N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليـــم العالـــي و البحث العلمـــي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Djillali Liabès
Faculté des Sciences Exactes
Sidi Bel Abbès

BP 89 22000 SBA ALGERIE

جامعة جيلا لي ليابس
كلية العلوم الدقيقة
سيدي بلعباس

TEL/FAX 048 77 66 20

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

M^me^ BERREKHCHI BERRAHMA Chérifa Amina

Spécialité : Chimie
Option : Chimie physique et théorique

Intitulée

Etude quantique de molécules organométalliques à usage en photovoltaïque.

Soutenue le : 22/02/2023
Devant le jury composé de :

Président :	**M^r^. Kaddour GUEMRA, Professeur, UDL Sidi Bel Abbes**
Examinateurs :	**M^r^. Ali RAHMOUNI, Professeur, Université de Saida**
	M^me^. Ilham TALEB-MOKHTARI, Professeure, UDL Sidi Bel Abbes
	M^me^. Rachida FODIL, MCA, Ecole Nationale Polytechnique d'Oran
Invité :	**M^r^. Abedelghani HADDOU, MCA, UDL Sidi Bel Abbes**
Directrice de thèse :	**M^me^. Majda RAHAL-SEKKAL, Professeure, UDL Sidi Bel Abbes**

Année universitaire : 2022-2023

Remerciements

L'accomplissement du travail de cette thèse a eu lieu au Laboratoire de Chimie Théorique de Bio & Nanosystèmes de l'Université Djillali LIABES de Sidi-Bel-Abbès, grâce à l'aide de Madame la Professeure, Majda RAHAL-SEKKAL.

Je remercie vivement ma directrice de thèse, Professeure Majda RAHAL-SEKKAL, pour Son suivi permanent, ses discussions fructueuses et sa patience infinie. Je la remercie également de sa disponibilité, sa confiance et ses conseils précieux et judicieux pendant la préparation de cette thèse.

Je tiens à remercier également Monsieur M. SPRINGBORG, Professeur à l'Université de SAARBRUCKEN en ALLEMAGNE de m'avoir donné la chance de travailler avec ses moyens de calculs. Qu'il veuille bien trouver le témoignage de ma profonde gratitude.

Je suis profondément reconnaissante à Monsieur Kaddour GUEMRA, Professeur à l'Université Djillali LIABES de Sidi-Bel-Abbès, qui a accepté de présider le jury de la soutenance de ma thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

A Monsieur Ali RAHMOUNI, Professeur à l'Université de Saida, ma plus grande reconnaissance pour avoir accepté de faire partie du jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus grande considération.

Je suis aussi très honorée que Madame Ilham TALEB-MOKHTARI, Professeure à l'Université Djillali LIABES de Sidi-Bel-Abbès, ait accepté de faire partie du jury de cette thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma plus grande considération.

Je remercie aussi très vivement Madame Rachida FODIL, Maitre de conférences à l'Ecole polytechnique d'Oran, d'avoir accepté de juger le travail de cette thèse.

Je remercie Monsieur Abdelghani HADDOU, Maître de Conférences à l'Université Djillali LIABES de Sidi-Bel-Abbès, pour ses conseils et son aide durant la réalisation de cette thèse.

J'exprime également ma sincère reconnaissance et gratitude à Madame Noreya BESTAOUI-BERREKHCHI-BERRAHMA, Maître de Conférences à l'Université Djillali LIABES de Sidi-Bel-Abbès, pour ses conseils précieux et ses encouragements durant la préparation de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier ma sœur Madame Neila KLOUCHE-BERREKHCHI-BERRAHMA, Doctorante en télécommunication à l'Université Djillali LIABES de Sidi-Bel-Abbès, pour son aide précieuse et ses conseils pendant la préparation de cette thèse.

Mes remerciements et expression de ma reconnaissance s'adressent aussi à Fatima BENCHHAIMA, Soumia BOUCHENTOUF, Fatima KOBIBI, et tous les membres du Laboratoire de Chimie Théorique de Bio & Nanosystèmes, pour les encouragements qu'ils m'ont faits part pendant l'aboutissement de cette thèse.

Enfin, que tous ceux qui ont contribué à l'évolution de cette thèse trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de ma gratitude les plus sincères.

Dédicaces

Je dédie ce travail à mon très cher père, ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je voudrais te remercier pour ton amour et ta générosité. Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours.

A ma très chère maman Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance.

A mon Mari, Je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance pour l'aide continue dont tu as toujours fait preuve. Tu m'as toujours encouragée, ton soutien m'a permis de réaliser le rêve tant attendu. Je te dédie ce travail.

A mon très cher fils MALIK, qui me donne chaque jour la force d'avancer. Que dieu te garde pour moi mon petit ange.

A ma chère sœur, Tu as été toujours à mes côtés pendant toutes les étapes de ce travail, je t'en suis très reconnaissante.

A mon cher petit frère, Que ce travail soit l'expression de mon estime pour toi et que Dieu te protège, t'accorde santé, succès et plein de bonheur dans ta vie.

A ma Belle Famille,

A mes tantes et oncles,

A mes cousines et cousins,

Qu'ils trouvent ici toute ma gratitude et mes profonds sentiments de reconnaissance.

Et à tous ceux qui me sont chers.

Sommaire

Sommaire

Titres	Pages
Introduction générale	1
Chapitre I. Généralités sur le photovoltaïque	8
I.1. Introduction	8
I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire	8
I.2.1. Première génération	10
I.2.2. Seconde génération	10
I.2.3. Troisième génération	10
a. Les cellules solaires multi-jonctions	11
b. Les cellules solaires organiques	11
c. Les cellules solaires hybrides	11
I.3. La cellule solaire à colorant	12
I.3.1. Principe de fonctionnement	12
I.3.2. Matériaux utilisés dans les cellules solaires à colorant	14
I.3.2.1. La photoanode	14
I.3.2.2. L'électrolyte	14
I.3.2.3. Le semi-conducteur	15
I.3.2.4. La contre-électrode	16
I.3.2.5. Le Colorant	16
a. Colorants à base de métaux	17
b. Colorants organiques de type push-pull	18
➢ Les phtalocyanines	19
➢ Les dérivés de triarylamines	20
I.3.3. Paramètres d'une cellule photovoltaïque	20
➢ La densité de courant de court-circuit	21
➢ La tension de circuit-ouvert	21
➢ La puissance maximale	21
➢ Le facteur de forme	22
➢ Le rendement de conversion de puissance	22
I.3.4. Domaines d'applications des cellules solaires à colorant	22
➢ Les DSSC dans le bâtiment et la décoration intérieure	22
➢ Les DSSC pour les technologies nomades	23
I.4.Conclusion	23
Références	24
Chapitre II. Méthodologie	27
II.1. Introduction	27
II.2. Les notions de base de la chimie quantique	27

II. 2.1. L'équation de Schrödinger 27
a. Approximation de Born-Oppenheimer 28
b. Expression de la fonction d'onde multi-électronique 29
c. Déterminant de slater 29
II.2.2. Méthode Hartree-Fock 30
II.2.3. La Limite de Hartree Fock 31
II.2.4. Méthodes post-Hartree-Fock 31
a. Méthode CI (Configurations-Interaction) 32
b. La méthode Coupled-Cluster (CC) 33
c. Méthode perturbative Møller-Plesset 33
II.2.5. la théorie de la fonctionnelle de densité 34
II.2.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn 35
II.2.5.2. Approche de Kohn et Sham 35
II.2.5.3. Les grandes familles de fonctionnelles 36
a. Approximation de la densité locale LDA 36
b. Approximation du Gradient Généralisé GGA 37
c. Approximation méta-GGA 37
d. Les fonctionnelles hybrides 37
II-2-6. Les différentes bases de calcul 39
II.2.6.1. Orbitales de type Slater 40
II.2.6.2. Orbitales de type Gaussiennes 40
II.2.7. La méthode du pseudo-potentiel 41
II. 2.8. La théorie de la fonctionnelle densité dépendante du temps 41
II.3. Les modèles de solvatation en chimie quantique 42
II.4. Conclusion 43
Références 44
Chapitre III. Etude de dérivés aromatiques de type push pull 47
III.1. Introduction 47
III.2. Définition d'une molécule Push-pull 47
III.2.1. Colorants à base de naphtalène 48
III.2.2. Colorants à base de quinoléine 49
III.2.3. Colorants à base de pyrimidine 51
III.3. Méthodes de calculs 53
III.4. Résultats et discussions 53
III.4.1. Alignement des niveaux énergétiques 53
III.4.2. Spectre UV-vis des colorants 54

III.5.Conclusion 56
Références 58
Chapitre IV. Etude de chromophores de type D-thiophène-N=N-pyrimidine-A 62
IV.1. Introduction 62
IV.2. Méthodologie 65
a. Détails de calculs 65
b. Méthodes de calculs 66
IV.3. Résultats et discussions 68
IV.3.1. Propriétés photovoltaïques 68
a. Alignement des niveaux d'énergies 68
b. Spectre UV-vis des colorants 70
c. L'énergie libre d'injection d'électrons ΔG_{inj} 72
d. La tension de circuit ouvert (eV_{oc}) 73
e. Les Propriétés électroniques et optiques des systèmes Dye @ TiO_2 73
IV.3.2. Le solvant spécifique 77
IV.3.3. L'effet de la solvatation 78
IV.4. Conclusion 79
Références 81
Chapitre V : L'effet de l'élongation du système π conjugué 85
V.1. Introduction 85
V.2. Le système conjugué 85
V.3. Molécules étudiées 87
V.4. Détails de calculs 89
V.5. Résultats et discussions 89
V.5.1. Effet de l'élongation de la chaine π 89
a. Niveaux énergétiques 89
b. Spectres UV-vis des colorants 92
c. L'énergie libre d'injection d'électrons ΔG_{inj} 93
d. La tension de circuit ouvert (eV_{oc}) 94
V.5.2. Substitution du thiophène par d'autres noyaux aromatiques 94
a. Alignement des niveaux d'énergies 95
b. Spectres UV-vis des colorants 97
c. L'énergie libre d'injection d'électrons ΔG_{inj} 99
d. La tension de circuit ouvert (eV_{oc}) 99
V.5.3. Le solvant spécifique 100
V.5.4. L'effet de la solvatation 101

V.5.5. Les Propriétés électroniques et optiques des systèmes colorant@$(TiO_2)_9$ 102
V.6. Conclusion 104
Références 106
Conclusion Générale 108

Liste des abréviations :

CPCM : Cosmo Polarizable Continuum Model

DSSC : dye sensitized solar cells

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité

E : énergie du système

$\mathbf{E_{ox}^{dye}}$ **:** Le potentiel d''oxydation à l'état fondamental

$\mathbf{E_V}$: L'énergie de la transition électronique verticale

$\mathbf{E_{ox}^{dye*}}$ **:** Le potentiel d'oxydation à l'état excité du colorant

$\mathbf{E_{CB}^{Tio2}}$: Le potentiel de réduction de l'état fondamental du semi-conducteur (TiO_2)

$\mathbf{E_{HOMO}}$: l'énergie du niveau HOMO

$\mathbf{E_{LUMO}}$: l'énergie du niveau LUMO

$\mathbf{E_{gap}}$: le gap énergétique (E_{LUMO} - E_{HOMO})

eV : électron volt

$\mathbf{E_{CB}}$: l'énergie du bord de la bande de conduction du semi-conducteur

FTO : Fluorine doped Tin Oxide

FF: fill factor (facteur de forme)

f: force d'oscillateur

GTO : orbitale de type gaussienne

GGA : l'approximation du gradient généralisé

HOMO: Highest occupied molecular orbital

HF : méthode Hartree Fock

H : opérateur de l'hamiltonien du système

ħ : constante de Planck

Jsc: Short-Circuit Photocurrent (la densité de courant de court circuit)

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital

LDA : l'approximation de la densité locale

LHE : light harvesting efficiency

MP2 : méthode Moller Plesset du second ordre

OA : orbitale atomique

OM : orbitale moléculaire

OPVCS : organic photovoltaic cells

$\mathbf{P_{max}}$ **:** puissance maximale

PCM : Polarizable Continuum Model

$\mathbf{P_{max}}$ **:** puissance maximale

STO : orbitale de type slater

SMD : solvatation model based on density

TCI : transfert de charge intramoléculaire

TD-DFT : La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

UV-vis : ultraviolet visible

Voc : Open Circuit Voltage (la tension de circuit ouvert)

η : le rendement de conversion

Ψ : fonction d'onde du système

$\mathbf{\lambda_{max}}$: la longueur d'onde maximale

$\mathbf{\Delta G_{inj}}$: l'energie libre d'injection d'electrons

$\mathbf{\Delta G_{solv}}$: l'énergie libre de solvatation de Gibbs

Liste des figures

Figures **Pages**

Chapitre I

Figure I.1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque 9

Figure I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant 13

Figure I.3. Structures chimiques des principaux colorants complexes de ruthénium 18

Figure I.4. Système D-π-A 19

Figure I.5. Structure chimique de l'un des dérivés de porphyrine 19

Figure I.6. Structures chimiques des colorants organiques C219 et Y123 20

Figure I.7. Courbe de réponse intensité/tension classique d'une cellule photovoltaïque sous éclairement 20

Chapitre III

Figure III.1. Le modèle push-pull 47

Figure III.2. Différents exemples de groupes électro-donneurs D, électro-attracteurs A et de liens π-conjugués 48

Figure III.3. Structure du colorant à base de naphtalène (1**N**) 49

Figure III.4. Structures étudiées des deux dérivés quinoléines 50

Figure III.5. Structure étudiée du colorant dérivé de la pyrimidine (**1P**) 52

Figure III.6. Spectres UV-vis des colorants étudiés dans cette partie 54

Chapitre IV

Figure. IV. 1. Structures des colorants considérés dans cette partie 63

Figure. IV.2. Structures des chromophores liés au $(TiO_2)_n$ n=1,2,3,4 65

Figure IV.3. Diagramme énergétique schématique des chromophores de 1 à 8, TiO_2 et électrolyte (I^-/I_3^-), E_{HOMO} et E_{LUMO} des colorants 69

Figure IV.4. HOMO et LUMO du colorant 5@$(TiO_2)_n$. (l'isovalue est de 0,02 au). 76

Chapitre V

Figure V.1. illustration d'une hybridation atomique de type sp^2. 86

Figure V.2. Illustration de la diminution du gap en fonction de l'allongement de la conjugaison. 87

Figure V.3. Série de molécules étudiées**.** 88

Figure V.4. Structures étudiées des molécules 5C et 5P 88

Figure V.5. Diagramme énergétique schématique des chromophores Dye 1, An2, An3 et An4, TiO_2 et électrolyte (I^-/I_3^-). 91

Figure V.6. Diagramme énergétique schématique des chromophores Dye 1, Bn'2, Bn'3 et Bn'4, TiO_2 et électrolyte (I^-/I_3^-). 91

Figure V.7. Diagramme schématique des énergies HOMO, LUMO et E_{gap} des composés étudiés. 96

Figure V.8. Spectres UV-visible des trois colorants 5P, 5C et Dye 5. 98

Figure V.9. Structures des chromophores liés au $(TiO_2)_9$. 103

Liste des tableaux

Tableaux **Pages**

Chapitre II

Tableau II.1. Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature. 39

Chapitre III

Tableau III.1. E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV), E_{gap} (eV) des colorant 1N, Q1, Q2 et 1P. 53

Tableau III.2. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm), l'énergie d'excitation Eg (ev) et la force d'oscillateur **f** des colorants 1N, Q1,Q2 et 1P. 55

Chapitre IV

Tableau IV.1 : E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV), E_{gap} (eV) des colorants de 1 à 8. 68

Tableau IV.2. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm) , l'énergie d'excitation Eg (ev) , la force d'oscillateur **f** et l'efficacité de récolte de la lumiére LHE des colorants 1-8. 70

Tableau IV. 3. ΔG_{inj}, E_{ox}^{dye*}, E_{ox}^{dye}, V_{oc}en (eV) des colorants de 1 à 8. 72

Tableau IV. 4. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm) , Energie d'excitation E_g (ev) , forces d'oscillateur **f** et LHE des systems Dye @ $(TiO_2)_n$ avec n=1,2,3,4. 74

Tableau IV.5. ΔG_{solv} en (kcal/mol) des colorants 1-8 dans differents solvants. 77

Tableau IV.6. Comparaison des longueurs d'onde maximales λ_{max}(nm), les energies d'excitation E_g (eV), forces d'oscillateur **f**, et LHE des colorants 1-8 dans la phase gazeuse et dans le solvent spécifique CH_2Cl_2 en utilisant le modéle de solvatation IEF-PCM. 78

Chapitre V

Tableau V.1. E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV), E_{gap}(eV) des colorants. 90

Tableau V.2. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm) , l'energie d'excitation E_g (ev), la force d'oscillateur **f** et l'efficacité de récolte de la lumiére LHE des colorants. 92

Tableau V.3. ΔG_{inj}, E_{ox}^{dye*}, E_{ox}^{dye}, V_{oc}en (eV) des colorants. 93

Tableau V.4.E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV), E_{gap}(eV) des colorants Dye5, 5C et 5P. 95

Tableau V.5. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm) , l'energie d'excitation E_g (ev) , la force d'oscillateur **f** et l'efficacité de récolte de la lumiére LHE des colorants. 97

Tableau V.6. ΔG_{inj}, E_{ox}^{dye*}, E_{ox}^{dye}, V_{oc} en (eV) des colorants. 99

Tableau V.7. ΔG_{solv} en (kcal/mol) des colorants 5C et 5P dans differents solvants. 100

Tableau V.8. Comparaison des longueurs d'onde maximales λ_{max} (nm), les energies d'excitation E_g (eV), forces d'oscillateur **f,** et LHE des colorants 5C et 5P dans la phase gazeuse et dans le solvent spécifique CH_2Cl_2 en utilisant le modéle de solvatation IEF-PCM. 101

Tableau V.9. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm), Energie d'excitation E_g (ev), forces d'oscillateur **f** et LHE des systems Dye@$(TiO_2)_9$ dans la phase gazeuse et dans le solvant spécifique CH_2Cl_2 en utilisant le modèle de solvation IEF-PCM. 103

Introduction générale

Introduction :

Devant les inconvénients des énergies fossiles, il devient nécessaire pour l'humanité de trouver de nouvelles sources d'énergie renouvelable. L'énergie solaire s'avère donc être une excellente alternative face aux besoins croissants en énergie. Actuellement, les panneaux photovoltaïques à base de silicium commercialisés ont des rendements élevés mais leur fabrication reste très couteuse. Cependant, d'autres technologies à base de matériaux organiques ont vu le jour. **[1,2]**

Parmi les nouveaux concepts étudiés, les cellules solaires à colorant. Elles ont attiré l'intérêt de nombreux chercheurs grâce à leurs avantages, ces cellules ont une capacité de conversion de l'énergie solaire en électricité assez efficace, un faible coût et respectent l'environnement. **[3,4]**

Les cellules solaires à colorant sont principalement constituées d'un oxyde semi-conducteur inorganique tel que le dioxyde de titane TiO_2, d'un colorant, d'un électrolyte et deux électrodes. Le chromophore (Colorant) joue un rôle crucial dans l'absorption de la lumière du soleil et sa transformation en électricité. **[5]** Deux principales familles de colorants sont utilisées dans les cellules solaires à colorant. Ce sont soit des complexes de coordination soit des molécules organiques et organométalliques de type push-pull D-π-A.

De considérables travaux ont été réalisés sur des molécules de type push-pull en raison de leurs efficacités dans les cellules solaires à colorant. **[6-8]** On en cite quelques-uns :

Récemment, S. B Novir et *al.* **[9]** Ont réalisé une étude théorique sur des colorants azoïques contenant différents ponts de conjugaison π tels que le carbazole, le fluorène, le pyrrole, le thiophène, le furane et le thiazole. Les calculs effectués ont permis de quantifier les paramètres photovoltaïques et d'affirmer l'influence du pont de conjugaison π sur ces derniers. Ils ont pu conclure que les colorants à base de carbazole et de fluorène ont les meilleurs rendements.

Une étude similaire a été faite par S. El Mzioui et *al.* **[10]** qui avait pour but d'examiner l'effet du pont π sur la performance des cellules solaires à colorant. Pour cela, les auteurs ont calculé les propriétés clés de la conversion de l'énergie solaire en incluant l'absorption de la lumière, l'injection d'électrons, l'énergie de réorganisation, le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique. Ils ont sélectionné une série de molécules de type push-pull à base du méthyl-indole-carbazole comme groupement donneur d'électrons et l'acide cyanoacrylique comme accepteur avec divers systèmes π conjugués. Ils ont donc démontré que le colorant ayant de la thiéno (3,4-b) pyrazine dans les deux parties du système π, est le meilleur candidat parmi les colorants étudiés.

