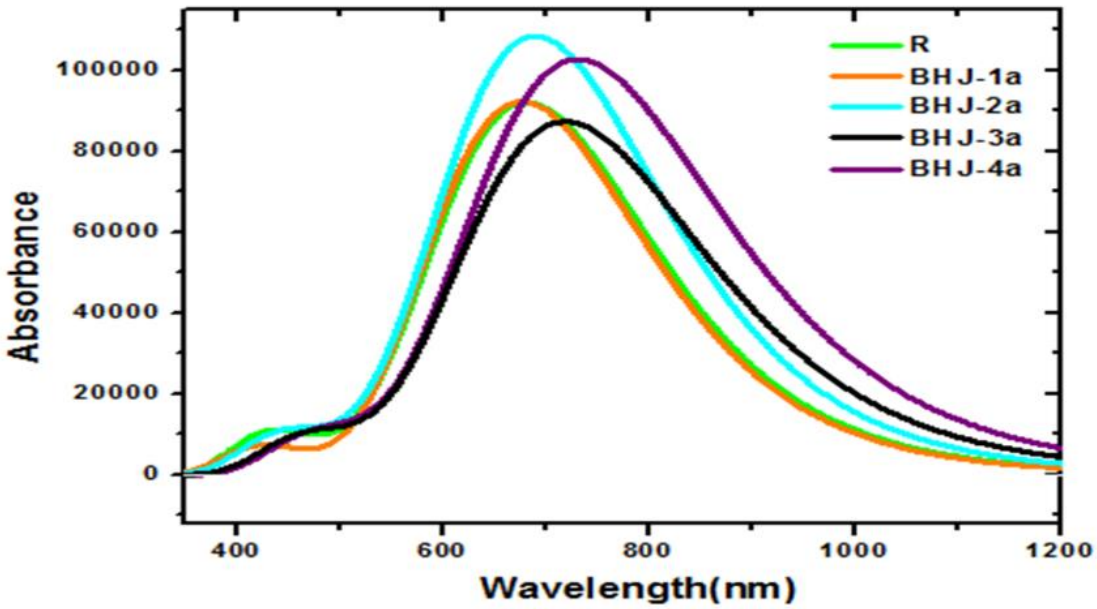


Figure A10 : Spectres d'absorption UV-Vis simulés pour tous les composés étudiés calculées par TD-DFT au niveau PBE0/6-311G(d,p).

Le Tableau A4 présente les longueurs d'onde d'absorption maximale calculées ($\lambda_{max}^{cal.}$) , les énergies d'excitation (E_{ex}), les forces d'oscillateur (f) et le caractère des orbitales moléculaires de toutes les petites molécules. La méthode TD-PBE0/6-311G(d,p) a donné un λ_{max} de 681,15 nm pour la molécule de référence (R) qui est en bon accord avec la valeur expérimentale (661 nm). De plus, Tous les composés montrent un profil similaire correspondant à l'une des principales régions d'absorption qui couvre la gamme entre 500 et 1000 nm. Comme on peut voir sur la Figure A10, la molécule de référence (R) et le BHJ-1a ont des spectres identiques ce qui est nettement dû aux mêmes propriétés données par les fragments de furane et de thiophène. D'un autre côté la substitution du thiophène par le

thiénothiophène, le thiazole et le thiazolothiazole ont augmenté la longueur d'onde d'absorption maximale d'environ 50 nm. En outre, la bande d'absorption maximale pour molécule BHJ-4a apparaît à une longueur d'onde plus importante environ 731,55 nm., ce qui peut être attribué à l'effet d'attraction d'électrons le plus fort du thiazolothiazole et à la structure coplanaire de la molécule entière. Ces facteurs étendent la π-conjugaison et décalent le spectre d'absorption dans le rouge, ce qui est une propriété vitale pour un rendement de conversion photo-courant plus élevée.

Tableau A4 : États de transition, leurs attributions, longueurs d'onde et forces d'oscillation pour les molécules étudiées calculées au niveau de la théorie TD-DFT/PBE0/6-311G(d,p).

Composés	$\lambda_{max}^{cal.}$ (nm)	$\lambda_{max}^{exp.}$ (nm)	Eex (eV)	*f*	MO/charactère
R	681.15	661	1.820	2.273	H → L 70%
	457.90		2.707	0.085	H →L-2 69%
	428.94		2.890	0.198	H →L-4 69%
BHJ-1a	676.91		1.831	2.279	H → L 70%
	446.06	-	2.779	0.064	H →L-2 69%
	417.97		2.966	0.126	H →L-4 68%
BHJ-2a	689.83		1.797	2.676	H→ L 70%
	473.36	-	2.619	0.141	H →L-2 70%
	435.88		2.844	0.155	H →L-4 69%
BHJ-3a	719.31		1.723	2.154	H→ L 70%
	499.34	-	2.483	0.083	H →L-2 69%
	465.95		2.661	0.186	H →L-4 69%
BHJ-4a	731.55		1.694	2.533	H→ L 70%
	518.56	-	2.390	0.059	H →L-2 69%
	479.40		2.586	0.231	H →L-4 69%

III.8. Rendement photovoltaïque des composés BHJ par le modèle de Scharber

Comme le montre la Figure A11, il est possible de prédire théoriquement l'efficacité de conversion de puissance (PCE) des cellules solaires organiques (OSC) à partir de la position de la bande interdite. (OSC) à partir de la position de la valeur de la bande interdite et de l'énergie [E_{LUMO} (donneur) - E_{LUMO} (accepteur)] et de l'énergie [E_{LUMO} (donneur) - E_{LUMO} (accepteur)] dans le modèle proposé par Scharber [46]. Ce diagramme a été largement utilisé et accepté pour prédire le PCE des OSC combinant des petites molécules donneuses avec des PCBM. De plus, ce modèle a montré un bon accord avec les résultats expérimentaux rapportés des valeurs de PCE prédites [47-50]. Il est intéressant de noter que le

PCE de BHJ-1a pourrait atteindre 6% et plus de 7% pour BHJ-2a. Pour BHJ-3a et BHJ-4a, nous avons trouvé que leur PCE dépassait 10%. Nous pouvons conclure que les modifications structurelles apportées à la molécule de référence (PCE (R) ≈ 8%), notamment pour la conception de BHJ-3a et BHJ-4a améliorent considérablement le PCE. Ce résultat suggère que ces composés organiques pourraient être utilisé dans les cellules solaires de type BHJ.

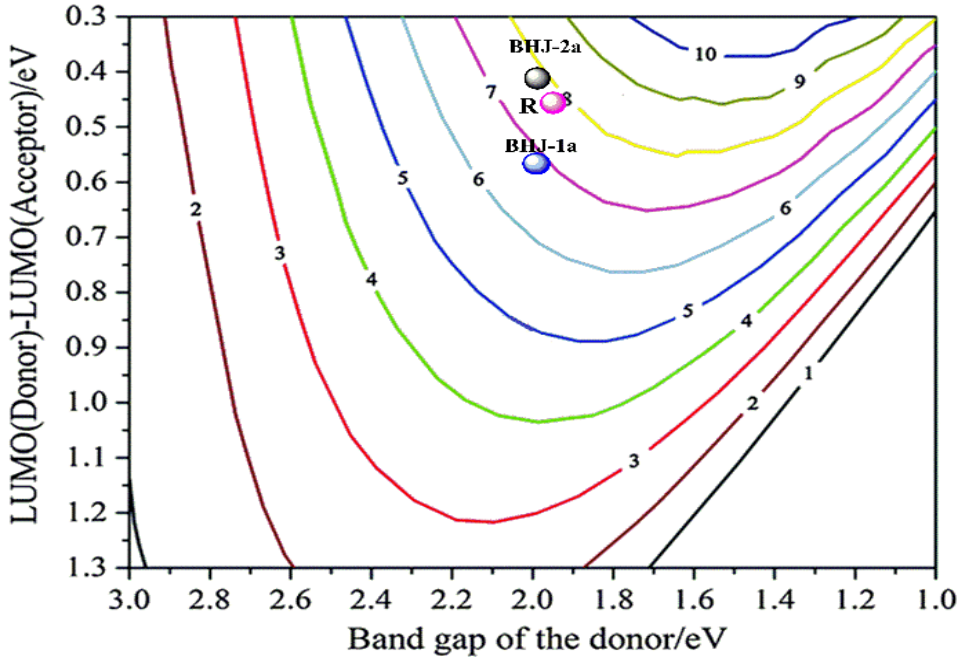


Figure A11 : Efficacité théorique sous illumination AM1,5G pour les dispositifs à simple jonction basés sur des composés qui sont constitués d'un donneur avec une bande interdite et un niveau LUMO variables et d'un accepteur avec un niveau LUMO variable.

III.9. Propriétés photovoltaïques des molécules étudiées

Les cellules solaires photovoltaïques organiques les plus prometteuses utilisant de petites molécules sont basées sur des structures à hétérojonction volumique (BHJ) contenant un composé π-conjugué comme donneur d'électrons et de l'ester méthylique de l'acide phényl-C61 butyrique (PCBM) comme accepteur d'électrons [52-54]. Le PCBM, un matériau tridimensionnel en forme de fullerène, présente une capacité de conversion photovoltaïque importante en tant que matériau accepteur [55,56]. Pour ajuster les propriétés électroniques des composés étudiés, les niveaux d'énergie HOMO et LUMO des composés étudiés et de PCBM doivent être comparés. De plus, l'énergie LUMO de l'accepteur (PCBM) doit être inférieure à celle obtenue du donneur et l'énergie HOMO du donneur doit être supérieure à celle du PCBM, rendant ainsi disponible le transfert de trous et d'électrons entre le donneur et le PCBM. Le Tableau A5 nous permet d'observer que toutes les molécules semblent appropriées pour être utilisées comme donneur dans la cellule solaire de type BHJ