D'une autre part, G. C. dos Santos et *al.* **[11]** ont fait une étude théorique sur les propriétés structurales et électroniques de 27 nouveaux colorants dérivés de quinoléine en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ils ont remarqué Une caractéristique importante dans la plupart des nouveaux composés ; est que l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) se situe au-dessus de la bande de conduction TiO_2, facilitant le transfert d'électrons du colorant excité vers le semi-conducteur et induisant des propriétés d'absorption favorables et une efficacité de récolte de la lumière élevée. Cela a conduit à la conclusion que ces colorants pourraient être de bons éléments utilisés dans les cellules solaires à colorant (DSSC).

Dans le même contexte, une autre étude a été rapportée par S. Gauthier et *al.* Traitant des colorants organiques à base de mono- et di-ancrage γ pyranylidène qui présentent les architectures D-π-A et D-(π-A) 2 **[12].** L'analyse des performances photovoltaïques de cette série de nouveaux colorants a fourni des relations structure-propriété où leurs rendements de conversion peuvent être reliés à des caractéristiques structurelles, telles que la longueur de la chaine conjuguée π, la nature des substituants sur le pyranylidène , la fraction donneuse d'électrons et le nombre de groupes d'ancrage. Ils ont découvert que les DSSC basées sur des colorants mono-ancrages sont plus efficaces que les cellules basées sur des chromophores de di-ancrage. L'efficacité de conversion la plus élevée de 5,23% a été obtenue avec un colorant mono-ancré contenant des groupes substituants t-butyle sur le fragment de pyranylidène et possédant un espaceur π conjugué thiényle.

A. Dessì et *al.* **[13]** ont conçu des photosensibilisateurs organiques pour produire des cellules solaires semi-transparentes sensibilisées aux colorants (DSSC). Ces derniers ont été préparés en introduisant différentes fractions hétérocycliques dans l'assemblage moléculaire thiazolo [5,4-d] thiazole. L'objectif du groupe de chercheurs était d'améliorer la capacité d'absorption de la lumière des colorants synthétisés dans la partie verte du spectre visible tout en maintenant une bonne transparence dans les régions bleues et rouges, où la réponse photosynthétique est maximale. Ils ont pu atteindre des rendements de conversion de 5,6 à 6,1%, nettement plus supérieurs à ceux fournis par d'autres colorants organiques précédemment proposés pour la même application.

Une autre étude a été réalisée par M Al Mamunur Rashid et *al.* **[14]** Sur deux colorants organiques de type (D-π-A) ayant les mêmes espaceurs π et accepteur mais différents donneurs. De nombreuses propriétés électroniques et optiques ont été traitées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). L'effet de L'isomérisation trans-cis de ces colorants à base d'azobenzène a été examiné plus en détail. D'une autre part le système colorant@$(TiO_2)_9$ anatase a été simulé afin de mieux comprendre la structure électronique de l'interface. Suite à cette étude les chercheurs ont pu justifier la façon dont l'isomérisation trans-cis et les différents groupes de donneurs influencent les propriétés physiques ainsi que les performances photovoltaïques des cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC).

I. Ouared et *al.* **[15]** ont développé une nouvelle série de chromophores organiques à base de triphénylamine (TPA) par ingénierie structurale du groupe donneur d'électrons (D) en remplaçant deux cycles phényle par des groupes furane et en insérant une liaison π telle que le divinylthiophène et le divinylsélénophène. Les théories DFT et TD-DFT ont été utilisées pour étudier les effets de la capacité du donateur de $N(CH_3)_2$ et de l'espaceur sur les propriétés géométriques, énergétiques, d'absorption et photovoltaïques de ces sensibilisants. Les propriétés structurales ont montré que l'incorporation de l'espaceur et de $N(CH_3)_2$, une partie du donneur (furyle), du pont π et de l'accepteur ont une conformation coplanaire parfaite. Les bandes d'absorption ont

été étendues jusqu'à ~ 630 nm. Les données photovoltaïques trouvées prouvent que ces colorants facilitent les études expérimentales à venir et fournissent des lignes directrices pour améliorer les performances des cellules solaires sensibilisées aux colorants.

Dans un autre travail, A. Arunkumar et *al.* **[16]** se sont intéressés à une série de colorants organiques impliquant différents groupes donneurs se référant à un colorant de la littérature (N,N-Diphenylhydrazones). Les différents donneurs d'électrons (D) proposés dans cette étude sont les groupements triphénylamine (D1), thiophène (D2) et acide 2-cyanoacrylique (D3), ils sont liés à un espaceur (π), lui-même lié à un accepteur d'électrons (A), pour former un système D-π -A. Encore une fois, les théories DFT et TD-DFT ont été utilisés pour déterminer la distribution de charge électronique, le transfert de charge intramoléculaire, les spectres d'absorption ainsi que d'autres paramètres photovoltaïques. Les résultats ont révélé que le fragment donneur (D3) donne des spectres d'absorption décalés vers le rouge et améliore les performances des cellules photovoltaïques. Il convient de souligner que les systèmes portant les groupes (D2) et (D3) présentent des écarts d'énergie plus faibles par rapport à ceux présentés par le système portant le groupe (D1) et des longueurs d'onde plus élevées enregistrées sur les spectres d'absorption, ils couvrent toute la région du visible. À la suite de ces travaux, les auteurs ont déduit que l'adaptation moléculaire est un schéma prometteur pour améliorer la conception des sensibilisateurs de type D-π -A pour une application efficace dans les DSSC.

En raison des rendements significatifs des molécules push-pull dans les cellules solaires sensibilisées à colorants, nous nous sommes alors intéressés à l'étude théorique de ce type de chromophores.

Le manuscrit de cette thèse est divisé en cinq chapitres organisés de la façon suivante :

Chapitre I : des généralités sur le domaine photovoltaïque, Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant et ses différents constituants, différents types de colorants utilisés dans les DSSC ainsi que les paramètres de la cellule photovoltaïque.

Chapitre II : dans cette partie nous passerons en revue les principales méthodes quantiques utilisées en chimie théorique et computationnelle, ce sont les méthodes implémentées dans le programme GAUSSIAN 09. En particulier, les formalismes des méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock, la DFT et la TD-DFT.

Chapitre III : Nous présentons une étude de plusieurs dérivés aromatiques de type push pull dans le but de trouver de bons colorants avec des rendements significatifs pour des applications dans les cellules solaires à colorant (DSSC).

Chapitre IV : Une étude théorique de deux dérivés pyrimidine liés à l'acide cyanoacrylique qui joue à la fois le rôle du point d'ancrage sur l'électrode du TiO_2 et d'attracteur d'électrons ainsi qu'une série de quatre métallocénes comme groupement donneur d'électrons est menée.

Chapitre V : Nous avons étudié dans ce chapitre l'effet de l'élongation de la chaine π conjugué sur l'efficacité des colorants dans les DSSC ainsi que l'effet de substitution du thiophène par d'autres noyaux aromatiques. Nous avons aussi fait l'étude des Propriétés électroniques et optiques des systèmes colorant@$(TiO_2)_9$

References:

[1] A. Makoye, A. Pogrebnoi, T. Pogrebnaya, Lawsone isomers, lawsone ether and bilawsone for dye-sensitized solar cells applications: DFT and UV-Vis studies, J. Mol. Graph. Model. 94 (2020) 107457.

[2] Hardeli, A. Indra, Rahadian, Preparation of dye sensitized solar cell (DSSC) using isolated anthocyanin fromfruit sat (melastomamalabathricum l) dicopimented with salicylic acid as dye, J. Phys. 1317 (2019) 012028.

[3] I. N. Obotowoa, I. B. Obot, U. J. Ekpe, Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives, J. Mol. Struct. 1122 (2016) 80-87.

[4] Y. Li, Y. Li, P. Song, F. Ma, J. Liange , M. Sun, Screening and design of high-performance indoline-based dyes for DSSCs, RSC Adv. 7 (2017) 20520-20536.

[5] P. Chaiamornnugool, S. Tontapha , R. Phatchana , N. Ratchapolthavisin, S. Kanokmedhakul, W. Sang−aroon, V. Amornkitbamrung, Performance and stability of low-cost dye-sensitized solar cell based crude and pre-concentrated anthocyanins: Combined experimental and DFT/TDDFT study, J. Mol. Struct. 1127 (2017) 145-155.

[6] S. A. Elroby, A. Jedidi, Density functional theory study on two D-π-A-type organic dyes containing different anchoring groups for dye-sensitized solar cells, Struct. Chem. 31 (2020) 1125-1135.

[7] D.R. Sherin, T.K. Manojkumar, Significance of five membered heterocycles in fine tuning of HOMO-LUMO gap of simple donor-acceptor system as organic solar cell material: A DFT approach, Mater. Today. 33 (2020) 1229-1233.

[8] G.-J. Kang, C. Song, X.-F. Ren, Charge transfer enhancement in the D-π-A Type Porphyrin Dyes: A density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT) study, Molecules. 21 (2016) 1618.

[9] S.- B. Novir, S.- M. Hashemianzadeh, Density functional theory study of new azo dyes with different π-spacers for dye-sensitized solar cells, Spectrochim. Acta Part A. 143 (2015) 20-34.

[10] S. El Mzioui, S.-M. Bouzzine, I. Sidir , M. Bouachrine, M.-N. Bennani, M. Bourass, M. Hamidi, Theoretical investigation on π-spacer effect of the D–π–A organic dyes for dye-sensitized solar cell applications: a DFT and TD-BHandH study, J. Mol. Model. 25 (2019) 92.

[11] G.-C. Dos Santos, E.-F. Oliveira, F.-C. Lavarda, L.-C. da Silva-Filho, Designing new quinoline-based organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells (DSSC): a theoretical investigation, J. Mol. Model. 25 (2019) 75.

[12] S. Gauthier, F. Robin-Le Guen, L. Wojcik, N. Le Poul, A. Planchat , Y. Pellegrin, P.-G. Level , N. Szuwarski, M. Boujtita , D. Jacquemin, F. Odobel, Comparative studies of new pyranylidene-based sensitizers bearing single or double anchoring groups for dye-sensitized solar cells, Sol. Energy. 205 (2020) 310-319.

[13] A. Dessì, M. Calamante, A. Sinicropi, M.-L. Parisi, L.Vesce, P. Mariani, B.Taheri, M. Ciocca, A. Di Carlo, L. Zani, A. Mordini, G. Reginato, Thiazolo[5,4-d]thiazole-based organic sensitizers with improved spectral properties for application in greenhouse-integrated dyesensitized solar cells, Sustain. Energy. Fuels. 2012 (2020) 1-3.

[14] M. A.-M. Rashid, D. Hayati, K. Kwak, J. Hong, Theoretical investigation of Azobenzene-Based photochromic dyes for dye-Sensitized solar cells, J. Nanomater. 10 (2020) 914.

[15] I. Ouared , M. Rekis , Efficient triphenyleamine-based organic sensitizers for dye sensitized solar cells: Density functional theory study, Comput. Theor. Chem. 1202 (2021) 113309.

[16] A. Arunkumar, S. Shanavas, R. Acevedo, P. M. Anbarasan , Computational analysis on D–π–A based perylene organic efcient sensitizer in dye-sensitized solar cells, Opt. Quantum. Electron. 52 (2020) 164.

Chapitre I

Généralités sur le photovoltaïque

I.1. Introduction :

La grande majorité de la consommation énergétique mondiale est assurée par l'exploitation de ressources fossiles non renouvelables, comme le pétrole, le gaz ou encore le charbon. Or, bien qu'encore abondantes à l'heure actuelle, l'épuisement de ce type de ressources est inévitable.

Une des solutions les plus prometteuses pour le futur énergétique de l'humanité, est le développement d'autres formes d'énergies dites « énergies renouvelables ».

Parmi ces ressources, Le solaire, une énergie propre qui n'émet aucun gaz à effet de serre et sa matière première. Le soleil, est disponible partout dans le monde. Gratuit et inépuisable, il demeure notre plus grande source d'énergie.

Actuellement les cellules solaires les plus utilisées sont à base de silicium avec des rendements atteignant les 20%. Cependant, l'énergie photovoltaïque est à ce jour la plus couteuse, d'où la nécessité développer de nouveaux matériaux moins couteux.

Parmi les voies possibles, l'utilisation de matériaux organiques et organométalliques est une des plus prometteuses.

I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire :

La conversion photovoltaïque, peut-être définie comme la transformation de l'énergie des photons en énergie électrique grâce à l'absorption de la lumière par la matière.

Cette technologie exploite les propriétés de matériaux dits semi-conducteurs tels que le silicium, qui est l'élément le plus utilisé dans ce domaine.

Un semi-conducteur est un élément intermédiaire entre un conducteur électrique et un isolant. Tout comme un matériau isolant, il possède une bande interdite (ou gap énergétique), entre sa bande de valence et sa bande de conduction. Certains matériaux semi-conducteurs possèdent un gap suffisamment faible permettant à un électron de passer de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau, quand celui-ci est placé sous l'effet d'une illumination solaire.

Des charges négatives (électrons) et des charges positives (trous) sont simultanément crées au sein de celui-ci. S'il existe un champ électrique dans le système permettant de séparer les paires électron-trou, les deux types de porteurs de charge, nommés p et n, peuvent être collectés au niveau de deux électrodes distinctes, donnant ainsi naissance à un courant. C'est ce qu'on appelle l'effet photovoltaïque.

Les couches actives dans les cellules photovoltaïques classiques comportent deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p, conduisant à une jonction (dite p-n). La zone dopée n devient chargée positivement, et la zone dopée p devient chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique, ce qui va aider à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p ce qui permet de réaliser la séparation de charges.

En ajoutant des contacts métalliques une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et laisse un trou capable de se mouvoir dans la bande de valence, engendrant ainsi une paire électron-trou. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone n rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel et générant ainsi un courant (**Figure I.1**). **[1]**

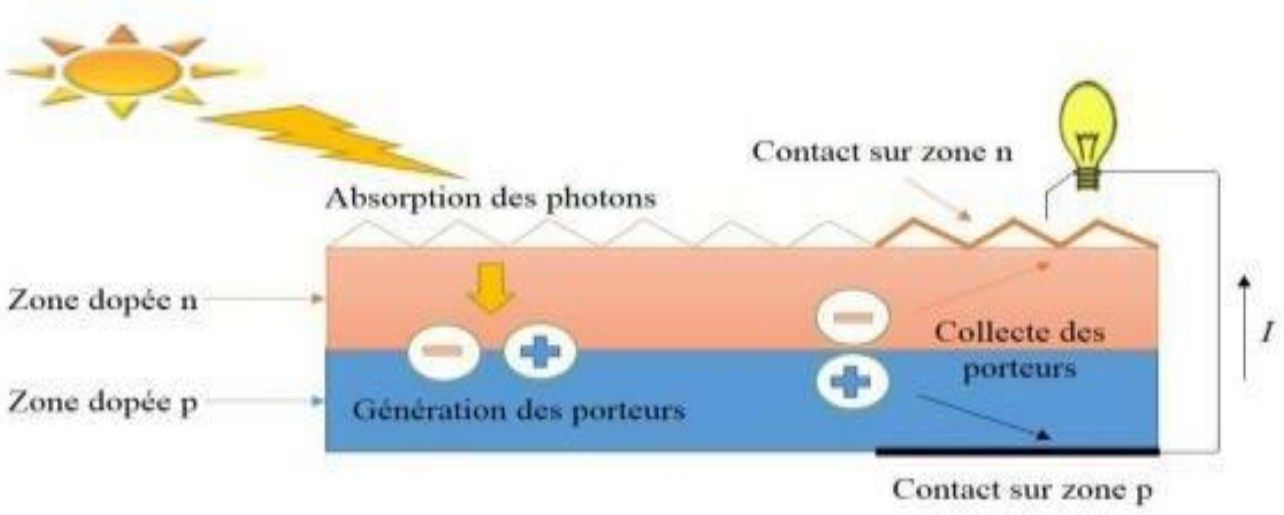


Figure I.1. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

On distingue trois générations de cellules photovoltaïques. De façon simplifiée:

I.2.1. Première génération :

La première génération de cellules solaires est essentiellement représentée par les cellules à base de silicium mono et multi-cristallin et présentant des rendements de conversion relativement élevés : 15 à 20 % pour les modules commerciaux.
Ils présentent certains inconvénients tels que leur fabrication coûteuse et énergivore, leur poids élevé et leur caractère rigide.
De plus des phénomènes d'échauffement apparaissant lors de leur fonctionnement conduisent à une diminution sensible de leur rendement de conversion énergétique. **[2]**

I.2.2. Seconde génération :

La seconde génération de cellules solaires aussi appelées «couche –mince », possède la particularité de pouvoir être mise en forme sur des supports souples. On y trouve principalement des cellules à base de silicium amorphe, présentant des rendements moyens. Ainsi que les cellules de type cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS).

Ces dernières sont constituées d'un alliage semi-conducteur plus couteux mais permettant d'obtenir de meilleurs rendements que le silicium amorphe du fait de leur haute capacité à absorber la lumière.

Cette technologie en couches minces permet de fortement diminuer les coûts de fabrication et d'élargir le domaine d'application du photovoltaïque, grâce à une mise en forme sur supports souples possible, mais les rendements des cellules sont assez faibles. **[3]**

I.2.3. Troisième génération :

La troisième et dernière génération de cellules solaires regroupe plusieurs technologies émergentes. Parmi les multiples nouveaux concepts de cellules photovoltaïques développés, trois principaux exemples peuvent être cités :

a. Les cellules solaires multi-jonctions sont composées de différentes couches de semi-conducteurs qui permettent de convertir différentes parties du spectre solaire et ainsi d'atteindre des rendements très élevés.

En laboratoire les rendements de conversion pour ce type de cellules dépassent actuellement les 37 % **[4].** Si ces cellules sont plus performantes que les cellules traditionnelles, leur fabrication est toutefois plus coûteuse.

b. Les cellules solaires organiques OPVCs (Organic PhotoVoltaic Cells) possèdent la particularité d'utiliser de petites molécules organiques, ou des polymères organiques. L'intérêt de ces cellules vient aussi du fait que, contrairement aux cellules à base de matériaux inorganiques, elles offrent beaucoup d'avantages :

- La possibilité d'être déposée sur une grande surface.
- La facilité de fabrication et de manipulation.
- La possibilité de réaliser ces cellules sur des substrats flexibles.
- Des coûts de fabrication et de matériaux plus faibles.

Mais elles possèdent en revanche des durées de vie jugées inférieures à celles des cellules inorganiques, et des rendements de conversion plus faibles. Cette technologie des OPVCS est encore jeune et reste donc très prometteuse. **[5]**

c. Les cellules solaires hybrides à colorant ont été développées initialement par l'équipe de M. Grätzel au début des années 90 et depuis, de nombreux prototypes de panneaux solaires utilisant cette approche ont été réalisés. **[6]**

les **DSSC** (Dye-sensitized Solar Cells) sont constituées d'un oxyde semi-conducteur inorganique photosensibilisé par un colorant organique ou métallo-organique. Dans ce type de cellules, c'est le colorant qui garantit, après absorption d'un photon, la génération et la séparation de la paire électron-trou en injectant un électron directement dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur sur lequel il est greffé.

Les principaux avantages qui caractérisent les DSSC sont :

- Une fabrication nettement moins énergivore que les cellules à base de silicium.
- Des performances qui ne sont pas affectées par la hausse de température.
- Une mise en forme possible sur supports souples.
- Un fonctionnement sous faible illumination.

Ces caractéristiques permettent notamment de fabriquer des panneaux solaires ayant une production énergétique uniforme sur une journée, mais aussi de garantir un temps d'amortissement énergétique beaucoup plus faible que dans le cas des panneaux solaires à base de silicium.

Les meilleurs rendements de conversion de puissance obtenus en laboratoire pour ce type de technologie dépassent actuellement les 12 % **[7]**, ce qui en fait une excellente alternative aux cellules solaires à base de silicium amorphe. **[8]**

Dans les sections suivantes, nous décrirons plus en détail le fonctionnement, la composition et les différents domaines d'application des cellules hybrides sensibilisées à colorant, objet de ce travail de thèse.