Le rendement de conversion de puissance (PCE) est le facteur le plus souvent utilisé pour comparer les performances de diverses cellules solaires, et pour les décrire pour tout composé. Ce PCE peut être calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\mathrm{PCE} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{inc}}$$

où J_{SC} représente la densité de courant de court-circuit, V_{OC} la tension en circuit ouvert, FF le facteur de forme et P_{inc} est l'efficacité du courant en photons incidents. Le rendement de conversion de puissance PCE est directement proportionnel à la tension en circuit ouvert (V_{OC}) [57], qui est la tension maximale aux bornes d'une cellule photovoltaïque lorsqu'aucun courant ne circule. Les valeurs théoriques de la V_{OC} sont liées au niveau d'énergie HOMO du composé donneur et au niveau d'énergie LUMO de l'unité PCBM, puis la V_{OC} des composés BHJ peut être déterminée à partir de l'équation [58] :

$$\mathrm{Voc} = 1/e(|E_H(D) - E_L(A)|) - 0.3$$

e est la charge élémentaire, E_H (D) est l'énergie HOMO du donneur, E_L (A) est l'énergie LUMO de l'accepteur (E_L(A) = -3,106 eV), et la valeur de 0,3 est un facteur empirique qui représente la perte typique trouvée dans les cellules solaires (BHJ). Comme le montre le Tableau A5, les valeurs de V_{OC} obtenues pour les composés étudiés sont comprises entre 1,129 et 1,534 eV, ce qui indique que ces valeurs de V_{OC} sont suffisantes pour un éventuel transfert efficace d'électrons du composé donneur BHJ à l'unité acceptrice (PCBM). En outre, un autre facteur est calculé par la différence entre le niveau d'énergie LUMO des composés BHJ étudiés et le niveau d'énergie LUMO de l'accepteur PCBM en utilisant l'Eq :

$$\alpha_i = E_L(D) - E_L(A)$$

Selon les résultats du Tableau A5, nous remarquons que les valeurs de αi pour toutes les petites molécules conçues sont positives et varient entre 0,036 et 0,570 eV, ce qui signifie que le transfert d'électrons du composé donneur vers le PCBM est efficace, ce qui suggère que toutes les petites molécules peuvent être utilisées comme cellules solaires BHJ car le processus d'injection d'électrons du composé excité vers la bande de conduction du dérivé du fullerène (PCBM) et la régénération ultérieure sont possibles.

Tableau A5 : Les énergies HOMO et LUMO calculées, la tension en circuit ouvert (Voc) et α_i pour les composés BHJ et le complexe R:PCBM par le niveau DFT/B3LYP/3-6-31G(d,p).

Composés	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	V_{OC} (eV)	α_i(eV)
R	-4.594	-2.650	1.188	0.456
BHJ-1a	-4.535	-2.536	1.129	0.570
BHJ-2a	-4.644	-2.671	1.238	0.435
BHJ-3a	-4.748	-2.867	1.342	0.239
BHJ-4a	-4.940	-3.070	1.534	0.036
R:PCBM	-4.568	-2.993	1.162	0.113
PCBM	-5.759	-3.106	-	-

Comme on peut le déduire de la Figure A5, du Tableau A3 et du Tableau A5, tous les systèmes semblent favorables pour être utilisés comme donneur dans la cellule solaire BHJ. Nous avons choisi R comme modèle de cellule solaire à hétérojonction de masse (BHJ) dont nous possédons les résultats expérimentaux. Selon les travaux de Zhang [59], nous avons utilisé un arrangement approprié dans lequel le donneur est parallèle à la surface de l'anneau à 5 atomes de carbone au bas du PCBM. La structure optimisée de R:PCBM (1:1) (Figure A12) a été simulée par DFT/B3LYP/6-31G(d,p) et l'inter-distance calculée entre le composé de référence et le PCBM est de 3,7 Å.

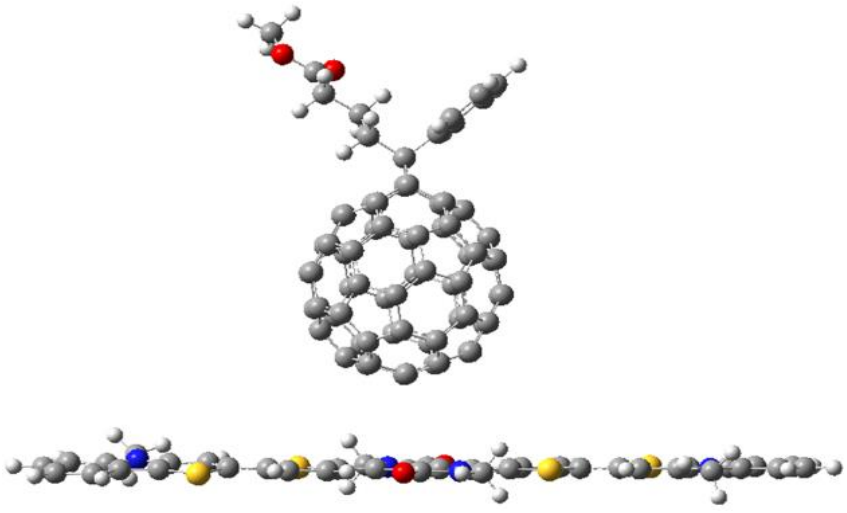


Figure A12 : Géométrie optimisée du complexe R:PCBM obtenue en utilisant B3LYP/6-31G(d,p).

De plus, le résultat obtenu de cette structure composite présente certaines propriétés électroniques intéressantes comme une faible valeur de Egap (1,575 eV), des niveaux d'énergie HOMO plus élevés (-4,568 eV) et LUMO plus faibles (-3,106 eV). La diminution de l'énergie de la bande interdite (de 1,944 eV à 1,575 eV) peut faciliter la capacité de transport des trous et des électrons [60]. De plus, les tracés

HOMO et LUMO de la structure composite R:PCBM indiquent que le R se comporte comme un donneur et le PCBM comme un accepteur (Figure A13).

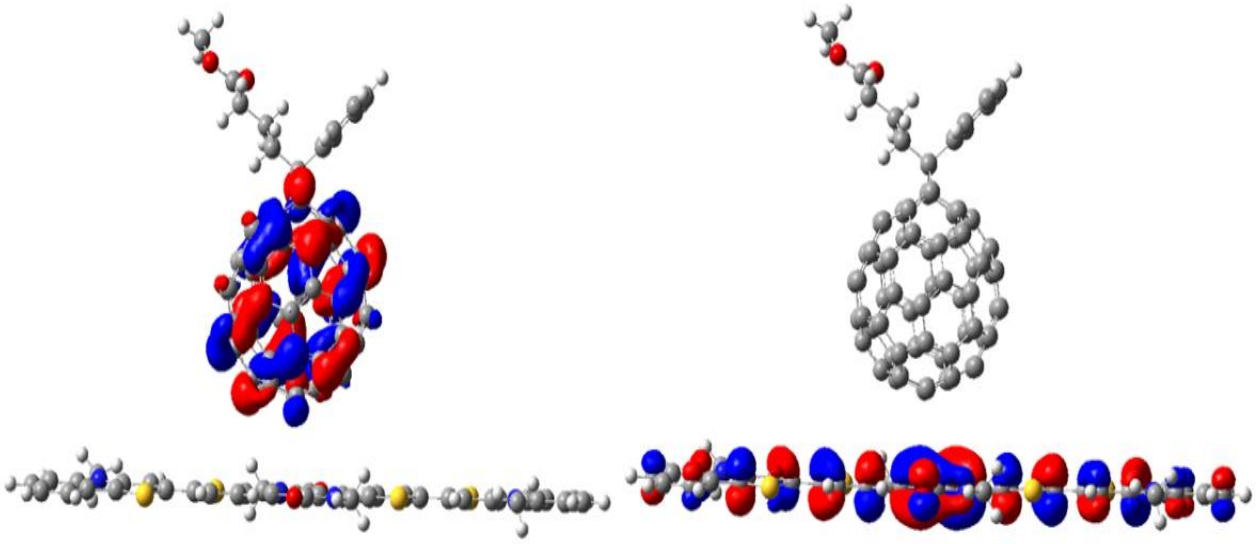


Figure A13 : Distribution des orbitales frontières HOMO et LUMO calculé de R:PCBM à B3LYP/6-31G(d,p).

Par conséquent, nous concluons que le composite R:PCBM pourrait être utilisé comme une couche active efficace dans les cellules solaires photovoltaïques. En outre, le modèle de diagramme de bande d'énergie simulant le comportement énergétique de cette couche active est présenté de manière schématique dans la Figure A14.

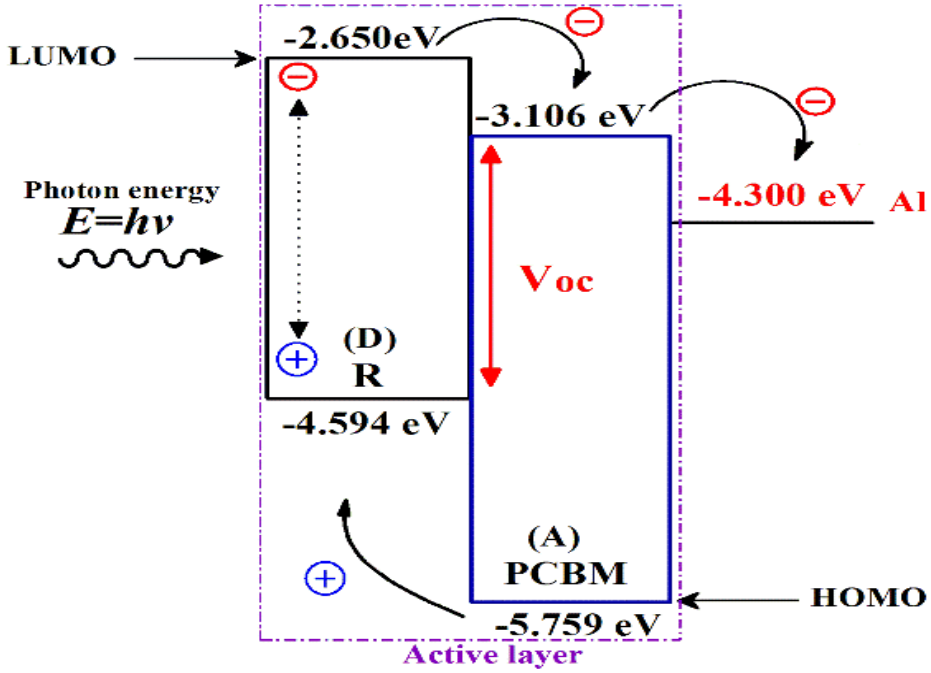


Figure A14 : Diagramme énergétique de la cellule solaire à hétérojonction volumique R:PCBM.