I.3. La cellule solaire à colorant :

I.3.1. Principe de fonctionnement :

Les cellules solaires à colorant sont constituées de :

- Un oxyde semi-conducteur inorganique mésoporeux à large bande interdite Eg tel que le dioxyde de titane TiO_2.
- Un colorant de synthèse greffé de manière covalente à la surface de l'oxyde pour sensibiliser ce dernier.
- Un électrolyte tel que le couple $\mathbf{I_3^-/I^-}$ dans l'acétonitrile, le tout étant pris en sandwich entre deux électrodes collectrices dont l'une est transparente.

Le choix s'est porté sur le TiO_2 car il est à ce jour le semi-conducteur qui permet d'atteindre les meilleurs rendements pour ce type de cellules.

Le dioxyde de titane est donc considéré comme l'oxyde semi-conducteur de référence dans le domaine et l'ensemble des systèmes que nous avons traité au cours de ce travail de thèse utilise uniquement cet oxyde métallique comme semi-conducteur.

Le principe de fonctionnement est décrit sur la **Figure I.2.**

Après absorption d'un photon (A), le colorant se retrouve à l'état excité qui résulte du passage d'un électron de son orbitale frontière HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) vers sa LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (A').

Le chromophore est alors en mesure d'injecter cet électron dans la bande de conduction de l'oxyde métallique semi-conducteur sur lequel il est greffé (B).

Après diffusion dans la couche de TiO_2 (B'), l'électron injecté est collecté par le circuit extérieur à l'électrode transparente conductrice : la photoanode.

Le colorant oxydé est ensuite réduit par le couple redox contenu dans l'électrolyte au sein du dispositif, il retrouve alors son état fondamental (C).

La forme réduite du couple redox est à son tour régénérée au niveau de la contre-électrode de platine qui apporte un électron du circuit externe (C').

Au cours de ce processus, aucune espèce n'est consommée ou formée. Seuls des électrons sont mis en mouvement de la photoanode vers la contre-électrode sous l'effet de la lumière, générant ainsi un photocourant dans le circuit extérieur de la cellule. **[9]**

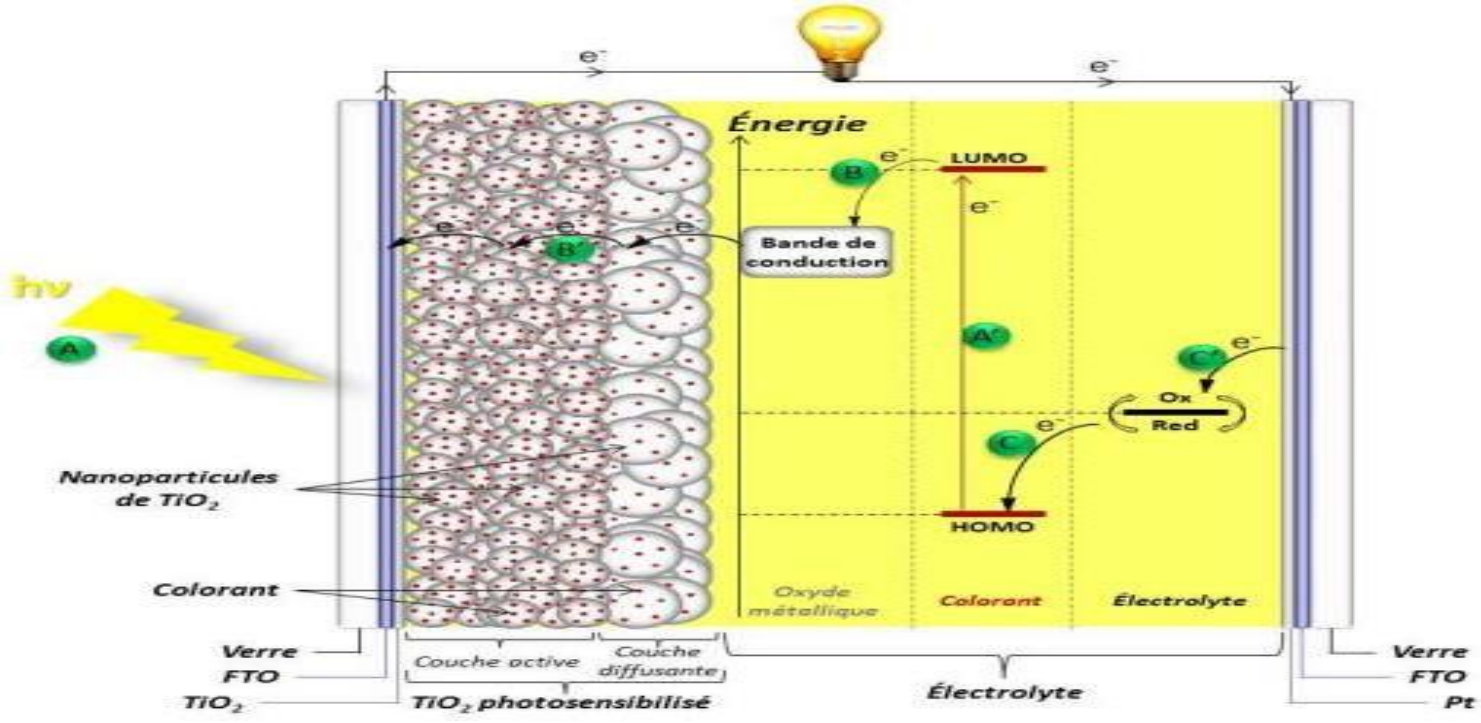


Figure I.2. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant.

I.3.2. Matériaux utilisés dans les cellules solaires à colorant :

Dans cette partie nous allons décrire les composants essentiels des cellules de Grätzel, en donnant de brèves définitions de chaque composant et les matériaux les plus utilisés dans la conception de ces cellules, ainsi que les rôles essentiels que jouent ces composants.

I.3.2.1. La photoanode :

Elle est située sur la gauche du schéma représenté **Figure I.2**, la photoanode est constituée d'un substrat vitreux sur lequel est déposé la couche de semi-conducteur, généralement des oxydes.

Ce substrat est recouvert d'une couche mince, de nanoparticules d'oxyde semi-conducteur de type n (typiquement du TiO_2) enrobé de molécules organiques jouant le rôle du colorant. Cette anode est dite photo-active puisque c'est à son interface que les échanges électroniques colorant/semi-conducteur se produisent sous l'effet d'absorption de la lumière. **[10]**

I.3.2.2. L'électrolyte :

Il joue un rôle primordial dans le fonctionnement de la cellule solaire à colorant. L'électrolyte assure la régénération du chromophore après que celui-ci ait injecté un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. Les systèmes les plus performants utilisent un électrolyte liquide où le médiateur redox est dissous dans un solvant organique polaire de faible viscosité, permettant une grande mobilité des ions en solution et donc des processus de régénération rapides.

Des agents de passivation de surface, comme la 4-tert-butylpyridine (t-BP) qui est l'additif le plus utilisé, sont généralement ajoutés à l'électrolyte : en s'adsorbant sur le semi-conducteur, la t-BP forme une couche organique bloquant la recombinaison électronique entre le semi-conducteur et le système redox, ceci s'interprète par un rehaussement du niveau d'énergie de la bande de conduction de l'oxyde métallique et une augmentation de la tension de circuit ouvert du système.

Les électrolytes les plus utilisés contiennent un couple redox de type iode/iodure, ce médiateur possède un potentiel standard adapté à la régénération de la majorité des colorants utilisés dans ce type de cellule. **[11]**

I.3.2.3. Le semi-conducteur :

Le semi-conducteur employé doit avoir un large gap afin de ne pas avoir de recouvrement entre son absorption et le spectre solaire. Le semi-conducteur le plus utilisé dans les cellules solaires à colorant est le dioxyde de titane TiO_2. Nous avons choisi de ne nous intéresser qu'au TiO_2 comme semi-conducteur car il possède un indice de réfraction élevé. On le retrouve dans la nature sous trois formes : le rutile, l'anatase et la brookite. L'anatase est la forme utilisée dans les cellules de types Grätzel. En effet, la bande de conduction du TiO_2 possède un gap plus grand que celle du rutile. L'augmentation du gap de la bande de conduction conduit à une augmentation du niveau de Fermi.

Le film de TiO_2, déposé sur la photoanode avant sensibilisation par le colorant, est composé de quatre couches distinctes :

- La première couche est fine (environ 50 nm). Elle sert à prévenir le contact entre le couple redox de l'électrolyte et la surface conductrice du verre. Cette première est déposée soit par bain chimique soit par pyrolyse à l'aide d'un spray ou par pulvérisation.
- La deuxième couche est la couche mésoporeuse où le colorant va se greffer à sa surface. L'épaisseur de cette couche est d'environ 10 µm. Plus cette couche est épaisse, plus le nombre de colorants greffés augmente. Elle est déposée sur une large surface.
- La troisième couche est déposée au-dessus de la deuxième. L'épaisseur de cette couche est d'environ 3µm. Les particules de TiO_2 sont plus larges que celles de la couche inférieure. Cela permet une meilleure diffusion de la lumière dans la deuxième couche.
- La quatrième et dernière couche est déposée par bain chimique ($TiCl_4$ dans de l'eau puis hydrolyse par chauffage). Ce traitement permet de déposer une couche ultra pure de dioxyde de titane d'une épaisseur d'environ 1 nm.

I.3.2.4. La contre-électrode :

Elle se situe sur la droite du schéma représenté **Figure I.2**, elle est recouverte à sa surface conductrice d'une fine couche de nanoparticules de platine qui va permettre la diffusion des électrons vers le couple redox de l'électrolyte qui sera réduit. Cette couche de platine est déposée par voie thermique, elle est employée pour constituer la contre-électrode du système. **[12]**

I.3.2.5. Le Colorant :

Le chromophore peut être considéré comme étant le cœur de ce système. C'est, en effet, essentiellement de sa capacité à absorber efficacement les photons, que dépendra le rendement de la cellule photovoltaïque.

Deux principales familles de colorants sont utilisées dans les cellules solaires à colorant. Ceux sont soit des complexes de coordination, soit des molécules de type push-pull.

Un certain nombre de caractéristiques doit cependant être respecté pour qu'un chromophore puisse convenir à une utilisation en DSSC. Ainsi, le chromophore idéal pour la confection de cellules photovoltaïques de ce type doit :

- être capable d'absorber toute la lumière du visible jusqu'au proche infrarouge (400 nm < λ < 920 nm), car l'émission solaire est plus intense dans cette gamme de longueur d'onde.
- Avoir un coefficient d'absorption élevé pour limiter les pertes par transmission du spectre solaire.
- porter un groupement lui permettant de se fixer sur l'oxyde métallique semi-conducteur. Dans la plupart des cas, le groupement acide carboxylique est utilisé comme fonction d'ancrage du colorant sur la couche poreuse d'oxyde semi-conducteur. En général les acides carboxyliques se lient au TiO_2 en formant des liaisons covalentes de type monodentée ou bidentée favorisant ainsi un fort ancrage du colorant.

- Avoir un niveau d'énergie à l'état excité supérieur au plus bas niveau d'énergie de la bande de conduction du semi-conducteur.
- Avoir une bonne stabilité photochimique, électrochimique et chimique pour pouvoir s'oxyder et se réduire sans dégradation.
- Avoir un potentiel d'oxydation supérieur à celui de l'électrolyte, afin d'être efficacement régénéré par celui-ci et éviter ainsi les pertes par recombinaison entre le colorant oxydé et l'électron injecté dans l'oxyde.

Nous avons choisi de décrire quelques colorants présentant des réponses photovoltaïques intéressantes dans la littérature, suivant leurs familles de composés.

a. Colorants à base de métaux :

Les complexes de coordinations utilisés comme colorant sont principalement de complexes de ruthénium (**Figure I.3**). Ces complexes ont été très étudiés en raison de leur large gamme d'absorption du spectre solaire. Ils sont composés d'un ion métallique central et de ligands ayant au moins une fonction de greffage sur l'oxyde. **[13]**

En 1993, l'équipe de Grätzel publia une série de complexes de Ru les (X) 2bis(2,2′-bipyridyl-4,4′-dicarboxylate)ruthenium(II) avec X=Cl, Br, I, CN et SCN. Parmi ces complexes, l'analogue portant des ligands thiocyanate, nommé **N3**, présente des propriétés remarquables, telles qu'une forte adsorption à la surface du dioxyde de titane et un large spectre allant jusqu'à 800 nm. Cela a permis d'obtenir un rendement de conversion d'environ **10%. [14]**

En 1999, pour améliorer les performances obtenues avec le colorant N3, Grätzel et *al*. ont obtenu la forme doublement déprotonée du colorant N3 qui a été nommée N719 (**Figure I.3**) **[15]**. La déprotonation de deux groupements acide carboxylique a permis d'améliorer les propriétés électrochimiques des colorants, ce qui conduit à l'amélioration du rendement photovoltaïque qui a atteint les 11.2 %. **[16]** Les colorants N3 et N719 sont devenus des références dans la littérature.

l'ajout d'un dérivé de thiophène sur le N719 a permis d'obtenir le C106 ayant un fort coefficient d'extinction molaire .Ce dernier a permis d'atteindre une conversion de 5% en DSSC solide et environ 12% en DSSC liquide. **[17]**

En 1997, Grätzel et *al.* ont développé de nouveaux colorants avec une gamme spectrale plus étendue vers le proche infrarouge pour absorber un maximum de photons. Parmi ces composés, le colorant nommé N749 ou « black-dye » (**Figure I.3**) a montré une amplitude d'absorption du colorant greffé sur TiO_2 jusqu'à 920 nm. Le dispositif élaboré avec le (N749) donna un rendement de conversion de 10.4%. **[18]**

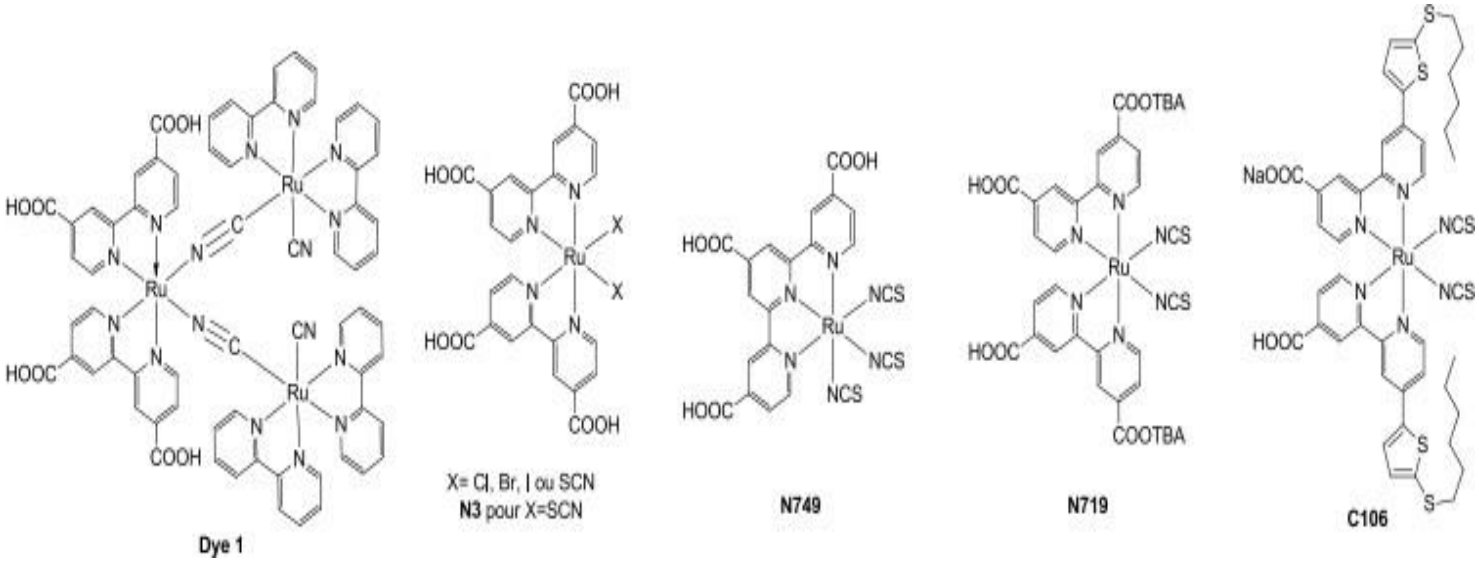


Figure I.3. Structures chimiques des principaux colorants complexes de ruthénium.

Malgré ces résultats intéressants obtenus à partir de ses complexes contenant du ruthénium, la fabrication des cellules photovoltaïques à grandes échelles utilisant ce métal rare et coûteux reste difficile. Pour cette raison, des molécules de type push-pull ont émergé car elles présentent un coût de fabrication beaucoup plus faible.

b. Colorants organiques de type push-pull :

Une molécule de type push-pull est également appelée molécule D-π-A. Elle possède un groupement donneur d'électrons D relié à un groupement attracteur d'électron A via un système π conjugué **(Figure I.4)**. Dans ce modèle, il est possible d'apporter des modifications sur chacun des trois composants pour améliorer les propriétés du colorant. Lors de l'absorption d'un photon par le colorant, un transfert électronique

intr-amoléculaire se fait entre le donneur et l'accepteur via la chaîne conjuguée. Cet électron sera finalement injecté par l'accepteur (portant le groupement d'encrage) dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur TiO_2.

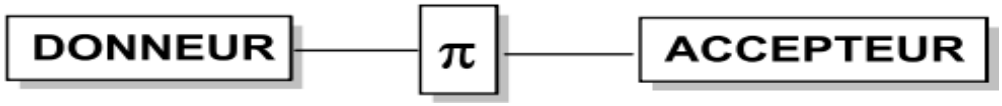


Figure I.4. Système D-π-A

De nombreux composés tels que la coumarine, l'indole, le tétrahydroquinoline, les triarylamines, les phthalocyanines , les carbzoles… ont été utilisés pour élaborer des colorants efficaces pour les DSSC. On note quelques-uns :

- **Les Phtalocyanines :**

De nombreuses phtalocyanines ont été synthétisées pour des applications DSSC, mais ces composés possèdent souvent une mauvaise solubilité et des problèmes d'agrégation à la surface de l'oxyde.**[19,20]**.

Quant aux dérivés de porphyrines, ils ont montré de bonnes efficacités dans les DSSC. **[21]** Un rendement de plus de 12% a été obtenu avec un colorant dérivé de porphyrine dont la structure est présentée au **Figure I.5**, le YD2-o-c8 qui constitue l'un des meilleurs résultats obtenus en DSSC liquide à l'heure actuelle.

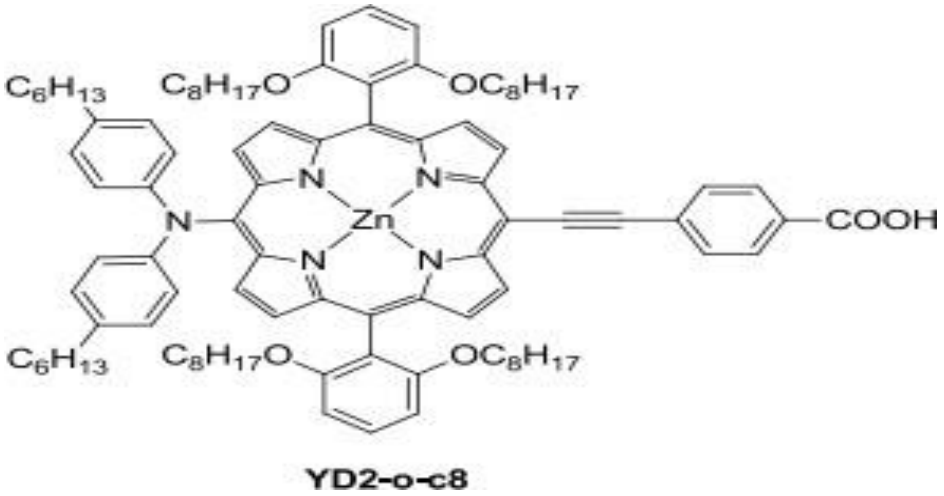


Figure I.5. Structure chimique de l'un des dérivés de porphyrine

- **Les dérivés de triarylamines :**

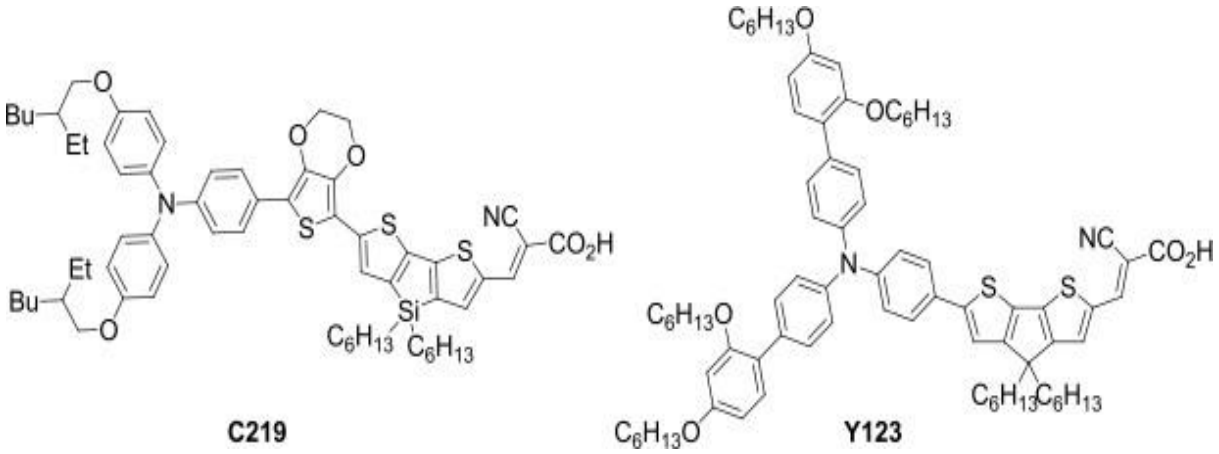


Figure I.6. Structures chimiques des colorants organiques C219 et Y123

En 2010, le colorant nommé C219 (**Figure I.6**) devient le premier colorant organique push-pull à dépasser la barre des 10 % en rendement de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. **[22]**

Grätzel et *al.* ont décrit des colorants à base de triphénylamine ayant de bonnes propriétés de photogénération avec des rendements dépassant les 6%.