IV. Conclusion

Dans cette étude, de nouveaux petits composés de type D-π-A-π-D contenant le thiéno[2,3-b]indole comme groupement donneur avec différents π-espaceurs ont été conçus dans le but de l'utiliser dans la couche active des cellules solaires organique de type BHJ. Nous avons étudié théoriquement par la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d,p) leurs propriétés structurelles, électroniques et photovoltaïques. Les propriétés d'absorption ont été également évaluées par le niveau TD-PBE0/6-311G(d,p). Les résultats indiquent que la substitution de thiophène par le furane, le thiénothiophène, le thiazole et le thiazolothiazole améliore fortement les propriétés ces composés.

La comparaison des différents composés conçus montre que le BHJ-4a substitué par le thiazolothiazole présente une structure plus planaire, une faible bande interdite, une valeur de tension en circuit ouvert élevée (jusqu'à 1,534 eV) et un spectre d'absorption UV-visible intense semble être le meilleur candidat pour les cellules solaires de type BHJ. De même, nous avons constaté que le rendement de conversion de puissance le plus élevé pouvait être obtenu pour BHJ-2a, soit plus de 7 % selon le modèle de Scharber.

Enfin, le composé de référence (R) a été conçu et étudié comme molécule donneuse mélangée à du PCBM (R:PCBM) pour améliorer l'efficacité des cellules solaires BHJ optimisées. De plus, le diagramme de la bande interdite des cellules photovoltaïques BHJ a été simulé. Sur la base de ces résultats, nous espérons que ce travail fournira des indications utiles pour la conception et le développement de nouveaux composés donneurs plus performants pour les cellules solaires BHJ efficaces.

Références

[1] H.C. Liao, P.H. Chen, R.P.H. Chang, W.F. Su, Polymers. 2014, 6, 2784.

[2] H. Qin, L. Li, F. Guo, S. Su, J. Peng, Y. Cao, X. Peng, Energy Environ. 2014, 7, 1397.

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

[4] R. Ganesamoorthy, G. Sathiyan, P. Sakthivel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017, 161, 102.

[5] A.K. Palai, A. Kumar, S.P. Mishra, M. Patri, J. Mater. Sci. 2014, 49, 7408-7417.

[6] Y. Zou, Z. Guan, Z. Zhang, Y. Huang, N. Wang, Z. Lu, Q. Jiang, J. Yu, Y. Liu, X. Pu, J. Mater. Sci. 2012, 47, 5535.

[7] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, Chem. Soc. Rev. 2012, 41, 4245-4272.

[8] A.K.K. Kyaw, D.H. Wang, D. Wynands, J. Zhang, T.-Q. Nguyen, G.C. Bazan, A.J. Heeger, Nano Lett. 2013, 13, 3796-3801.

[9] J. Zhou, Y. Zuo, X. Wan, G. Long, Q. Zhang, W. Ni, Y. Liu, Z. Li, G. He, C. Li, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 8484-8487.

[10] Y. Liu, C.-C. Chen, Z. Hong, J. Gao, Y.M. Yang, H. Zhou, L. Dou, G. Li, Y. Yang, Sci. Rep. 2013, 3,3356.

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

[12] Y. Li, R. G. Clevenger, L. Jin, K. V. Kilway and Z. Peng, J. Mater. Chem. C. 2014, 2, 7180.

[13] Y. N. Luponosov, J. Min, A.N. Solodukhin, S. N. Chvalun, T. Ameri, C. J. Brabec, S. Ponomarenko, Proc. SPIE. 2015, 9567.

[14] C. Maglione, C. Maglione, A Carella, R. Centore, P. Chavez, P. Leveque, S. Fall, N. Leclerc, Dyes Pigm. 2017, 141, 169-178.

[15] L-J He, J. Chen, F-Q. Bai, R. Jia, J. Wang, H-X. Zhang, Dyes Pigm. 2017, 141, 251-261.

[17] S. Wang, J. Yang, Z. Zhang, Y, Hu,c X. Cao, H. Li, Y. Tao, Y.Li, W. Huang, RSC Adv. 2015, 5, 68192-68199.

[18] C. Teng, X. Yang, C. Yang, H. Tian, S. Li, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, J. Phys. Chem. C. 2010, 114, 11305.

[19] K. Chen, Y. Hsu, Q. Wu, M. Yeh, S. Sun, Org. Lett. 2009, 11, 377.

[20] Z. Ning, Q. Zhang, W. Wu, H. Pei, B. Liu, H. Tian, J. Org. Chem. 2008, 73, 3791.

[21] M. Bourass, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, F. Jhilal, F. Serein-Spirau, J.M. Sotiropoulos, M. Bouachrine, J. Saudi Chem. Soc. 2017, 21, 563.

[22] L. Han, Ji He, J. Zhao, S, Jiang, Res Chem Intermed. 2017, 43, 5779.

[23] Y. Chen, J. Wu, L. Yang, B. Hu, D. Yang, Z. Lu, Y. Huang, Chem. - Eur. J. 2018, 24, 8747–8750.

[24] V. G. Granik, I. P. Graevskaya, S. Y. Ryabova, Pharm Chem J. 1997, 31, 646-662.

[25] M. S. C. Pedras, M. Suchy, Bioorg Med Chem. 2006, 14, 714-723.

[26] J. Yang, Y. Cai, Y. Zhou, C. Zhang, P. Liang, B. Zhao, J. Shao, N. Fu, W. Huang, X. Dong, Dyes Pigm. 2017, 147, 270-282.

[27] 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. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, A.M.A. Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 09 Revision A02, Gaussian Inc, Wallingford CT, 2009.

[28] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 1993, 98, 1372–1377.

[29] A.D. Becke, Phys. Rev. A. 1988, 38, 3098.

[30] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1988, 37, 785.

[31] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt and K. M. Langner. J. Comp. Chem. 2008, 29, 839.

[32] C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys. 1999, 110, 6158–6170.

[33] M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, J. Chem. Phys. 1999, 110, 5029.

[34] J. Tomasi, B. Mennucci, E.T. Cancès, J. Mol. Struct. 1999, 211, 464.

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

[36] A. Azazi , A. Mabrouk , M. Chemek , D. Kreher , K. Alimi ,Synth. Met. 2014, 198, 314.

[37]J.P. Perdrew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electrongas correlation energy, J. Phys. Rev.1992, 45, 13244.

[38] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), Chem. Phys. Lett. 2004, 393, 51–57.

[39] Z. Zhou, R.G. Parr, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 7371.

[40] R.G. Parr, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 7512.

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

[42] Y. Wen, W. Wu, Y. Li, W. Zhang, Z. Zeng, L. Wang, J. Zhang, J. Power Sources. 2016, 326, 193.

[43] S. Revoju, S. Biswas, B. Eliasson, G. D. Sharma, Organic Electronics. 2019, 65, 232

[44] H. Ashassi-Sorkhabi, P. Salehi-Abar, A. Kazempour, Solar Energy. 2019, 180, 146.

[45] L. Dongmei, J. Ruifa, Molecular Physics. 2018, 117:14, 1825.

[46] H. Jeong, R. Kumar Chitumalla, D. Woo Kim, S.V. Prabhakar Vattikuti, S. Thogiti, R. Cheruku, J. Hong Kim, J. Jang, G. Koyyada, J. Hak Jung, Chemical Physics Letters. 2019, 715, 84.

[47] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, C.J. Brabec, J. Adv. Mater. 2006, 18, 789.

[48] S. Ghomrasni, S. Ayachi, K. Alimi , J. Phys. Chem. Solid. 2015, 76, 105.
[49] M. Bourass, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, S.M. Bouzzine, M. Bouachrine, Chem. Cent. J. 2016, 10, 67.
[50] X. Liu, W. Shen, R. He, Y. Luo, M, J. Phys. Chem. C. 2014, 118, 17266.
[51] İ. Sıdır, Mol. Phys. 2017, 115, 2451.
[52] Y. Li, Acc. Chem. Res. 2012, 45, 723.
[53] T. Mestiri, S. Ghomrasni, D. Khlaifia, K. Alimi, Phys. B. 2018, 544, 1–9.
[54] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao and L. Yu, Chem. Rev. 2015, 115, 12666.
[55] A.W. Götz, J.I. Rodríguez, F.L. Castillo-Alvarado, D.E. Trujillo-González, Int J Quantum Chem. 2019, 25883.
[56] M. Irfan, J. Iqbal, S. Sadaf, B. Eliasson, U.A. Rana, S. Ud, Int J Quantum Chem. 2017, 25363.
[57] E.U. Condon, Phys. Rev. 1928, 32, 858.
[58] P.K. Nayak, G. Garcia-Belmonte, A. Kahn, J. Bisquert, D. Cahen, Energy Environ Sci. 2012, 5, 6022.
[59] L. Zhang, W. Shen, Rongxing H.X. Liu, X. Tang, Y.Yang, M. Li, Org. Electron. 2016, 32, 134.
[60] A. Fitri, A.T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, Spectrochim Acta A Mol BiomolSpectrosc. 2014, 132, 232.

Annexe 2

Publications

Journal of Materials and Environmental Sciences
ISSN : 2028-2508
CODEN : JMESCN

Copyright © 2018,
University of Mohammed Premier
Oujda Morocco

J. Mater. Environ. Sci., 2018, Volume 9, Issue 4, Page 1200-1211

https://doi.org/10.26872/jmes.2017.9.4.132

http://www.jmaterenvironsci.com

DFT and TD-DFT studies of the π-bridge influence on the photovoltaic properties of dyes based on thieno[2,3-b]indole

M. Hachi[1*], S. El Khattabi[1,2*], A. Fitri[1], A.T. Benjelloun[1*], M. Benzakour[1], M. Mcharfi[1], M. Hamidi[3], M. Bouachrine[4]

[1]*Laboratory of Materials Engineering, Modeling and Environment, Faculty of Sciences Dhar El Mahraz, University Sidi Mohamed Ben Abdallah, Fez, Morocco.*

[2]*Laboratory of Engineering, Systems and Applications, National School of Applied Sciences, University Sidi Mohamed Ben Abdallah, Fez, Morocco.*

[3]*Electrochemistry and Environment Team, Faculty of Science and Technology, Errachidia, University MoulayIsmaïl, Meknes, Morocco.*

[4]*LASMAR, Superior School of Technology, University MoulayIsmaïl, Meknes, Morocco.*

Received 09 Jun 2017,
Revised 04 Nov 2017,
Accepted 14 Nov 2017

Keywords
- ✓ Thieno[2,3-b]indole
- ✓ Organic dyes;
- ✓ DSSC;
- ✓ DFT & TD-DFT;
- ✓ Opotoelctronicproperties;
- ✓ Photovoltaic properties.