Une conversion de 7.2% a été obtenue avec le colorant Y123 (**Figure I.6**) combiné au Spiro-OMeTAD dopé au Co(III), ce qui constitue l'un des meilleurs résultats obtenus avec un colorant organique en DSSC. **[23]**

I.3.3. Paramètres d'une cellule photovoltaïque :

Les cellules solaires sont caractérisées en représentant la courbe de l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée sous illumination **(Figure I.7).**

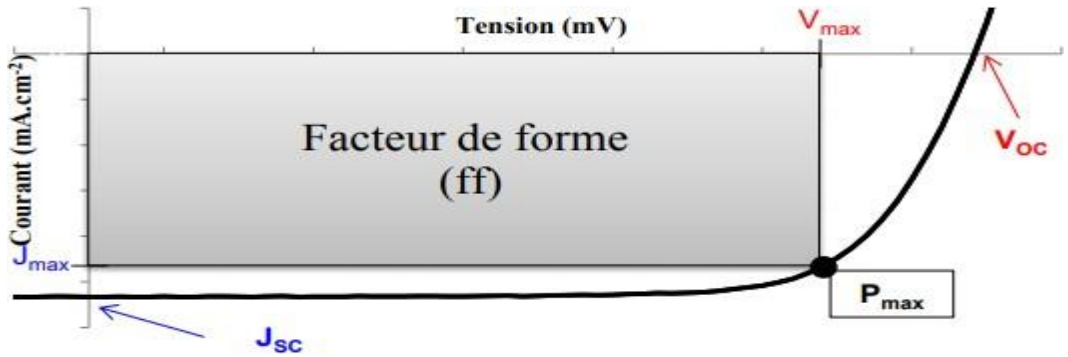


Figure I.7. Courbe de réponse intensité/tension classique d'une cellule photovoltaïque sous éclairement.

Les performances d'une cellule solaire sont évaluées en mesurant quatre caractéristiques principales :

- La densité de courant de court-circuit (Short-Circuit Photocurrent) (**Jsc**).
- la tension de circuit ouvert (Open Circuit Voltage) (**Voc**).
- Le facteur de forme de la courbe (Fill factor) (**FF**).
- Le rendement de conversion (**η**).

Nous décrirons chaque paramètre comme suit :

- **La densité de courant de court-circuit :**

La densité de courant de court-circuit, notée Jsc, correspond à la valeur du courant traversant une unité de surface de la cellule lorsqu'aucune différence de potentiel n'est appliquée aux bornes de celle-ci. Ce courant appelé, le courant photogénéré dans la cellule, est proportionnel à l'intensité lumineuse, la surface éclairée, et la mobilité des porteurs de charges.

- **La tension de circuit-ouvert :**

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

- **La puissance maximale P_{max}** :

Délivrée par la cellule photovoltaïque, la puissance maximale est définie comme étant le produit de la tension et du courant et correspond à la surface du rectangle illustré dans la **Figure.I.7.**

Elle est donnée par la relation suivante :

$$P_{max} = J_{max} \times V_{max} \qquad \textbf{(I.1)}$$

- **Le facteur de forme (FF) :**

Nommé aussi facteur de remplissage (Fill Factor), il est exprimé par le rapport entre les surfaces de puissances maximales réelle et idéale définies et illustrées sur la **Figure I.7**. Il est donc défini par la relation suivante : **[24]**

$$FF = \frac{P_{max}}{v_{oc} \times j_{sc}} \qquad \textbf{(I.2)}$$

- **Le rendement de conversion de puissance :**

Le rendement de conversion de puissance (η), il est défini comme le rapport entre la puissance maximale (P_{max}) délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_{inc}), suivant la relation suivante: **[25 ,26]**

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{v_{oc} \times j_{sc} \times FF}{P_{inc}} \qquad \textbf{(I.3)}$$

Ce dernier paramètre caractéristique, qui donne les performances globales du dispositif, est de manière générale celui qui est mis le plus en avant.

I.3.4. Domaines d'applications des cellules solaires à colorant :

Les DSSC ont connu de nombreuses améliorations lors de ces deux dernières décennies, concernant la stabilité des composants, mais aussi en terme de performance globale des systèmes développés. Certains industriels développent actuellement des produits utilisant des DSSC.

Quelques exemples d'applications actuellement développées ou commercialisées sont présentés ici :

- **Les DSSC dans le bâtiment et la décoration intérieure :**

La société australienne Sustainable Technologies International a produit des carreaux de verre directement intégrées à la structure du bâtiment et permettant de générer de l'électricité pour les besoins de l'habitat. Elles peuvent aussi être conçues comme des éléments décoratifs colorés à l'intérieur.

- **Les DSSC pour les technologies nomades :**

A cause de leurs caractéristiques, les cellules solaires à colorant sont de très bonnes candidates pour toutes les applications mobiles (chargeurs portatifs pour téléphones portables, ordinateurs ou encore des baladeurs audio). De plus, l'adaptabilité de ce type de cellules permet de les intégrer sur n'importe quel objet (bagages, équipements ou tenues…etc). **[27,28]**

I.4. Conclusion :

Le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant est très simple, il repose essentiellement sur l'injection efficace d'électrons à partir d'un colorant et aussi sur des réactions d'oxydoréduction dans l'électrolyte.

L'étude bibliographique faite dans ce chapitre montre clairement la complémentarité des étapes essentielles de la génération du photo-courant au sein de ce type de cellule. Ainsi l'absorption de la lumière incidente qui se fait grâce au colorant qui injecte des électrons, ces derniers sont transportés via l'électrode TiO_2 et les trous sont portés par l'électrolyte.

L'optimisation des performances de la cellule solaire à colorant passe inévitablement par l'amélioration des caractéristiques des matériaux qui rentrent dans le fonctionnement de cette dernière, principalement le colorant, qui est considéré comme l'élément clé de notre étude.

De ce fait nous avons consacré le chapitre III à l'étude de molécules de différentes familles afin de trouver parmi ces dernières celles qui peuvent être utilisées comme colorant dans la suite de notre étude.

Dans la partie suivante, nous allons décrire l'ensemble des méthodes théoriques utilisées lors de ce travail.

Références :

[1] R. Khenfer , Détection et isolation de défauts combinant des méthodes à base de données appliquées aux systèmes électro-énergétiques, Université Ferhat Abbes Setif , Thèse de Doctorat (2015) pp 21-23.

[2] A. Mekemeche, Modélisation à deux dimensions des propriétés physiques de cellules solaires au silicium à base de substrat de type n. Étude de quelques cas particuliers de cellules innovantes, Université Abdel Hamid Ibn Badis de Mostaganem, Thèse de Doctorat (2017) pp 21.

[3] M. Belarbi, Contribution à la modélisation des paramètres électriques des cellules solaires sensibilisées par colorant, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2016) pp 20-21.

[4] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Prog. Photovolt. Res. Appl. 21 (2013) 827–837.

[5] L. Bailly, Cellules Photovoltaïques Organiques Souples A Grande Surface, Université Bordeaux I, Thèse de Doctorat **(**2010) pp 31.

[6] O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature. 353 (1991) 737-740.

[7] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Science. 334 **(**2011) 629.

[8] Antoine Leliège, Synthèse et caractérisation de molécules conjuguées pour le photovoltaïque organique, Université Angers, Thèse de Doctorat (2012) pp 15.

[9] Samuel De Sousa, Ingénierie, synthèse et étude de chromophores organiques et organométalliques pour cellules solaires à colorant, Université de Bordeaux 1**,** Thèse de Doctorat (2013**)** pp 21-22.

[10] Baptiste Polteau, Etude de semi-conducteurs de type p nanostructurés à base de métaux de transition pour une application en DSSC-p, Université De Rennes 1, Thèse de Doctorat (2016) pp 17**.**

[11] H. Melhem, Nouvelles électrodes poreuses de TiO2 à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide, Université de Limoges Thèse de Doctorat (2011) pp 45-46.

[12] P. M. Sommeling; B. C. O'Regan; R. R. Haswell, H. J. P. Smit, N. J. Bakker, J. J. T. Smits, J. M. Kroon, J. A. M. Van Roosmalen , J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 19191.

[13] S.-M. Degbia Wangata, Semi-conducteurs organiques π-conjugués pour l'élaboration de dispositifs photovoltaïques hybrides solides à colorant, Université François -Rabelais de Tours, Thèse de Doctorat (2014) pp 30-32.

[14] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humpbry-Baker, R.; Miiller, E.; Liska, P.; N., V.; Grätzel, M. J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 6382.

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

[16] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, B. Takeru, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 16835.

[17] Yu, Q. Wang, Y. Yi, Z. Zu, N.Zhang, J.Zhang, M.Wang, P. ACS Nano. 4 (2010) 6032.

[18] M. K .Nazeeruddin, Pechy, P.; Grätzel, M. Chemical Communications. (1997) 1705.

[19] M. G. Walter, A. B. Rudine, C. C. Wamser, J. Porphyr. Phthalocyanines. 14 (2010) 759.

[20] L. Giribabu, C. Vijay Kumar, V. Gopal Reddy, P. Yella Reddy, C. Srinivasa Rao, S.R. Jang, J.H. Yum, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 91 (2007) 1611.

[21] F. Fungo, L. A. Otero, L. Sereno, J. J. Silber, E. N. Durantini, J. Mater. Chem. 10 (2000) 645.

[22] W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, Chem. Mater. 22 (2010**)** 1915**.**

[23] J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N.L Cevey-Ha, C. Yi, M.K Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 18042.

[24] R. Zhou, H. Zhaoyon, C. Yang, J. Yu, J. Feng, M. A. Adil et al., Nat Commun. 10 (2019) 5393.

[25] J. warnan, Synthèse de colorants multichromophores panchromatiques et exploration de l'acétylacétone comme fonction d'ancrage pour l'amélioration des performances des cellules photovoltaïques hybrides à colorant, Université de Nantes, Thèse de Doctorat (2012) pp 14,15.

[26] O. Doat, B. H Barboza, A. Batagin-Neto, D. Bégué, R. C Hiorns, Review: materials and modelling for organic photovoltaic devices, Polym Int. 71 (2022) 6–25.

[27] K. E. Jasim, Dye Sensitized Solar Cells - Working Principles, Challenges and Opportunities, Solar Cells - Dye-Sensitized Devices, Prof. Leonid A. Kosyachenko (Ed.)(2011) ISBN: 978-953-307-735-2, InTech, Available from: http://www.intechopen.com/books/solar-cells-dye-sensitized-devices/dye-sensitized-solar-cellsworking-principles-challenges-and-opportunities.

[28] S.V. Subramaniam, D. Kutsarov , T. Sauermann, S.B. Meier, Energy Technol. 8 (2020) 2000234.

Chapitre II
Méthodologie

II.1. Introduction :

L'utilisation des méthodes de chimie quantique permet de déterminer la fonction d'onde de systèmes atomiques comme moléculaires, et ainsi prédire l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques.

La chimie théorique combine les méthodes mathématiques avec les lois fondamentales de la physique pour étudier les processus d'intérêt chimique. Elle permet d'éviter le coût de la synthèse qui finit parfois par un échec, et permet aux chercheurs de gagner du temps.

Dans ce chapitre, nous allons décrire l'ensemble des méthodes théoriques utilisées dans le cadre de ce travail.

II.2. Les notions de base de la chimie quantique :

II. 2.1. L'équation de Schrödinger :

La mécanique quantique décrit la matière comme un ensemble de noyaux atomiques autour desquels gravitent des électrons, eux-mêmes décrits explicitement par leur probabilité de présence en un point et représentés par des fonctions d'onde. Les bases du calcul quantique ont été posées en 1925 par Heisenberg, Born et Jordan, puis finalisées en 1926 par Schrödinger et sa fameuse équation (II.1), dont le formalisme permet de décrire rigoureusement la nature microscopique de la matière.

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

Où **H** est l'opérateur hamiltonien et **E** est l'énergie du système. **[1]**

Dans le cas d'un système composé de n électrons en interaction avec N noyaux et décrit par la fonction d'onde poly-électronique $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n)$ d'énergie E, l'hamiltonien total du système est défini en unités atomiques par :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\sum_i \nabla_i^2 + \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A}\right) - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \qquad \textbf{(II.2)}$$

$$= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$

i et **j** indicent les électrons.

A et **B** indicent les noyaux.

M $_A$ et **Z** $_A$ sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré.

$\mathbf{R_{Ai}}$, $\mathbf{r_{ij}}$ et $\mathbf{R_{AB}}$ sont respectivement les distances noyau /électron, électron / électron et noyau / noyau.

$\boldsymbol{\nabla_i^2}$ et $\boldsymbol{\nabla_A^2}$ sont respectivement les laplaciens de l'électron i et le noyau **A** défini de la manière suivante :**[2]**

$$\boldsymbol{\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2}} \qquad \textbf{(II.3)}$$

a- Approximation de Born-Oppenheimer :

Sachant que le rapport des masses du noyau sur l'électron est de l'ordre $\frac{pp}{pp}$ = 1836, ce qui veut dire que la masse du noyau est plus grande que la masse d'électron, donc le mouvement du noyau est plus lent que celui de l'électron ; il en résulte alors, que l'énergie cinétique du noyau est négligeable et le terme de répulsion entre les noyaux est considéré comme constant. En présence de cette approximation, l'hamiltonien électronique s'écrit comme suit :**[3]**

$$\hat{H}_{élec} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \qquad \textbf{(II.4)}$$

Malgré toutes ces simplifications apportées, la résolution de l'équation de Schrödinger reste extrêmement ardue car pour un système à n électrons elle dépend de 3n coordonnées d'espace et de n coordonnées de spin.

b- Expression de la fonction d'onde multiélectronique :

Pour simplifier le problème à n corps, deux autres approximations sont utilisées. La première, appelée approximation orbitale, permet de décrire le comportement individuel d'un électron i dans le champ des autres particules du système moléculaire. Notamment, il ressent le champ moyen des autres électrons. Il sera décrit par une fonction mono-électronique, la spin-orbitale, dépendante de la position et du spin de l'électron φi [r (i), s (i)].

L'approximation suivante consiste à négliger le couplage existant entre le mouvement de l'électron (moment cinétique orbitalaire) et le moment cinétique de spin. Ainsi, une spin-orbitale peut s'écrire comme le produit d'une fonction ne dépendant que de la position de l'électron φi (i) (orbitale atomique (OA) pour un atome, orbitale moléculaire (OM) dans le cas d'un système poly-atomique) par une fonction de spin définie par **[4]** :

$$S(i) = \begin{cases} \alpha(i)\ pour\ un\ spin\ \frac{1}{2} \\ \beta(i)\ pour\ un\ spin\ -\frac{1}{2} \end{cases} \qquad (\mathbf{II.5})$$

Ainsi, $\boldsymbol{\varphi_i(\mathbf{r(i)}, \mathbf{s(i)}) = \varphi_i(i) = \varphi_i(i).s(i).}$

c. Déterminant de Slater :

Dans cette approximation la fonction d'onde doit tenir compte du critère de Pauli (principe d'exclusion de Pauli) ; elle doit être antisymétrique. On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de spin-orbitales. On obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater »:

$$\psi(1,2,...,n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_{ne}(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_{ne}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n_e) & \varphi_2(n_e) & \dots & \varphi_{ne}(n_e) \end{vmatrix} \qquad \mathbf{(II.6)}$$

La forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales φi doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant s'annule. **[5.6]**

II.2.2. Méthode Hartree-Fock :

La méthode Hartree-Fock (HF) est le point de départ de nombreux calculs de chimie quantique. En effet, la plupart des méthodes permettant le traitement de la corrélation électronique sont basées sur l'utilisation de la fonction d'onde obtenue après un calcul Hartree-Fock.

La procédure Hartree-Fock Self-Consistent-Field (HF-SCF) utilise ce principe en prenant comme fonctions de base les orbitales atomiques : on est alors dans le cadre de l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals). C'est une procédure itérative où l'on part d'une fonction d'onde de départ, dite « guess », que l'on affine pas à pas en utilisant l'énergie qui lui est associée comme critère de convergence : on tente de minimiser cette énergie tout en sachant qu'il n'est pas possible d'obtenir une énergie plus faible que E_{exact} du systéme. En revanche, dans l'optique de simplifier le calcul, ce n'est pas la fonction d'onde globale (i.e. le déterminant de Slater, équation **(II.5)**) qui est améliorée pas à pas, mais chacune des fonctions d'onde mono-électroniques Ψ_i. Chaque fonction d'onde mono-électronique Ψi est elle-même combinaison linéaire d'orbitales atomiques (ou fonctions de base) $\Psi\alpha$ qui sont orthonormées, et c'est cette combinaison linéaire qui est optimisée séparément pour chacune des Ψi.

Pour chaque électron, on définit donc un opérateur mono-électronique, appelé opérateur de Fock : **[7]**

$$\boldsymbol{f_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i - \sum_{k=1}^{N_n}\frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_{J=1}^{\frac{N_e}{2}}\left[2J_j(i) - K_j(i)\right]} \qquad (\boldsymbol{II.7})$$

Où $\mathbf{J_j}$ **et** $\mathbf{K_j}$ sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange, permettant d'obtenir, lorsqu'ils sont appliqués Ψi, les intégrales bi-électroniques de Coulomb et d'échange :

$$\boldsymbol{J_{ij} = \int \psi_i(r_1)\psi_i(r_1)\frac{1}{r_{1,2}}\psi_j(r_2)\psi_j(r_2)dr_1dr_2 = (ii|jj)} \qquad \mathbf{(II.8)}$$

$$\boldsymbol{K_{ij} = \int \psi_i(r_1)\psi_j(r_1)\frac{1}{r_{1,2}}\psi_j(r_2)\psi_i(r_2)dr_1dr_2 = (ii|jj)} \qquad \mathbf{(II.9)}$$

L'opérateur de Coulomb permet de tenir compte de l'interaction coulombienne de l'électron ***i*** avec tous les autres électrons ***j*** : il est donc compté deux fois car il y a deux électrons par orbitales. L'opérateur d'échange permet de prendre en compte les propriétés quantiques de l'électron, il n'intervient qu'une fois par électron puisqu'il est non nul seulement lorsque l'électron **j** est du même spin que l'électron **i**. **[8]**

II.2.3. La Limite de Hartree Fock :

L'inconvénient de la méthode Hartree-Fock est qu'elle sous-estime l'énergie d'interaction entre les électrons puisqu'elle néglige toutes les interactions instantanées entre les électrons et ainsi toute corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. **[9]**

Pour corriger l'erreur due à la corrélation électronique, différentes méthodes peuvent être appliquées : développements post Hartree-Fock telle que la méthode MP2 ou encore méthode DFT utilisant la densité d'état. Ces méthodes seront détaillées dans la section suivante.

II.2.4 Méthodes post-Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree Fock consiste à remplacer le terme d'interaction inter-électronique de l'équation de Schrödinger par une interaction de champ moyen. Dans ce cadre, un électron est soumis au champ de répulsion moyen crée par les autres électrons. L'utilisation de la méthode Hartree-Fock avec une base de fonctions suffisamment importante permet de récupérer ~99% de l'énergie. Néanmoins, les ~1%

restants sont souvent cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques, comme par exemple la formation de liaisons. La différence d'énergie entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie Hartree-Fock est l'énergie de corrélation électronique. **[10]**

$$\mathbf{E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF}} \qquad (\mathbf{II.10})$$

Les méthodes les plus populaires et les plus fréquemment utilisées sont:

- Les méthodes d'interaction de configuration « configuration-interaction (CI) » utilisées dans les niveaux CIS, CID, CISD ou QCISD.
- Les méthodes de coupled clusters (CC) utilisées le plus fréquemment dans les variantes CCSD ou CCSD(T).
- La méthode de perturbation Møller-Plesset dans les versions MP2, MP4 et MP6.

Ces méthodes post Hartree-Fock sont très performantes, mais demandent des temps de calculs extrêmement importants et ne peuvent donc être raisonnablement utilisées que sur des systèmes ne contenant qu'un nombre restreint d'atomes.

a- Méthode CI (Configurations-Interaction) :

Cette méthode consiste à exprimer la fonction d'onde ψ non plus sous forme d'un seul déterminant de Slater, mais sur la base d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater :

$$\mathbf{|\psi\rangle = C_0\ |\psi^{\circ}\rangle + \sum_{I>0} C_I |\psi_I\rangle} \qquad (\mathbf{II.11})$$

Où ψ^0 est la solution exacte des équations de Hartree-Fock (état fondamental) et ψ un ensemble de fonctions d'onde dans lesquelles un ou plusieurs électrons de spin-orbitales occupées dans la fonction $\psi^{\mathbf{0}}$ sont promus dans des spin-orbitales vacantes (états excités).

Les coefficients C_I sont déterminés selon le principe variationnel. Cette méthode a comme conséquence de créer une distribution électronique totale moins « compacte »

que celle fournie par l'approximation monoconfigurationnelle c'est-à-dire de transférer une partie de la charge électronique attachée aux spin-orbitales occupées, vers des spin-orbitales vacantes.**[11]**

b- La méthode Coupled-Cluster (CC) :

La fonction d'onde est écrite sous forme d'une « ansatz » exponentielle dont le développement donne une combinaison de déterminants de Slater excités. Selon la précision souhaitée, on considèrera un nombre plus ou moins importants d'excitations. On parlera alors d'excitations simples (S), doubles (D), triples (T) et même quadruples (Q) donnant lieu aux calculs CCSD, CCSD(T), CCSDTQ… De même que précédemment, le temps nécessaire au calcul des termes correspondant aux excitations est très important**. [12,13]**

$$|\psi\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \qquad (\mathbf{II.12})$$

Avec $\hat{T}$ l'opérateur Coupled-Cluster qui est définie par l'équation suivante :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \cdots \qquad (\mathbf{II.13})$$

Où $\hat{T}_1$est l'opérateur réalisant des excitations simples. $\hat{T}_2$ Les excitations doubles.**[14]**

c- Méthode perturbative Møller-Plesset :

C'est une méthode Post Hartree Fock basée sur la théorie de perturbation de Rayleigh-Schrödinger. Elle tient en compte des effets de corrélation électronique. En partant de la fonction d'onde Hartree Fock qui est fonction propre de l'hamiltonien.

Ce dernier est décrit comme la somme d'un hamiltonien de référence $\boldsymbol{H^{(0)}}$ et d'un opérateur de perturbation $\boldsymbol{V}$.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(0)} + \mathbf{V} \qquad (\mathbf{II.14})$$

Dans la théorie des perturbations de Møller-Plesset à l'ordre n (MPn), l'operateur hamiltonien de référence est donné par la relation suivante :

$$\mathbf{H^{(0)} = \sum_{i}^{N} h(i)} \qquad \mathbf{(II.15)}$$

Où N est le nombre de fonctions de base et h_i est l'hamiltonien mono-électronique. En se limitant à l'ordre 2 dans le développement (MP2), on aboutit à l'équation suivante :

$$\boldsymbol{E^{MP2} = E_{(0)} + E^{(2)}} \qquad \mathbf{(II.16)}$$

Avec $E_{(0)} = E^{HF}$ et $E^{(2)}$ la correction de l'énergie à l'ordre 2 qui est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{E^{(2)} = \langle \psi^{(0)} | V | \psi^{(1)} \rangle = \frac{1}{4} \sum_{i,j>i}^{occ} \sum_{a,b>a}^{vir} \frac{[(ij|ab) - (ia|jb)]^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}} \qquad \mathbf{(II.17)}$$

Ainsi, l'énergie électronique totale MP2 est donnée par l''energie HF et par la correction de second ordre MP : $E^{MP2} = E^{HF}+E^{(2)}$. La solution de l'équation MP à l'ordre un donne l'énergie de Hartree-Fock. La première correction de perturbation au-delà du traitement Hartree-Fock qui ne s'annule pas est le terme d'énergie de second ordre (par le théorème de Brillouin). **[15]**

Ces méthodes post Hartree-Fock sont très performantes, mais demandent des temps de calculs extrêmement importants et ne peuvent donc être raisonnablement utilisées que sur des systèmes ne contenant qu'un nombre restreint d'atomes.

II.2.5. la théorie de la fonctionnelle de densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham [Hohenberg-1964, Kohn-1965]. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions dans le système. L'idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système formé de noyaux et d'électrons sont des fonctionnelles (fonction d'une fonction) de la seule densité électronique.

Où l'énergie totale du système a l'état fondamental est donnée par l'équation suivante: **[16]**

$$\mathbf{E = G\ [(\rho(r)]} \qquad \mathbf{(II.18)}$$

II.2.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964:

- **Premier Théorème** : Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique **(r).**
- **Second Théorème** : Il existe une fonctionnelle universelle **E [ρ(r)]** exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique **(r)**, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$.

  L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité $\rho_0(r)$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental. De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante : **[17]**

$$\mathbf{[\rho] = [\rho] + \int (r)(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3 r\, d^3 r' + E_{xc}[\rho]} \qquad \mathbf{(II.19)}$$

II.2.5.2-Approche de Kohn et Sham :

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + Vs(\vec{r})\right]\phi i\,(\vec{r}) = \varepsilon i\,\phi i\,(\vec{r}) \qquad \textbf{(II.20)}$$

La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales ϕi (r⃗) qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.multiélectronique d'origine.

$$n(\vec{r}) \overset{\text{def}}{=} ns(\vec{r}) = \sum_j \int |\delta i(\vec{r})|^2 \qquad (\textbf{II.21})$$

Cette approche conduit donc à un traitement dit self-consistent field (ou méthode du champ auto-cohérent) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.**[18]**

Cependant, Si on compare la DFT avec la HF, on trouvera qu'un nouveau terme qui a apparu qui est la corrélation. C'est-à-dire qu'il y a de l'échange (HF) et la corrélation (DFT), plusieurs fonctionnelles ont été établies où ils ont introduit des paramètres empiriques par ajustement à des données expérimentales qui permettent d'inclure une certaine correction d'énergie cinétique.

II.2.5.3. Les grandes familles de fonctionnelles :

a- Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) :

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électron et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie d'échange-corrélation est exprimée comme l'intégrale d'une fonction de la densité électronique : **[19]**

$$\mathbf{E_{xc}(\rho)} = \int \epsilon_{xc}\left(\rho(r)\right).\rho(r)d^3r \qquad (\textbf{II.22})$$

Cette fonctionnelle a comme défaut la surestimation des énergies de liaison et la donation des liaisons trop courtes. C'est pour cela d'autres fonctionnelles ont été proposées : GGA, Méta GGA ……etc

b- Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) :

Contrairement à l'approximation LDA qui repose sur la théorie du gaz uniforme d'électrons, la méthode du gradient généralisé consiste à prendre la densité électronique des systèmes comme s'il était un gaz non uniforme (inhomogène), c'est-à-dire que la densité varie dans l'espace, et l'énergie E_{XC} est dépendante de la densité ρ(r) mais aussi du gradient de la densité ∇ρ (r). Les méthodes GGA sont parfois désignées comme des méthodes semi-locales. La forme typique de l'énergie pour ces fonctionnelles :

$$\boldsymbol{E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}[\rho(r)]f_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr} \qquad \textbf{(II. 23)}$$

Où la fonctionnelle f_{XC} permet de modifier l'expression LDA conformément à la variation de la densité dans le voisinage du point **r** considéré.**[20]**

L'approximation GGA a bien montré qu'elle a été plus performante que la LDA, mais les chercheurs ont regardé à améliorer les approximations des énergies échanges-corrélations (l'apparition des approximations hybrides-GGA).

c- Approximation méta-GGA (Méta Generalised Gradient Approximation) :

C'est une extension des méthodes GGA, l'E_{xc} des fonctionnelles méta-GGA est dépendante de la dérivée seconde de la densité, le laplacien $\nabla^2(\rho)$, ou de maniére equivalente de la densité d'énergie cinétique des orbitales occupées de Khon-Sham (τ), où la densité de l'énergie cinétique est :

$$\boldsymbol{\tau = \frac{1}{2}\sum_i |\nabla\phi i(r)|^2} \qquad \textbf{(II.24)}$$

Les chercheurs ont voulu se rapprocher de la précision en améliorant les approximations des énergies d'échange-corrélation et ce, en utilisant des fonctionnelles hybrides que nous allons détailler dans le titre suivant.

d- Les fonctionnelles hybrides :

Le principe de cette approximation est d'introduire un nouveau terme à l'équation de l'approximation GGA, ce terme qui est l'énergie d'échange de Hartree-Fock (HF), ce qui a donné une précision significative de la précision des résultats DFT. Dont la forme générale peut s'écrire :

$$\mathbf{E_{XC} = E_{XC}^{DFT} + a_0(E_X^{EXACT} - E_X^{DFT})} \qquad \mathbf{(II.25)}$$

Dans laquelle $\mathbf{a_0}$ représente l'amplitude du caractère non-local du trou d'échange-corrélation réel. Ce paramétre est obtenu à partir d'un « fit » de données expérimentales**. [21]**

Becke en 1993 a été le premier à introduire un développement en 3 paramètres

$$\mathbf{E_{XC}^{B3PW91} = (1-\alpha)H_{XC}^{LSDA} + aE_X^{HF} + bE_X^B + E_C^{LSDA} + cE_c^{PW91}} \qquad \mathbf{(II.26)}$$

Ce développement a donné naissance à la fonctionnelle la plus utilisée à l'heure actuelle dans les calculs théoriques utilisant la DFT, B3LYP où PW91 a été remplacée par la fonctionnelle de corrélation LYP.

L'énergie d'échange-corrélation dans le cas de la fonctionnelle hybride B3LYP (constituée de la fonctionnelle B88 à trois paramètres et de la fonctionnelle de corrélation LYP de Lee, Yang et Parr **[22]**) s'écrit sous la forme:

$$\mathbf{E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)H_{XC}^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{LSDA} + cE_c^{LYP}} \qquad \mathbf{(II.27)}$$

où $\boldsymbol{E_c^{LYP}}$est la partie de corrélation définie par Lee, Yang et Paar, $\boldsymbol{\Delta E_X^{B88}}$celle d'échange définie par Becke, et les paramètres a,b et c sont déterminés par ajustement par rapport à des données expérimentales.

Généralement, les valeurs typiques sont **a=0,2** ; **b=0,7** et **c=0,8**. L'introduction d'échange exact permet d'améliorer les résultats des calculs, même si la fraction d'échange à utiliser dépend du système étudié.

Généralement, **a=0,2** est une valeur correcte pour de nombreux systèmes. **[23]**

Voici un tableau récapitulatif des fonctionnelles correspondantes aux approximations citées ci-dessus.

Tableau II.1. Différentes fonctionnelles rencontrées dans la littérature. **[24].**

Fonctionnelles	Année	Echange			Corrélation	
		ρ,∇_ρ	τ	% X_{HF}	ρ,∇_ρ	τ
BLYP	1988	B88	Non	0	LYP	Non
B3LYP	1994	B88	Non	20	LYP	Non
PBE	1996	PBE	Non	0	PBE	Non
B98	1998	B98	Non	21.98	B98	Non
VSXC	1998	VSXC	Oui	0	VSXC	Oui
PBEO	1999	PBE	Non	25	PBE	Non
HFLYP	2002	Aucun	Non	100	LYP	Non
TPSSH	2003	TPSS	Oui	10	TPSS	Oui
BMK	2004	BMK	Oui	42	BMK	Non
B97-3	2005	B97-3	Non	26.93	B97-3	Non
M05	2005	M05	Oui	28	M05	Oui
M05-2X	2005	M05-2X	Oui	56	M05-2X	Oui
M06-L	2006	M06-L	Oui	0	M06-L	Oui
M06-HF	2006	M06-HF	Oui	100	M06-HF	Oui
M06	2007	M06	Oui	27	M06	Oui
M06-2X	2007	M06-2X	Oui	54	M06-2X	Oui

II-2-6. Les différentes bases de calcul :

Dans un système, l'orbitale moléculaire (permettant de décrire un électron) est représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (approximation LCAO pour Linear Combination of Atomic Orbital). Le choix d'une base d'orbitales atomiques est très important pour les calculs électroniques. Il doit prendre en compte à

la fois la nature et l'étendue des fonctions analytiques utilisées pour représenter les orbitales atomiques.

Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater (STO) et celles de Type Gaussiennes (GTO).

II.2.6.1. Orbitales de type Slater (STO) :

Au tout début de la chimie quantique, Slater a proposé l'utilisation de fonctions de la forme :

$$X_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\phi) = NY_{l,m}(\theta,\phi)\, r^{n-1}\, e^{-\zeta r} \qquad \textbf{(II.28)}$$

où N est une constante de normalisation, et les fonctions $Y_{l,m}$ sont de type harmonique sphérique. ς l'exposant de l'orbitale, n, l et m les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique, et r le vecteur position de l'électron en prenant comme origine la position du noyau.

Les fonctions de Slater ont un bon comportement que ce soit à très courte ou à longue distance. Mais elles sont très peu utilisées en raison de la complexité du calcul des intégrales bi-électroniques. La meilleure alternative est de représenter les orbitales atomiques par des fonctions gaussiennes.

II.2.6.2. Orbitales de type Gaussiennes (GTO) :

Les fonctions gaussiennes sont utiles pour la simplification du calcul des intégrales bi-électroniques. La forme générale d'une gaussienne est :

$$X_{\zeta,lx,ly,lz}(x,y,z) = N\, x^{lx}\, y^{ly}\, z^{lz}\, e^{-\alpha r^2} \qquad \textbf{(II.29)}$$

Avec $l_x + l_y + l_z$ déterminant le type d'orbitales (par exemple, $l_x + l_y + l_z = 0$ représente une orbitale de type s, $l_x + l_y + l_z = 1$ les orbitales de type p et $l_x + l_y + l_z = 2$ permet d'obtenir des orbitales de type d). L'indice α est appelé exposant. Le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau.

La multiplication de deux gaussiennes résulte en une gaussienne. Ainsi, les intégrales bi-électroniques sont beaucoup plus simples à évaluer avec des gaussiennes qu'avec des fonctions de Slater.

Par contre, elles présentent l'inconvénient de ne pas décrire correctement l'orbitale exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$), Malgré cet inconvénient, la facilité de calcul des intégrales bi-électroniques fait des fonctions gaussiennes les orbitales les plus utilisées en chimie quantique. **[25]**

II.2.7 La méthode du pseudo-potentiel :

Il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent des électrons de valence beaucoup plus que ceux du cœur, car les premiers sont les seuls à intervenir dans l'établissement des liaisons chimiques. De ce fait la méthode du pseudo-potentiel (PP) permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. **[26]**

Cette approximation, dite 'frozen core approximation', provient du fait que les électrons proches du noyau restent relativement inertes lorsque l'on change l'environnement chimique de l'atome: Ils ne changent pas d'état. L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électrons apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation a résoudre s'en trouve fortement réduit c'est-adire seuls les électrons de valence sont pris en compte. **[27]**

II.2.8 La théorie de la fonctionnelle densité dépendante du temps (TD-DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) est une approche qui décrit les excitations électroniques. Cette méthode se base sur le théorème de Runge et Gross **[28]** qui est l'analogue des théorèmes d'Hohenberg-Kohn pour la DFT. Ce théorème établit une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel dépendant du temps $\nu[\rho(r,t)]$; dès lors le potentiel et la fonction d'onde seront dépendantes de la densité. L'énoncé du théorème de Runge-Gross est comme suit :

Théorème: Soit un système à N électrons interagissant dans un potentiel externe dépendant du temps. Deux densités électroniques, $\rho(r; t)$ et $\rho_0(r; t)$, évoluant respectivement sous l'influence des potentiels $V_{ext}(r; t)$ et $V'_{ext}(r; t)$ à partir du même

état initial (t = 0) différeront à la longue si les potentiels diffèrent par plus qu'une simple fonction du temps c(t).

Récemment Van Leeuwen a généralisé le théorème de Runge-Gross aux systèmes moléculaires. De la même manière, les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps devront être dérivées. En supposant qu'il existe un système de référence dépendant du temps sans interaction avec un potentiel externe νs (r,t) dont la densité électronique ρs (r,t) est égale à la densité exacte du système réel avec interaction ρ(r,t). **[29]**

$$\boldsymbol{\rho(r,t) = \rho_s(r,t) = \sum_i^N |\phi_i(r,t)|^2} \qquad \textbf{(II.30)}$$

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

$$\boldsymbol{E[\rho(r),t] = Ts[\rho(r)] + \int Veff[\rho(r),t]\,\rho(r,t)\,dr} \qquad \textbf{(II.31)}$$

$$\boldsymbol{Veff[\rho(r),t] = Vne(r,t) + \int \frac{\rho(r',t)}{r-r'}\,dr' + \frac{\partial Exc[\rho]}{\partial \rho(r,t)}} \qquad \textbf{(II.32)}$$

Il suffit ensuite de résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\boldsymbol{[Ts + Veff]\Psi_i(r,t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_i(r,t)} \qquad \textbf{(II.33)}$$

II.3. Les modèles de solvatation en chimie quantique :

Les méthodes théoriques, telles que la modélisation moléculaire permettent aujourd'hui de préciser au niveau atomique et de mieux rationaliser la relation structure/fonction des systèmes biologiques complexes dont les études expérimentales ne sont pas toujours simples à mettre en œuvre, ni évidentes à interpréter. **[30]**

Le premier modèle de solvatation développé est celui d'Onsager, qui a comme principe de mettre le soluté dans une cavité entourée de solvant ; Sachant que cette cavité est sphérique d'un rayon bien défini.

Une deuxième méthode plus sophistiquée, dénommée PCM (Polarizable Continuum Model), a été développée ; celle-ci permet de travailler avec des cavités de forme plus réaliste, avec une surface découpée en une sorte de mosaïque constituée de petits

polygones à courbure sphérique. L'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant est dans ce cas décrite par un ensemble de charges ponctuelles, placées au centre de chaque petit élément de surface. Ce modèle permet donc une description plus réaliste de la cavité et plus précise en ce qui concerne l'énergie due à l'interaction électrostatique entre le soluté et le milieu environnant.

Un autre modèle est apparu après qui est le CPCM (COSMO-PCM), ce modèle représente une approche différente basée sur l'implémentation du Conductor like Screening Madel (COSMO). Dans le modèle COSMO, des charges de polarisation apparaissent aussi à la surface de la cavité. Mais celles-ci sont définies de manière à annuler sur la surface le potentiel électrostatique total. C'est cette condition limite qui fait l'originalité et la simplicité de ce modèle. **[31]**

On distingue deux modèles de solvant, le modèle implicite qui est un modèle par défaut qui considère la molécule comme entourée d'un nuage de molécules de solvant, ce qui augmente les degrés de liberté du solvant, le deuxième est le modèle explicite qui nous permet d'introduire le nombre voulu de molécules, et donc ça permet de moyenner les degrés de liberté du solvant et il donne un bon traitement des interactions électrostatiques (dominant dans la solvatation). **[32]**

II.4. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons abordé la majorité des approches théoriques utilisées dans la réalisation de notre travail, afin d'éclaircir notre sujet de recherche du point de vue méthodes théoriques.