hachimohamed1990@gmail.com
souad.elkhattabi@usmba.ac.ma
Phone:+212663086032
touimiba@gmail.com

Abstract

In this paper, a theoretical study has been conducted using the Density Functional Theory (DFT) and Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) methods on a series of ten organic donor-π-acceptor dyes, their π-conjugated bridge is based on the thiophene and benzene, the thieno[2,3-b]indole was used as an electron donor and the acid 2-cyanoacrylic was used as an electron acceptor group. The properties of all dyes, including frontier molecular orbitals (HOMO and LUMO), gap energy (E_{HOMO}-E_{LUMO}), intramolecular charge transfer, absorption and emission spectra and open-circuit voltage (V_{oc}) are investigated theoretically to confirm which dyes can produce great performance for dye-sensitized solar cell.The results of these investigations indicate how the electronic, optical and photovoltaic properties can greatly improve by increasing of the number of the thiophene and benzene on the bridge of dyes, leading us to suggest them as a good candidates for dye-sensitized solar cell.

1. Introduction

The development of energy use lately has brought the scientists to investigate other sources of renewable energies such as the conversion of solar energy to electric energy via solar cells. Among the latter, dye-sensitized solar cells (DSSCs), the most popular ones, are based on the conjugated molecules able to absorb two or more photons that go easily to their excited states. These conjugated organic molecules have been the subject of much research due to the growing interest in advanced photonic applications, low-cost concerns, and use of flexible and lightweight materials such as batteries [1], ElectroLuminescent (EL) devices [2], Organic Field-Effect Transistors (OFETs) [3]and photovoltaics[4]. The Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs) are anchored on TiO_2 semiconductor deposited on transparent conducting oxide glass such as Fluorine doped Tin Oxide (FTO), counter electrode ofplatine and redox electrolyte. To date, DSSCs with the highest photo-electric conversion efficiency has achieved of 12.3% under AM 1.5 irradiation [5-6]. Generally, the configuration of organic dyes is push-pull, which is based on a dipolar, electron-donor, π-bridge spacer and electron-acceptor, with the acceptor ligand anchored on the semiconductor surface. The structure of (D-π-A) system can induce the Intra-molecular Charge Transfer (ICT) from the donor to the acceptor unit across the bridge, and then stimulate the excited electrons of the dyeto inject into the conduction band of the semiconductor and eventually regenerate the excited dyes to the ground state by the redox couple. Recently, a new organic compound 3-(5-(8-butyl-8H-thieno[2,3-b]indole-2-yl) thiophen-2-yl)-2-cyanoacrylic acid have been successfully synthesized by R.A. Irgashev et al [7], in which the central thiophene is attached through conjugation of two groups, thieno[2,3-b]indole as donor and cyanoacrylic acid as acceptor, forming D-π-A (M1compound). According to the values of the Power

MOLECULAR PHYSICS e1662956
https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1662956

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

RESEARCH ARTICLE

Check for updates

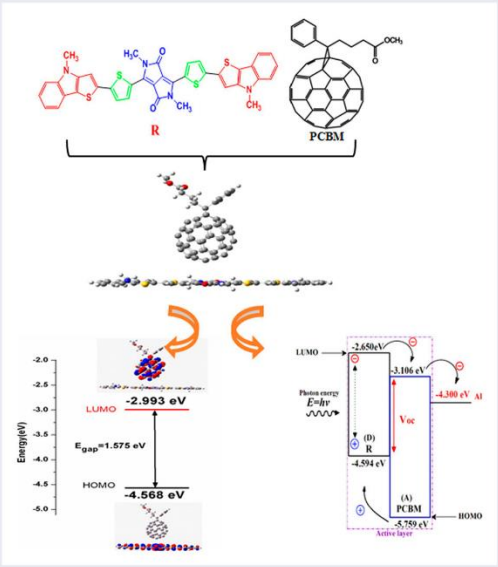
New small organic molecules based on thieno[2,3-b]indole for efficient bulk heterojunction organic solar cells: a computational study

Mohamed Hachi [a], Ahmed Slimi[b], Asmae Fitri[a], Souad ElKhattabi[a,b], Adil Touimi Benjelloun[a], Mohammed Benzakour[a] and Mohammed Mcharfi[a]

[a]Faculty of Sciences Dhar el Mahraz, ECIM, LIMME, Sidi Mohamed Ben Abdallah University, Fez, Morocco; [b]National School of Applied Sciences, LISA, Sidi Mohamed Ben Abdallah University, Fez, Morocco

ABSTRACT

This study aims to evaluate the characteristics of novel organic D-π-A-π-D class small-molecules by using carefully the density functional theory, and time-dependent density functional theory calculations. Thedesigned sequence of (D-A) BHJ-1a to BHJ-4a in organic Bulk Heterojunction (BHJ) solar cells has been comprehensively analysed. Thiéno[2,3-b]indole (TI) has been used as donor, and Diketopyrrolopyrrole (DPP) as acceptor for all compounds. In order to improve the electronic, photovoltaic, and opticalproperties, we have substituted thiophene unit with furan, thieno[2,3-b]thiophene, thiazole and thiazolothiazole as π-bridge moieties. Thus, the result shows that the wise choice of the π-bridge units plays a significant role in improving E_{gap}, producing a high bathochromic shift, and increasing V_{OC} as well as a theoretical power conversion efficiency (PCE) over 7%. Interestingly, BHJ-4a with suitable π-bridge presents the optimal electronic properties with low band gap (1.870 eV) and high V_{OC} (1.534 eV). Furthermore, we have modelled a Bulk heterojunction organic photovoltaic cells based on donor-PCBM complex in order to achieve the optimum E_{gap} and V_{OC}. Consequently, the obtained results provide a new way to design BHJ small molecule donors with higher power conversion efficiency.