Références :

[1] D. Harkati, Etude De La Structure Et Des Propriétés Physico-Chimiques Associées, De Quelques Molécules Bioactives A Intérêt Pharmaceutique, Université Mohamed Khiider Biskra, Thèse De Doctorat (2015), pp 30-31.
[2] E. Schrödinger, Ann. Physik 79 (1926) 361-376.
[3] M. Born ET J. R. Oppenheimer, Ann. Physik 84 (1927).
[4] W. Pauli Jr. Z. Physik 31(1925) 765.
[5] J. Slater, Phys. Rev.34 (1929) 1293.
[6] C.E. Sporea, Structures et propriétés d'agrégats de silicium dopés avec des alcalins, Université Claude Bernard - Lyon 1, Thèse de Doctorat (2007) pp 30,31.
[7] S. Chbbal, formalise et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-DFT /Ir-WFT et leurs applications à quelques cas critiques de la DFT, Université Toulouse III Paul Sabatier, Thèse de Doctorat (2010) pp 24.
[8] R. P. Neto, Développement et application de méthodes corrélées pour la description de systèmes moléculaires, Université Pierre et Marie Curie, Thèse de Doctorat (2012) pp 7.
[9] K. Boussouf, Etude systématique des complexes Zn^{+q} Im_n (où q = 0, 1, 2; n = 1–4), Université Paris-Est-Marne-La-Vallée et Université Mohammed V Rabat, Thèse de Doctorat (2016) pp 27.
[10] H. Perron, Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO2 et de NiFe2O4, Université Paris 11 Orsay, thèse de Doctorat (2007) pp 16.

[11] L. Fadel, Structure électronique de complexes inorganiques : Interprétation théorique de la structure moléculaire et des propriétés, Université Mentouri-Constantine, Thése de Doctorat (2006) pp 14.

[12] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, Electron correlation theories and their application to the study of simple reaction potential surfaces, Int. Journal of Quantum Chemistry. vol.14 (1978) 545-560.

[13] R. J. Bartlett, G. D. Purvis, Many-body perturbation théory, coupled-pair manyelectron theory and the importance of quadruple excitations for the correlation problem, Proceedings of the American Theoretical Chemistry Conference, Int. Journal of Quantum Chemistry, vol. 14 (1978) 561-58.

[14] M. Fujii, T. Ebata, N. Mikami et M. Ito, Chem. Phys. Lett. 101(1983) 578.

[15] D. Sulzer, Modélisation des interactions faibles en théorie de la fonctionnelle de la densité. Université de Strasbourg, Thèse de Doctorat (2012) pp 44.

[16] A. F. Lamrani, Modélisation et Simulation par la DFT des Propriétés Magnétiques et Structures Electroniques des Oxydes Magnétiques Dilués, Université Mohammed V Rabat, Thèse de Doctorat (2015) pp 16.

[17] N. Bestaoui-berrekhchi-berrahma, Stabilité des disaccharides comportant diverses liaisons glycosidiques dans le vide et dans l'eau, Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbés, Thèse de Doctorat (2013) pp 44.

[18] C. Hajlaoui, Etude des propriétés structurales et électroniques des nanofil ssemiconducteurs III-V, l'Université de Bretagne, Thèse de Doctorat (2014) pp 18,19.

[19] M. Orio, Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre, Université Joseph Fourier Grenoble I, Thèse de Doctorat (2007) pp 21.

[20] M. Grisolía, Étude de structure électronique et de processus dynamiques de systèmes chimiques complexes. Université de Toulouse, Thèse de doctorat (2010) pp 39.

[21] C. Frayret, Application De La Théorie De La Fonctionnelle De La Densité A La Modélisation De La Diffusion De L'ion Oxygène Dans Des Electrolytes Solides Modèles Et Des Conducteurs Mixtes, Université De Bordeaux 1, Thèse De Doctorat (2004) pp 108 .

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

[23] W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2nd ed., Wiley-VCH. (2001).

[24] Y. Zhao , D. G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, Chem Accound . 120 (2008) 215-241.

[25] R. Marchal, Etude *ab initio* et DFT des spectres vibrationnels de molécules et d'agrégats hétéroatomiques des groupes 13 et 15, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Thèse de Doctorat (2009) pp 27-28.

[26] A. Bechiri, Effets Du Désordre Et Du Substrat sur La Structure Electronique dans Les Alliages Semi-Conducteurs III-V, Université Mentouri Constantine, Thèse De Doctorat (2006) pp 31.

[27] C. Escure, Photodissociation du bromure de méthyle, Université de Toulouse, Thèse de Doctorat (2010) pp 22-23.

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

[29] H. Brahim, Spectroscopie électronique et couplage spin-orbite de composes organométallique, Université d'Oran et Université de Strasbourg, Thèse de Doctorat (2013) pp 37-38.

[30] N. Basdevant, Un modèle de solvatation semi-implicite pour la simulation des macromolécules biologiques, Université D'Evry-Val-D'Essonne, Thèse De Doctorat (2003) pp 53.

[31] M. Altarsha, Modélisation du mécanisme catalytique de l'urate oxydase, Université Henri Poincaré, Thèse de Doctorat (2005) pp 18-19.

[32] G. Jeanmairet, une théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire pour la solvatation dans l'eau, Université Pierre Et Marie Curie, Thèse De Doctorat (2014) pp 8-11.

Chapitre III

Etude de dérivés aromatiques de type push-pull

III.1. Introduction :

Il existe deux principales familles de colorants utilisées dans les cellules solaires à colorant. Ce sont soit des complexes de coordination soit des molécules organiques et organométalliques de type push-pull D-π-A.

Parmi les molécules pouvant donner un bon rendement en photovoltaïque, celles que nous avons choisi de considérer dans ce travail de thèse, les molécules dissymétriques linéaires à lien π-conjugué, dites « push-pull ».

Ce chapitre détaille le travail réalisé sur quelques familles de colorants organométalliques dans le but de trouver parmi ces chromophores les candidats qui possèdent les critères de base d'un bon colorant en photovoltaïque.

L'objectif de cette partie est de parvenir à trouver des colorants capable d'absorber toute la lumière du visible jusqu'au proche infrarouge avec des forces d'oscillateur significatives. Afin de pouvoir calculer leurs paramètres photovoltaïques dans la suite de notre étude.

III.2. Définition d'une molécule Push-pull :

La structure push-pull est constituée d'un groupe donneur d'électrons (D) et d'un groupe accepteur d'électrons (A), tous deux séparées par une chaîne (ou espaceur) π-conjuguée. Sous excitation lumineuse, il se produit un transfert de charge intramoléculaire (ICT) du groupe D vers le groupe A, par l'intermédiaire du lien π-conjugué (**Figure III.1**). **[1,2]** Du point de vue des groupes fonctionnels organiques, les groupes D sont constitués de groupes riches en électrons π, alors que les groupes A en sont plutôt déficitaires.

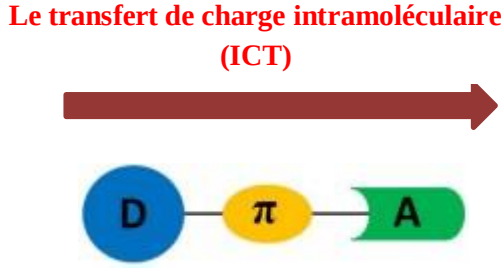


Figure III.1. Le modèle push-pull.

La chimie est riche de groupes électro-donneurs (D), de groupes électro-attracteurs (A) et de ponts π-conjugués utilisés dans les chromophores push-pull on cite quelques exemples dans la **Figure III.2 [3].** De manière symétrique, Le transfert de charge est favorisé lorsque les groupes D sont enrichis en électrons π et lorsque les groupes A sont appauvris en ces derniers. **[4]**

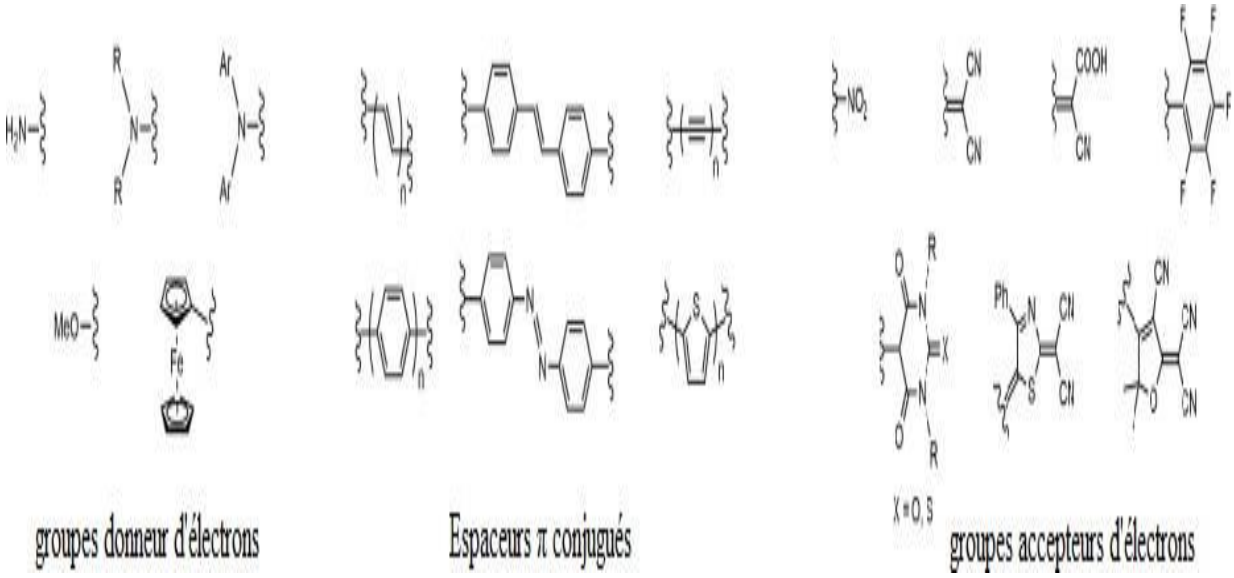


Figure III.2 : Différents exemples de groupes électro-donneurs D, électro-attracteurs A et de liens π-conjugués.

Durant notre étude nous avons choisi d'utiliser le ferrocene comme un groupement donneur d'électrons. Ainsi qu'un un groupement cyanoacrylique qui joue deux rôles : la partie acide carboxylique sert de point de greffage sur l'électrode de TiO_2 tandis que la partie nitrile est l'attracteur. Tout en faisant varier la partie espaceurs π-conjugués afin d'obtenir un chromophore avec une bonne réponse photovoltaïque. Pour se faire, nous nous sommes basés sur des travaux antérieurs afin de bien choisir les structures à tester. Nous avons procédé de la manière suivante :

III.2.1. Colorants à base de naphtalène :

Le naphthalene est une molécule organique de formule brute $C_{10}H_8$. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche décrite pour la première fois par Faraday, en 1826 [**5]**

Même Si, à première vue, le naphthalene semble être composé de deux benzènes condensés, il présente une réactivité qui lui est propre. Cela a été prouvé dans l'étude de Wang et *al.* **[6]**

Parmi les travaux réalisés sur des molécules dérivées du naphtaléne, on cite l'étude faite par Ke Sun et *al.* **[7]** et le travail du groupe Corentin Pigo et *al.* **[8]**. Ces deux travaux ont montré que les dérivés du naphtaléne sont des candidats qui ont du potentiel dans le domaine du photovoltaïque.

C'est pour cela que nous nous sommes intéressés à l'étude de ce type de molécule dans un premier temps.

Dans la **Figure III.3** on donne la structure de la molécule étudiée on l'a nommée **1N**.

Il s'agit de deux fragments de naphtalènes séparés par une liaison (C=C). Ce motif est considéré comme un espaceur π lié au donneur qui est le ferrocene (D) et au groupement cyanoacrylique comme partie acceptrice d'électrons (A).

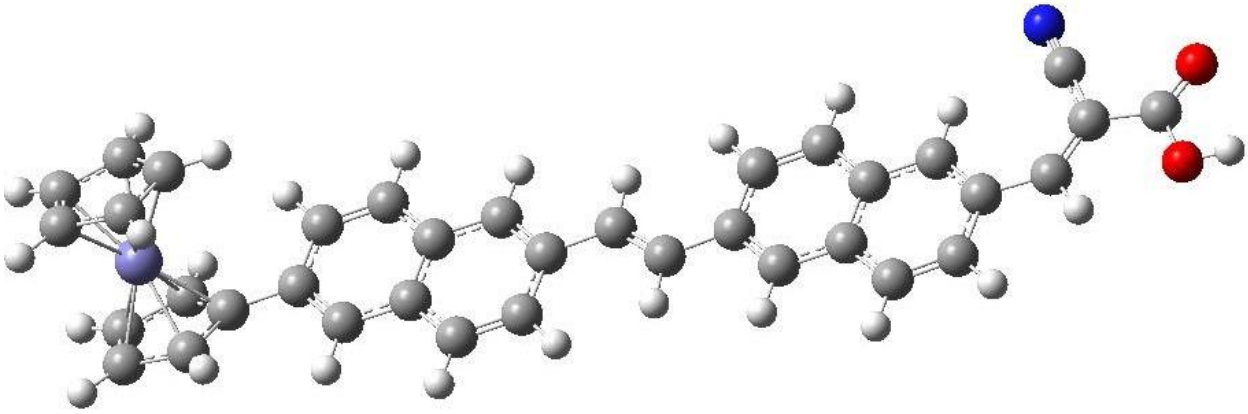


Figure III.3. Structure du colorant à base de naphtalène. (**1N**)

III.2.2. Colorants à base de quinoléine :

Les hétérocycles azotés jouent un rôle déterminant dans la recherche scientifique. Le motif quinoléine attire particulièrement l'attention des chimistes et des biologistes dû à sa présence récurrente dans de nombreux produits naturels et médicaments **[9,10]**.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à cette molécule comme motif dans le pont π conjugué, d'où notre intérêt pour ces molécules. On cite quelques travaux :

L'équipe Z. I. Mohamed Allaoui et *al.***[11]** ont conçu une série de molécules push-pull conjuguée (iso)quinolines qui se sont avérées être des matériaux efficaces pour l'émission de lumière blanche. Des méthodes bien connues basées sur la condensation de Knoevenagel et la réaction de Suzuki – Miyaura ont été utilisées pour la synthèse

de ces composés, dans lesquelles un groupe donneur méthoxy ou diphénylamino était connecté au fragment accepteur (iso) quinoléine via différents ponts π. L'étude des propriétés photophysiques a révélé des décalages vers le rouge significatifs dans les maxima d'absorption et d'émission lors de l'augmentation de la capacité de donneur d'électrons du substituant.

D'une autre part, une autre étude a été faite par M. Mao et *al* . **[12]** sur une série de colorants organiques à base de quinoléine en tant que pont π déficient en électrons, a été conçue et synthétisée pour l'application de cellules solaires sensibilisées aux colorants (DSSC). Ces colorants conjugués push-pull, partageant le même groupe d'ancrage avec des groupes donneurs riches en électrons distincts tels que le N, N-diéthyl (DEA-Q), le 3,6-diméthoxy carbazole (CBZ-Q), le bis (4-butoxyphényl) amine (BPA-Q). Les propriétés optiques, électrochimiques et les calculs photovoltaïques de ces trois colorants montrent que les dérivés de la quinoléine possèdent de meilleures propriétés de récolte de lumière comparés aux DEA-Q et CBZ-Q, BPA-Q.

Nous avons, de ce fait, choisi d'étudier deux dérivés de la quinoléine dont les structures sont représentées dans la **Figure III.4**.

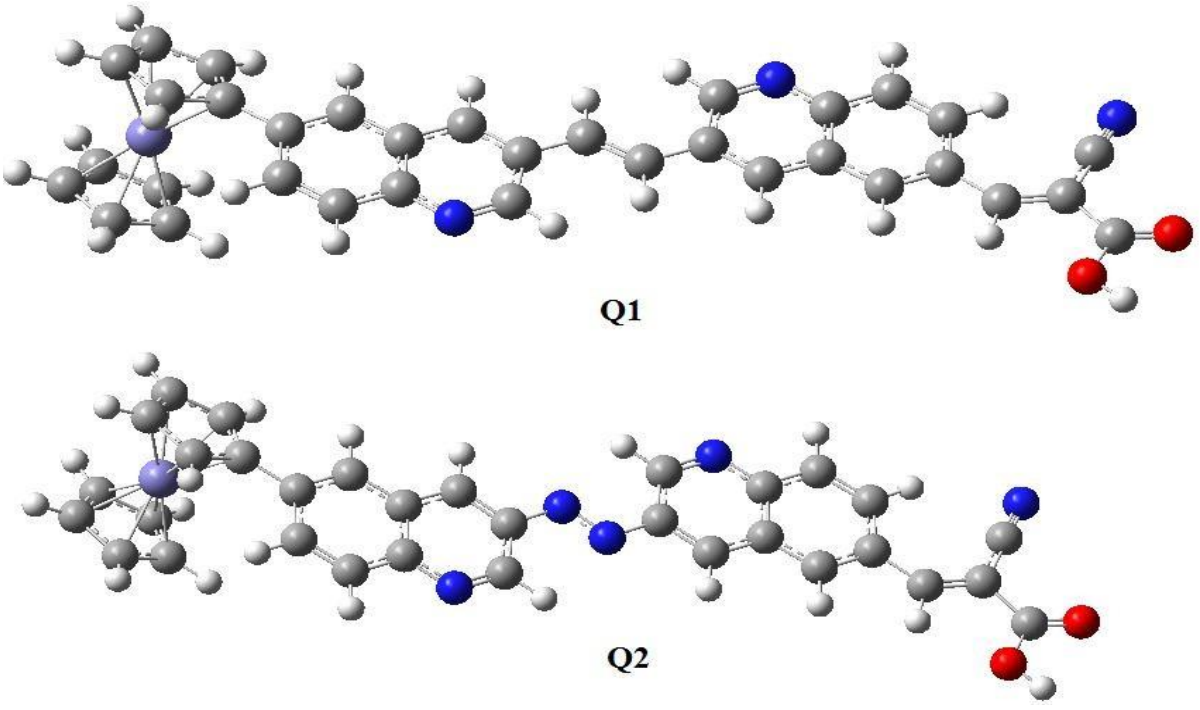


Figure III.4. Structures étudiées des dérivés quinoléines.

La structure Q1 correspond à deux motifs de quinoléine liés entre eux par une liaison (C=C). Cette chaine est liée aux extrémités par un ferrocéne comme donneur et groupement cyanoacrylique toujours comme attracteur.

La structure Q2 est identique à celle du Q1, nous avons juste remplacé la liaison (C=C) par une liaison (N=N).

III.2.3. Colorants à base de pyrimidine :

La pyrimidine est un hétérocycle azoté aux propriétés électroniques intéressantes, qui en font un composé pouvant être introduit dans les structures push-pull.

La pyrimidine est un groupe qui a été intensément étudié pour ses propriétés physico-chimiques. Une vaste bibliographie regroupe des informations sur l'utilisation des dérivés de la pyrimidine dans des structures aux propriétés physico-chimiques diverses. **[13-15]**

On cite quelques travaux récents sur ces dérivés :

E. V. Verbitskiy et *al*. **[16]** ont synthétisé de nouveaux colorants à base de pyrimidine donneur-π-accepteur comprenant une fraction amide comme groupe d'ancrage. L'influence de la structure du colorant et de la longueur du pont π sur les propriétés photophysiques et électrochimiques et sur l'efficacité photovoltaïque des cellules solaires à colorant a été étudiée. Une augmentation de l'efficacité avec une diminution de la longueur de la chaine π a été révélée. Le colorant D1 avec un seul espaceur 2,5-thiénylène a fourni l'efficacité de conversion de puissance la plus élevée parmi les cellules solaires sensibilisées au colorant fabriquées.

Une grande bibliothèque de ces chromophores a été préparée et étudiée grâce à un projet collaboratif «français-espagnol-tchèque» fructueux, que S. Achelle et son groupe avaient organisé **[17].** Durant cette étude, ils ont démontré que les molécules push-pull conjuguées qui incorporent des hétérocycles azotés en tant qu'unités d'attraction d'électrons sont des matériaux intéressants en raison de leurs propriétés de luminescence.

Ces chromophores peuvent être protonés facilement et de manière réversible au niveau de l'atome d'azote du cycle hétérocyclique, ce qui peut provoquer des changements de couleur spectaculaires.

Nous avons donc décidé d'introduire dans le même espaceur π à la fois une pyrimidine et un motif de thiophène. Ce dernier a connu un grand intérêt par de nombreux chercheurs à cause de sa bonne réponse spectrale.

L'équipe d'Andreu, de Franco et de Garin **[18,19]** a synthétisé deux séries de composés γ-méthylènepyranes basés sur le modèle D–π–A et a introduit des groupes thiényles et dérivés du thiophène dans l'espaceur π-conjugué tout en modifiant les substituants du pyrane sur ses positions 2 et 6. Ces modifications structurales ont donné la possibilité d'atteindre un rendement de conversion de la lumiére de 5,80 %.

Grace à l'efficacité de la pyrimidine et le thiophène, nous avons entrepris d'utiliser ces deux motifs séparés par une liaison (N=N).

Cet espaceur π est lié au ferrocene comme donneur et le cyanoacrylique comme attracteur d'electrons. La structure de la molécule nommée **1P** est donnée dans la **Figure III.5**.

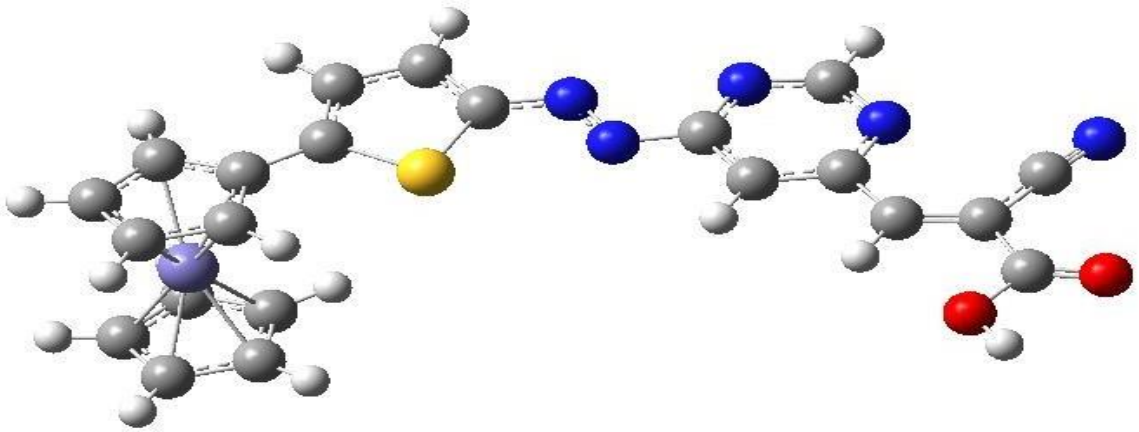


Figure III.5. Structure étudiée du colorant dérivé de la pyrimidine.
(**1P**)

III.3. Méthodes de calculs :

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09 **[20].** Les géométries des colorants ont été schématisées avec le logiciel Gaussview **[21].** Les structures à l'état Fondamental ont été optimisées dans la phase gazeuse en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP **[22-24]** et les bases LANL2DZ **[25]** pour le fer et la cc-pVDZ **[26]** pour les autres atomes.

Les calculs de fréquence ont été effectués sur les géométries optimisées pour vérifier leur nature. L'absence de valeurs imaginaires dans les calculs des nombres d'onde indique une optimisation de géométrie correspondant à un minimum.

La méthode TD-DFT a été utilisée pour les calculs des états excités en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP **[27]** qui tient compte de la correction à longue portée. Et les bases LANL2DZ pour les métaux et la cc-pVDZ pour les autres atomes. Afin d'obtenir la longueur d'onde maximale λ_{max}, les forces d'oscillateur et les énergies d'excitation. Le choix de la fonctionnelle et des bases s'est fait en s'appuyant sur des travaux similaires antérieurs **[28,29].**

III.4. Résultats et discussions :

III.4.1. Alignement des niveaux énergétiques :

Les géométries des colorants étudiés dans ce chapitre à l'état fondamental sont présentées sur les figures suivantes (**Figure. III.3, Figure III.4, Figure III.5**). Les structures ont été optimisées par la fonctionnelle B3LYP et l'ensemble des bases (LANL2DZ/cc-pVDZ) dans la phase gazeuse. Les énergies E_{HOMO}, E_{LUMO} et E_{gap} (E_{LUMO} - E_{HOMO}) de ces colorants sont reportées sur le **Tableau III.1**.

Tableau III.1. E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV), E_{gap} (eV) des colorant 1N, Q1, Q2 et 1P.

Dye	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{gap}
1N	**-5.505**	**-2.832**	**2.673**
Q1	**-5.712**	**-2.882**	**2.829**
Q2	**-5.765**	**-2.989**	**2.775**
1P	**-5.945**	**-3.325**	**2.619**

Les résultats obtenus et listés dans le **Tableau III.1** montrent que les niveaux d'énergie LUMO des colorants considérés sont au-dessus de la bande de conduction TiO_2 (4,00 eV dans le vide) **[30]**, ce qui signifie que toutes les molécules à l'état excité ont des niveaux d'énergie appropriés pour l'injection d'électrons dans la bande de conduction du TiO_2. Tandis que les niveaux d'énergie HOMO des chromophores sont en dessous du potentiel redox de l'électrolyte I^- / I_3^- (4,8 eV dans le vide) **[31]**, par conséquent, ces colorants qui perdent des électrons peuvent les récupérer très rapidement de l'électrolyte. Si on prend ces deux critères en considération, On peut dire que ces colorants peuvent être de bons sensibilisateurs DSSC.

Un autre critère doit être étudié avant de juger ces colorants, il s'agit de l'absorption de la lumière du visible jusqu'au proche infrarouge (400 nm < λ < 920 nm). Pour cela, nous avons effectué une étude des états excités.

III.4.2. Spectre UV-vis des colorants :

Les calculs des états excités TD-DFT ont été effectués dans le vide (gaz) en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et les bases LANL2DZ pour le fer et la cc-pVDZ pour les autres atomes**.** Les longueurs d'onde maximales calculées (λ_{max}), les spectres UV-Vis des colorants en phase gazeuse et les forces d'oscillateur f sont présentés dans la **Figure III.6** et le **Tableau III.2**

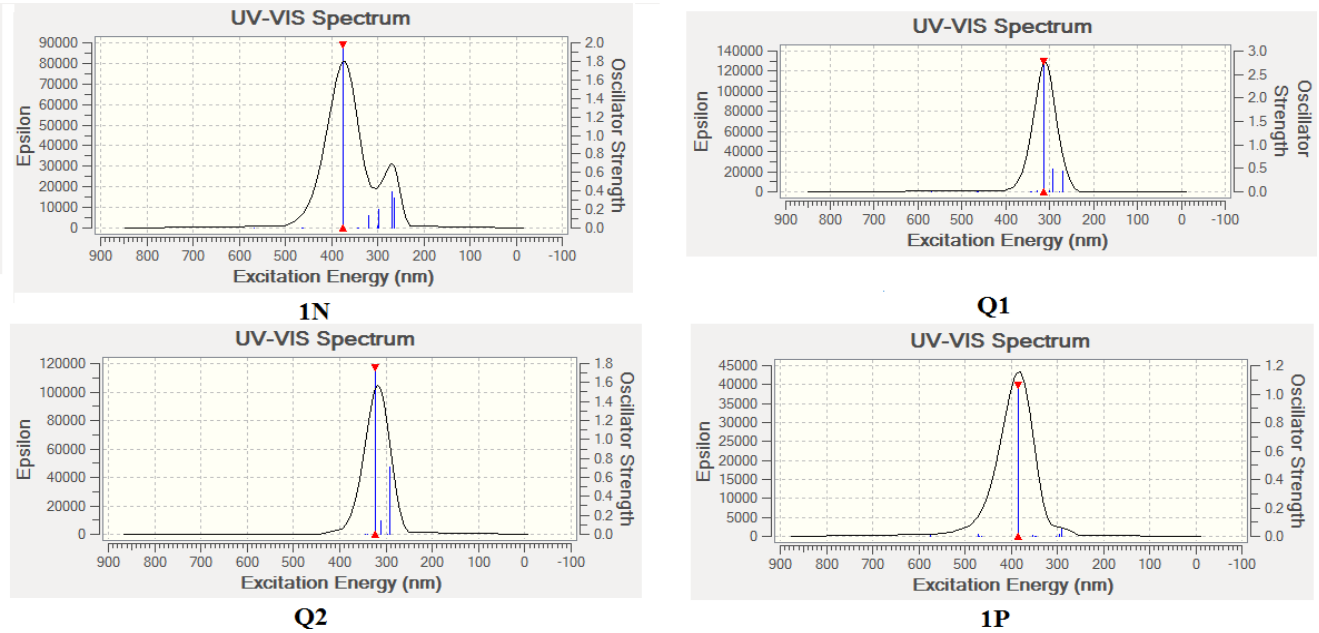


Figure III.6. Spectres UV-vis des colorants étudiés dans cette partie.

La **Figure III.6** représente les différents spectres d'absorption simulés pour les chromophores 1N, Q1, Q2 et 1P, les calculs TD-DFT sur ces composés dans leurs géométries optimisées, permettent l'indexation des bandes du spectre d'absorption.

En effet, les longueurs d'onde maximales λ_{max} calculées valent 373.54, 312.94, 322.15 et 383.21 nm pour les complexes 1N, Q1, Q2 et 1P respectivement. (Voir **Tableau III.2**).

Tableau III.2. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm), l'énergie d'excitation E_g (eV) et la force d'oscillateur **f** des colorants 1N, Q1,Q2 et 1P.

Dye	λ_{max}	E_g	f
1N	**373.54**	**3.319**	**1.980**
Q1	**312.94**	**3.961**	**2.782**
Q2	**322.15**	**3.848**	**1.751**
1P	**383.21**	**3.235**	**1.065**

On note des forces d'oscillateur élevées pour les quatre colorants (1.065– 2.782). Particulièrement le Q1 qui donne la valeur de force d'oscillateur la plus élevée.

Si on prend les molécules Q1 et Q2, se sont des chromophores qui ont la même structure à l'exception de la liaison qui sépare les deux motifs de quinoléines. Pour le Q1 on a une liaison (C=C) et pour le Q2 on a une liaison (N=N).

Si on compare ces deux colorants on a une meilleure longueur d'onde maximale avec le Q2 cela est probablement dû à la double liaison N=N qui favorise le transfert de charge intramoléculaire. Par contre concernant la force d'oscillateur **f** significative, elle est obtenue avec le colorant Q1 qui contient une double liaison C=C.

Tous les colorants ont montré une absorption moyenne de (312.94–383.21 nm). L'absorbance dans cette région n'est pas suffisante puisqu'elle est inférieure à 400nm, sachant que pour une bonne efficacité d'un colorant dans les DSSC, il faut que l'absorption de la lumière soit incluse dans cet intervalle c'est à dire du visible jusqu'au proche infrarouge ($400\ nm<\lambda< 920\ nm$).

Parmi les quatre colorants, celui qui nous donne la longueur d'onde maximale la plus proche de 400 nm est le chromophore 1P de type (D-thiophène-N=N-pyrimidine-A) avec un λ_{max}=383.21nm ainsi qu'une énergie d'excitation E_g plus basse que les autres molécules étudiées.

Nous avons donc décidé de terminer notre étude avec ce type de molécule mais en apportant une légère modification sur la structure afin d'améliorer l'absorbance de la lumière.

L'ensemble des études menées par le groupe Hara et al. ont permis de déterminer que l'utilisation des motifs thiophènes pour constituer l'espaceur π-conjugué était préférable à une simple chaîne carbonée insaturée du point de vue de la stabilité du colorant et de la réponse spectrale**.[32]**

Plus tard, d'autres travaux réalisés par Hara, Wang et al. **[33,34]** sur l'effet que pouvait apporter l'élongation de la chaîne π-conjuguée d'un chromophore en ajoutant une double liaison C=C, soit entre les thiophènes, soit avant mais associée à un groupement électro-attracteur cyano. Cette étude a permis d'améliorer les rendements de conversion des colorants considérés.

Suite à ces travaux, nous avons décidé de continuer notre étude avec le chromophore 1P mais en ajoutant une double liaison C=C avant le thiophène dans la structure (D-thiophène-N=N-pyrimidine-A).

III.1. Conclusion:

Dans cette partie nous avons fait l'étude théorique de quatre chromophores de type Push-pull. Nous avons fait le choix de ces colorants en se basant sur des travaux antérieurs de la littérature. Toutes les molécules étudiées dans ce chapitre n'ont pas montré une bonne réponse spectrale, elles ont toutes donné des longueurs d'ondes maximales inférieures à 400nm. On ne peut donc pas considérer ces colorants comme de bons photosensibilisateurs pour la DSSC puisqu'ils ne respectent pas l'un des critères, qui est le plus important dans le domaine photovoltaïque et qui est l'absorption de la lumière dans domaine du visible.

En tenant compte des travaux réalisés par Hara et al. Nous avons décidé de développer la structure du chromophore qui nous a donné la valeur de λmax la plus élevée (1P), en ajoutant une double liaison C=C avant le thiophène dans la structure (D-thiophène-N=N-pyrimidine-A). Ce chromophore fera l'objet du chapitre suivant.

Références :

[1] T. Michinobu, F. Diederich, The [2+2] cycloaddition-retroelectrocyclization (ca-re) click reaction: facile access to molecular and polymeric push-pull chromophores, Angew. Chem. Int. Ed. 57 (2018) 2 – 28.

[2] A.H. Dar, V. Gowri, A. Gopal, A. Muthukrishnan, A. Bajaj, S. Sartaliya, A. Selim, Md. E. Ali, G. Jayamurugan, Designing of push-pull chromophores with tunable electronic and luminescent properties using urea as electron donor, J. Org. Chem. 84, 14 (2019) 8941–8947.

[3] H. Bozec ,V. Guerchais, Molecular organometallic materials for optics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 28 (2010) 171–225.

[4] Y. Zhang, J. Song, J. Qu, P.-C. Qian, W.-Y. Wong, Recent progress of electronic materials based on 2,1,3-benzothiadiazole and its derivatives: synthesis and their application in organic light-emitting diodes, Sci China Chem. 64 (2021) 341–357.

[5] A. Baranowska , A. Rizzo, S. Coriani, Optically induced circular and axial birefringences in achiral fluids: an ab initio study of the optical faraday effect, Mol. Phys. (2011) 2173-2192.

[6] P. Jiang, F. Li, Y. Xu, Q. Liu, J. Wang, H. Ding, R. Yu, Q. Wang, Aromaticity-dependent regioselectivity in pd(ii)-catalyzed c−h direct arylation of aryl ureas, Org. Lett. 17 (2015) 5918.

[7] K. Sun, S. Liu, C. Pigot, D. Brunel, B. Graff, M. Nechab, D. Gigmes, F. Morlet-Savary, Y. Zhang, P. Xiao, F. Dumur, J. Lalevée, Novel push–pull dyes derived from 1h-cyclopenta[b]naphthalene-1,3(2h)-dione as versatile photoinitiators for photopolymerization and their related applications: 3d printing and fabrication of photocomposites, Catalysts. 10 (2020) 1196.

[8] C. Pigot, G. Noirbent, T.-T. Bui, S. Péralta, D. Gigmes, M. Nechab, F. Dumur, Push-pull chromophores based on the naphthalene scaffold: potential candidates for optoelectronic applications, Materials. 12 (2019) 1342.

[9] S. Eswaran, A. V. Adhikari, N.S. Shetty, Synthesis and antimicrobial activities of novel quinoline derivatives carrying 1,2,4-triazole moiety. Eur. J. Med. Chem. 44 (2009) 4637-4647.

[10] R. S. Keri, S. A. Patil , Quinoline: a promising antitubercular target. biomed. Pharmacother, Biomed. Pharmacother. 68 (2014) 1161-1175.

[11] Z. I. M. Allaoui, E. le Gall, A. Fihey, R. Plaza-Pedroche, C. Katan, F. Robin-le Guen, J. Rodriguez-Lopez, S. Achelle, Push-pull (iso)quinoline chromophores:

synthesis, photophysical properties, and use for white light emission, Chem. Eur. J. (2020) 817.

[12] M. Mao, J.-B Wang, X.-Li. Liu, G.-H. Wu, X.-Q. Fang, Q.-H. Song, Insight into the effects of modifying chromophores on the performance of quinoline-based dye-sensitized solar cells, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 190 (2018) 23-32.

[13] S. Achelle, J. Rodriguez-Lopez, F. R. Guen, Photoluminescence properties of aryl-, arylvinyl-, and arylethynylpyrimidine derivatives , ChemistrySelect. 3 (2018) 1852–1886.

[14] S. Achelle, S. Kahlal, A. Barsella, J.-Y. Saillard, X. Che, J. Vallet, F. Bures, B. Caro, F. Robin-Le Guen, Improvement of the quadratic non-linear optical properties of pyrimidine chromophores by n-methylation and tungsten pentacarbonyl complexation Dyes Pigm. 113 (2015) 562–570.

[15] R. J. Durand, S. Achelle, S. Gauthier, N. Cabon, M. Ducamp, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, A. Barsella, F. Robin-Le Guen, Incorporation of a ferrocene unit in the π-conjugated structure of donor-linker-acceptor (D-π-A) chromophores for nonlinear optics (NLO), Dyes Pigm. 155 (2018) 68-74.

[16] E. V. Verbitskiy, A. S. Steparuk, E. F. Zhilina, V. V. Emets, V. A. Grinberg, E. V. Krivogina, S. A. Kozyukhin, E. V. Belova, P. I. Lazarenko, G. L. Rusinov, A. R. Tameev, J. M. Nunzi, V. N. Charushin, Pyrimidine-based push–pull systems with a new anchoring amide group for dye-sensitized solar cells, Electron. Mater. 2 (2021) 142–153.

[17] S. Achelle, J. Rodriguez-Lopez, F. Bures, F. Robin-le Guen, Tuning the Photophysical Properties of Push Pull Azaheterocyclic Chromophores by Protonation: A Brief Overview of a FrenchSpanishCzech Project, Chem. Rec. 19 (2019) 1–13.

[18] S. Franco, J. Garín, N. Martínez de Baroja, R. Pérez-Tejada, J. Orduna, Y. Yu , M. LiraCantu, New D-π-A-conjugated organic sensitizers based on 4h-pyran-4-ylidene donors for highly efficient dye-sensitized solar cells, Org. Lett. 14 (2012) 752–755.

[19] J. M. Andres-Castan, S. Franco, B. Villacampa, J. Orduna , R. Pérez-Tejada, New efficient tert-butyldiphenyl-4H-pyranylidene sensitizers for DSSCs, RSC Adv. 5 (2015) 106706–106709.

[20] 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

[21] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, Gauss View version 5. Semichem Inc., Shawnee Mission, (2009).

[22] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, Physi. Rev. B. 37 (1988) 785-789.

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

[24] J. Tirado-Rives, W. L. Jorgensen, Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules, J. Chem. Theory Comput. 4 (2008) 297-306.

[25] S. Chiodo, N. Russo, E. Sicilia, LANL2DZ basis sets recontracted in the framework of density functional theory, J. of Chem. Phys. 125 (2006) 104107.

[26] T. H. Dunning Jr, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, J. Chem. Phys. 90 (1989) 1007-23.

[27] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), Chem. Phys. Lett. 393 (2004) 51–57.

[28] F. Backler , G. J. Wilson, F. Wang, Rational use of ligand to shift the UV-Vis spectrum of Ru-complex sensitizer dyes for DSSC applications, Radiat. Phys. Chem. 161 (2019) 66-71.

[29] V. V. Divya, C. H. Suresh, Tuning the donating strength of dye sensitizers using molecular electrostatic potential analysis, New J. Chem. 45 (2021) 2496-2507.

[30] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, Nature. 414 (2001) 338-344.

[31] G. Zhang, Y. Bai, R. Li, D. Shi, S. Wenger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, Employ a bisthienothiophene linker to construct an organic chromophore for efficient and stable dye-sensitized solar cells, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 92–95.

[32] K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, Design of new coumarin dyes having thiophene moieties for highly efficient organic-dye-sensitized solar cells, New J. Chem. 27 (2003) 783–785.

[33] Z.-S. Wang, Y. Cui, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, K. Hara, Thiophene-functionalized coumarin dye for efficient dye-sensitized solar cells: electron lifetime improved by coadsorption of deoxycholic acid, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 7224.