ARTICLE HISTORY
Received 17 April 2019
Accepted 26 August 2019

KEYWORDS
DFT; PCBM; thiéno[2,3-b]indole; BHJ organic solar cells; UV–Vis

CONTACT Mohamed Hachi mohamed.hachi@usmba.ac.ma, hachimohamed1990@gmail.com

Supplemental data for this article can be accessed here. https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1662956

© 2019 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry 407 (2021) 113048

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry

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

Theoretical design and characterization of D-A_1-A based organic dyes for efficient DSSC by altering promising acceptor (A_1) moiety

Mohamed Hachi [a,*], Ahmed Slimi [a], Asmae Fitri [a], Adil Touimi Benjelloun [a,*], Souad El khattabi [a,b], Mohammed Benzakour [a], Mohammed Mcharfi [a], Mohammed Khenfouch [c], Izeddine Zorkani [d], Mohammed Bouachrine [e]

[a] LIMAS, Faculty of Sciences Dhar El Mehraz, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco
[b] LISA, National School of Applied Sciences, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Fez, Morocco
[c] Africa Graphene Center, Department of Physics, College of Science, Engineering and Technology, Science Campus, University of South Africa, Cnr Christiaan de Wet & Pioneer Avenue Florida, 1709, Johannesburg, South Africa
[d] Laboratory of Solid State Physics, Group of Nanomaterials and Renewable Energies, Faculty of Sciences Dhar El Mehraz, Sidi Mohammed Ben Abdellah University, Fez, Morocco
[e] MCNS Laboratory, Faculty of Sciences, University Moulay Ismail, Meknes, Morocco

ARTICLE INFO

Keywords:
DSSC
Thieno[2,3-b]indole
TD-DFT
Optical properties
Acceptor groups
TiO_2 model

ABSTRACT

The electronic, optical and photovoltaic properties of dyes can be readily tuned by modifying the structure. Herein, the thieno[2,3-*b*]indole (Thi)-based molecules derived from dye NTU-2 (D-A_1-A) have been designed by substituting BT by DPP(O), DPP(S), QuT and BBT units and dicyanovinylene by cyanoacetic acid. Based on density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) methods, the regulation effect of acceptor groups on designed compounds was theoretically investigated. Indeed, in this context, the effects of various acceptor groups (A_1) in D-A_1-A dyes before and after binding to $(TiO_2)_8$ cluster on the electron injection have been studied. The optimized structures, electronic parameters, FMOs, NBO, PDOS analysis, the absorption spectra, and ICT parameters were evaluated to predict the suitable candidates for DSSC device. Our investigations reveal that all designed compounds have not only a significant λ_{max} in the range of 593−824 nm, with a bandgap in the order, 2.31−1.56 eV, larger adsorption energies (E_{ads}) and lower Λ_{total}, but also large light harvesting efficiency (LHE) and significant intramolecular charge transfer (ICT) properties compared to dye R. Accordingly, these theoretical calculations can provide an efficient strategy to design new promising sensitizers for DSSCs.

1. Introduction

With the rapid exhaustion of the traditional fossil energy sources and the massive demand of energy, solar energy is considered as one of the most ideal and promising alternate renewable energy in the field of materials science due to its abundant and non-polluting nature [1]. In solar energy area, dye-sensitized solar cells (DSSC) have regarded as impending contenders to the silicon-based solar cells [2] because of their potential advantages including an easy synthetic design of the different molecular structures, low cost, simple manufacturing processes, flexibility, non-toxic and reasonable Photo-to-electron conversion efficiency (PCE/η) [3–11] since it was first reported by B. O'Regan and M. Gratzel with (η = 7.1 %) in 1991 [12]. Usually, a typical DSSC system consists of photoanode, semiconductor TiO_2 (titanium dioxide film), dye-sensitizer, redox potential of the iodide/triiodide electrolyte and a counter-electrode [13,14].

The general working process of DSSC based on five steps: (1) After absorption of a photon, the electrons in the photosensitive dyes are excited and then transferred from the HOMO to the LUMO of the dye; (2) The dyes are able to inject these electrons into the conduction band of the semiconductor (TiO_2); (3) After diffusion in the TiO_2 layer, the injected electrons are collected by the external circuit through the transparent conductive electrode; (4) The oxidized dyes are reduced by the redox I^- ions contained in the electrolyte. Thus, they return to their ground state; (5) The reduced form of the redox couple is in turn regenerated at the level of counter-electrode.

* Corresponding authors.
E-mail addresses: hachimohamed1990@gmail.com (M. Hachi), adil.touimibenjelloun@gmail.com (A.T. Benjelloun).

https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113048
Received 11 June 2020; Received in revised form 13 November 2020; Accepted 14 November 2020
Available online 19 November 2020
1010-6030/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.