[34] Z.-S. Wang, Y. Cui, K. Hara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, A high-light-harvesting-efficiency coumarin dye for stable dye-sensitized solar cells, Adv. Mater. 19 (2007) 1138.

Chapitre IV

Etude de chromophores de type D-thiophène-N=N-pyrimidine-A

Chapitre IV : Etude de chromophores de type D-thiophène-N=N-pyrimidine-A

IV.1 Introduction :

Une percée dans le domaine photovoltaïque a été effectuée avec des chromophores organiques de type donneur-espaceur-π-accepteur (D-π-A), possédant un espaceur à structure π-délocalisée étendue. Cette architecture, qui a fait l'objet de plusieurs articles de revue ces dernières années, exalte l'absorption dans le domaine du visible et assure une excellente séparation de charges dans l'état excité, favorisant ainsi l'injection d'électrons vers le semi-conducteur.

C'est pour cela, que notre but dans cette partie du travail était de nous focaliser sur la conception de deux séries de chromophores afin d'ajuster la réponse dans la région de 400 à 800 nm (visible) et d'améliorer la puissance de l'efficacité de conversion. Le défi de l'équilibre entre ces deux derniers facteurs est relativement difficile à surmonter. Néanmoins, cela peut être réalisé en favorisant le transfert de charge à l'intérieur du système en considérant des groupes donneurs riches en électrons, des groupes attracteurs déficients en électrons et des ponts conjugués qui facilitent au maximum le transfert de charge. Dans ce but, nous avons considéré divers métallocènes comme groupements donneurs **[1,2]** et le groupe cyanoacrylique comme attracteur **[3]**. Alors que le pont conjugué π a été obtenu en combinant deux fragments aromatiques via une double liaison N=N **[4,5]**.

Après plusieurs tests, déjà mentionnés dans le chapitre III, nous avons sélectionné le thiophène et la pyrimidine comme fragments. Nous nous sommes assurés que la synthèse du chromophore résultant (thiophène-N=N-pyrimidine) était bien réalisable expérimentalement, en effet des travaux antérieurs ont bien démontré cette synthèse comme étant faisable **[6]** et l'absorption comme se produisant dans la région visible **[7]**.

La présente étude porte sur deux séries de molécules ; la première (**Figure. 1a**) consiste en des métallocènes (D) liés au thiophène-N=N-pyrimidine (motif π) lui-même lié à un groupement cyanoacrylique (A), ce dernier agissant à la fois comme un point d'ancrage sur l'électrode TiO_2 et en tant que groupement attracteur. Dans la deuxième série, un espaceur Cyanovinyl supplémentaire a été ajouté entre la

pyrimidine et le groupe attracteur (**Figure. 1b**) pour étendre la conjugaison des électrons π.

L'utilisation de groupes métallocènes comme donneurs d'électrons puissants devrait contribuer efficacement à améliorer les réponses, en particulier le ferrocène qui est relativement peu coûteux pour une production à grande échelle et respectueux de l'environnement **[8,9,10].** Alors que les colorants à base de Ru qui sont considérés comme des sensibilisants prometteurs **[11]**, sont malheureusement également connus pour leur coût élevé. Les métallocènes légers impliquant des métaux cobalt ou nickel ont également été considérés dans ce travail pour un but de comparaison.

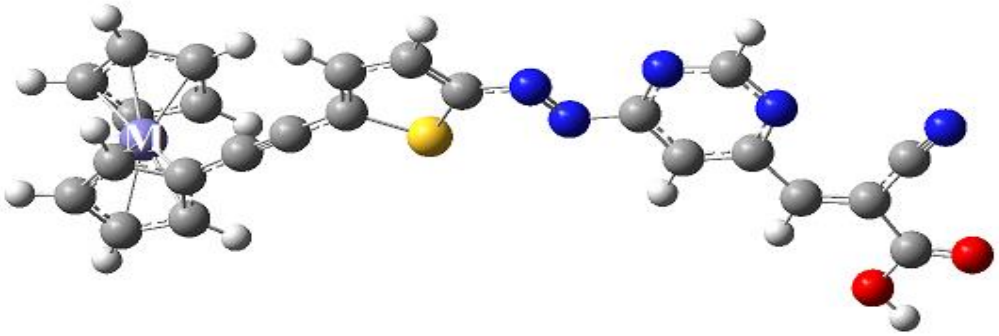


Figure. 1a: M= Fe : Dye 1, M = Ru : Dye 2, M = Co : Dye 3, M= Ni : Dye 4

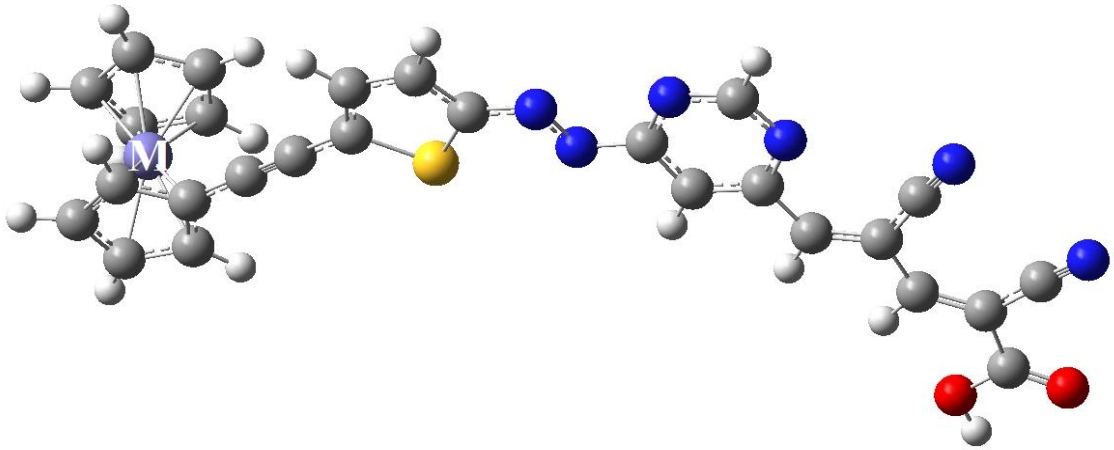


Figure. 1b: M = Fe : Dye 5, M= Ru : Dye 6, M= Co : Dye 7, M = Ni : Dye 8

Figure.IV.1. Structures des colorants considérés dans cette partie

Dans le but d'évaluer les propriétés électroniques et optiques ainsi que l'efficacité en DSSC des molécules considérées, les méthodes DFT et TD-DFT ont été utilisées pour calculer les propriétés photovoltaïques des colorants, telles que les longueurs d'onde d'absorption maximales λmax, l'injection d'électrons, l'efficacité de récolte de la lumière (LHE) et la tension de circuit ouvert (V_{oc}).

La nature des états excités de l'interface semi-conducteur/colorant contrôle le taux d'injection d'électrons du colorant vers le semi-conducteur. À cet égard, nous avons considéré l'effet de l'adsorption des colorants sur TiO_2 par les propriétés électroniques et optiques des systèmes étudiés. Pour cela, nous avons placé des clusters de TiO_2 dont les structures sont celles publiées par Z-w Qu et G-J Kroes**[12]** à côté de l'oxygène du groupement carboxylique de nos colorants (à une distance Ti-O allant de 1,2 à 2,0 Å) en augmentant la taille du cluster semi-conducteur $(TiO_2)_n$de n = 1 à n = 4 (**Figure.IV.2**).

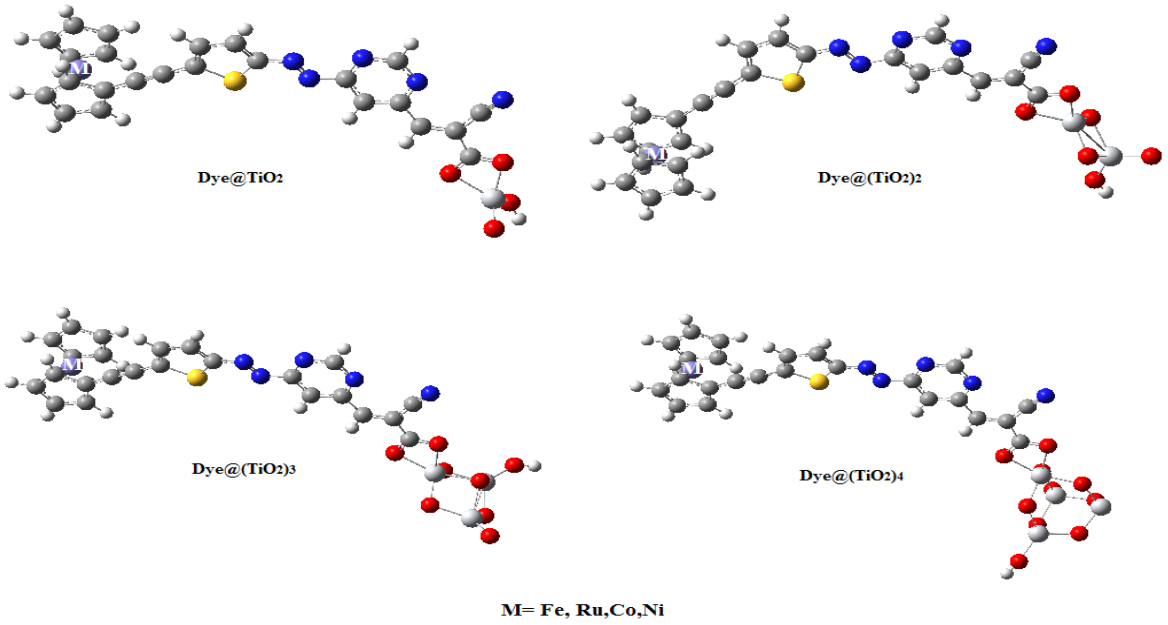


Figure. 2a

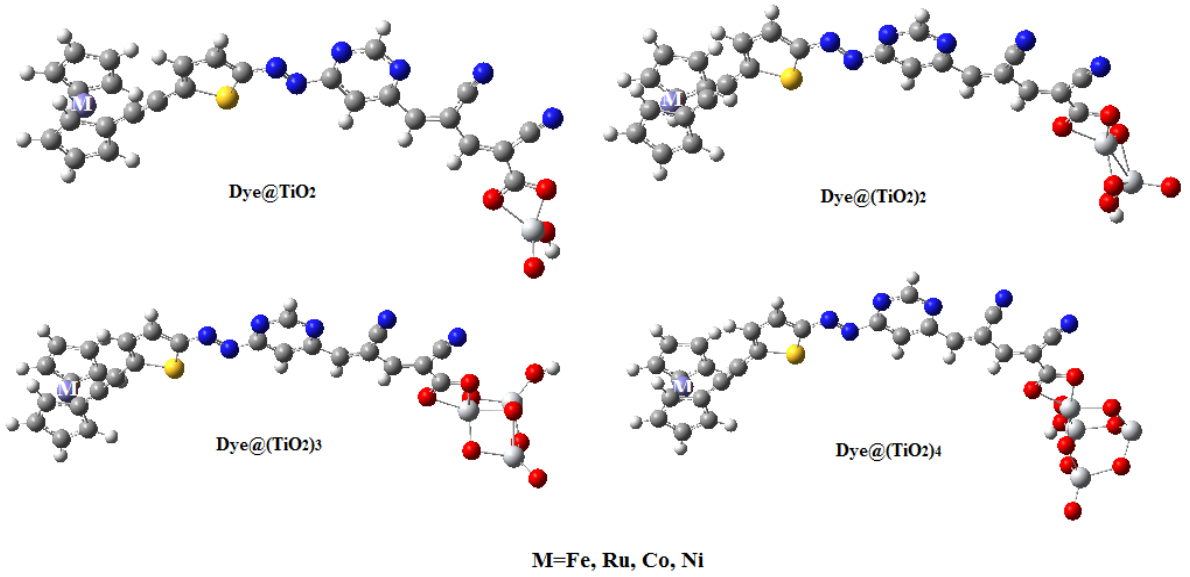


Figure. 2b

Figure. IV.2. Structures des chromophores liés au $(TiO_2)_n$ n=1,2,3,4.

La dernière partie de ce travail a été consacrée au choix du solvant spécifique et à l'effet de la solvatation sur les propriétés des chromophores considérés.

IV.2 Méthodologie :

a. Détails de calculs :

Tous les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09. Les géométries des colorants ont été schématisées avec le logiciel Gaussview**.** Les structures à l'état fondamental ont été optimisées dans la phase gazeuse en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP combinée aux bases LANL2DZ pour les métaux et cc-pVDZ pour les autres atomes.

Des calculs de fréquences ont été effectués sur les géométries optimisées pour vérifier leur nature. L'absence de valeurs imaginaires dans les calculs des nombres d'onde indique une optimisation de géométrie réussie.

La méthode TD-DFT a été utilisée pour les calculs des états excités en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP qui tient en compte la correction à longue portée avec les

bases LANL2DZ / la cc-pVDZ afin d'obtenir la longueur d'onde maximale λ_{max}, les forces d'oscillateurs et les énergies d'excitation. L'effet de solvant a été pris en compte en utilisant le modèle de solvatation implicite (IEFPCM) **[13,14]**.

Les systèmes colorant@$(TiO_2)_n$ ont été optimisés en phase gazeuse en utilisant le niveau de théorie B3LYP et les bases LANL2DZ / cc-pVDZ. Ils ont aussi été optimisés en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et les bases cc-pVDZ et LANL2DZ pour les atomes métalliques pour calculer les spectres UV / vis des systèmes colorant@$(TiO_2)_n$ avec n=1,2,3,4.

b. Méthodes de calculs :

L'efficacité globale du DSSC peut être calculée à partir de l'intégrale de la densité du photo-courant de court-circuit (J_{SC}), du potentiel de circuit ouvert (V_{OC}), du facteur de remplissage **(FF**) et de l'intensité de la lumière (I_S), exprimée par :

$$\boldsymbol{n = \frac{V_{OC} J_{sc}\ FF}{Is} \times 100} \qquad \textbf{(IV. 1)}$$

Le J_{SC} dans les DSSC est déterminé par l'équation suivante:

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

Où LHE (λ) est l'efficacité de collecte de la lumière, Φ_{inject} est l'efficacité d'injection d'électrons et $\eta_{collect}$ est l'efficacité de collecte de charges. Pour les mêmes DSSC avec uniquement des colorants différents, il est raisonnable de supposer que le $\eta_{collect}$ est une constante. En conséquence, l'amélioration de J_{SC} devrait se concentrer sur l'amélioration de la LHE et Φ_{inject}

Il existe une autre façon d'améliorer J_{SC} qui consiste à améliorer Φ_{inject}**.** Ce dernier est directement lié à l'énergie libre d'injection d'électrons **(**ΔG_{inj}**).** Ce qui veut dire qu'en général un grand ΔG_{inj} conduit à un grand Φ_{inject}**.[15]**

L'efficacité de récolte de la lumière (Light Harvesting Efficiency LHE) du colorant est exprimée par la formule suivante : **[16]**

$$\boldsymbol{LHE=1-10^{-f}} \quad \textbf{(IV. 3)}$$

Où **f** est la force de l'oscillateur qui correspond à la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})

L'énergie libre d'injection d'électrons (ΔG_{inj}) est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$\Delta \mathbf{G_{inj}}=\boldsymbol{E_{ox}^{dye*}}-\boldsymbol{E_{CB}^{Tio2}} \quad \textbf{(IV.4)}$$

Où E_{ox}^{dye*}et E_{CB}^{Tio2}sont respectivement le potentiel d'oxydation à l'état excité du colorant et le potentiel de réduction de l'état fondamental du semi-conducteur (TiO_2). L'énergie E_{CB}^{Tio2} a été donnée dans la littérature comme(E_{CB}^{Tio2}= 4ev). **[17]**

E_{ox}^{dye*}Est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\boldsymbol{E_{ox}^{dye*}=E_{ox}^{dye}-E_V} \quad \textbf{(IV. 5)}$$

Où E_{ox}^{dye}est le potentiel d''oxydation à l'état fondamental du colorant qui est égal au négatif de l'énergie E_{HOMO} ($E_{ox}^{dye}=-E_{HOMO}$)**[18]** et E_V l'énergie de la transition électronique verticale qui correspond à λ_{max} dans le domaine du visible. **[19]** En utilisant ce schéma nous avons calculé le ΔG_{inj}.

La tension de circuit ouvert (Voc) n'est obtenue que par expérience, la relation entre ces quantités et la structure électronique du colorant est encore inconnue. La relation analytique entre V_{OC} et E_{LUMO} peut exister. Selon le mécanisme sensibilisé (électron injecté depuis les colorants excités vers la bande de conduction du semi-conducteur), il existe une relation énergétique exprimée par l'équation suivante: **[20]**

$$\boldsymbol{eV_{OC}=E_{LUMO}-E_{CB}} \quad \textbf{(IV.6)}$$

Où $\mathbf{E_{CB}}$ est l'énergie du bord de la bande de conduction du semi-conducteur.

IV.3 Résultats et discussions :

IV.3.1 Propriétés photovoltaïques :

a. Alignement des niveaux d'énergies :

Les géométries des huit colorants à l'état fondamental (**Figure.IV.1**) ont été optimisées par la fonctionnelle B3LYP et les bases LANL2DZ pour les métaux et la cc-pVDZ pour les autres atomes dans la phase gazeuse.

Les énergies E_{HOMO}, E_{LUMO} et E_{gap} (E_{LUMO} - E_{HOMO}) de ces colorants sont reportées dans le **Tableau IV.1**.

En effet, les énergies HOMO, LUMO et E_{gap} des photosensibilisateurs jouent un rôle important dans la fourniture de la force motrice thermodynamique nécessaire à l'injection des électrons.

Tableau IV.1. E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV), E_{gap}(eV) des colorants de 1 à 8.

Dye	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{gap}
1	**-5.897**	**-3.412**	**2.485**
2	**-5.857**	**-3.396**	**2.461**
3	**-4.932**	**-3.273**	**1.659**
4	**-5.236**	**-3.389**	**1.847**
5	**-5.957**	**-3.674**	**2.283**
6	**-5.919**	**-3.661**	**2.258**
7	**-4.995**	**-3.555**	**1.440**
8	**-5.294**	**-3.615**	**1.679**
IC-2[23]	**-5.710**	**-2.600**	**3.110**

Afin de bien voir l'alignement des énergies, nous avons schématisé un diagramme de niveau d'énergie des HOMO et LUMO des colorants, E_{CB} de TiO_2 et énergie potentielle redox de l'électrolyte. Tous ces paramètres sont présentés dans la (**Figure IV. 3**).

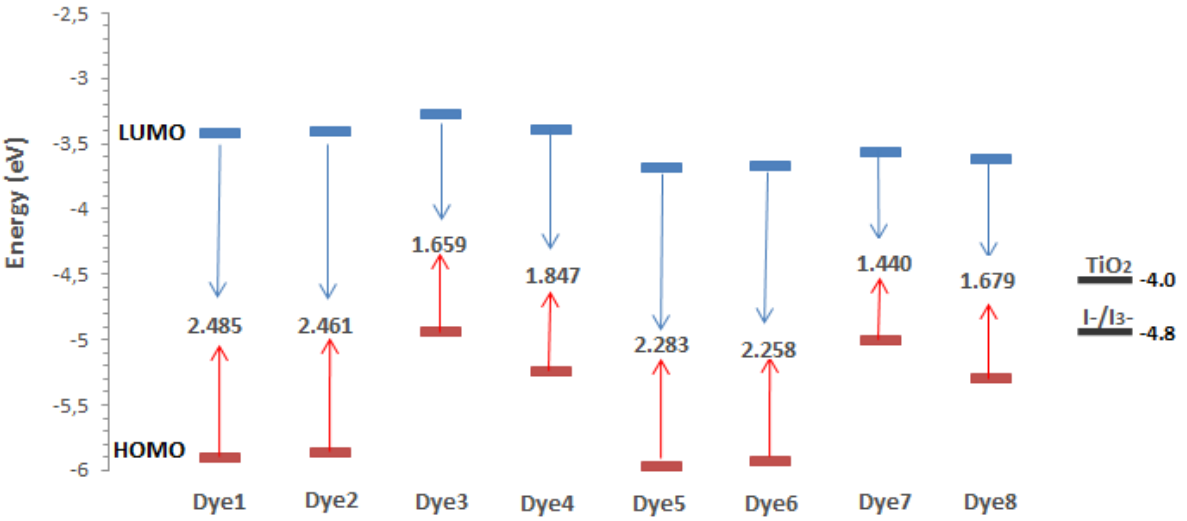


Figure IV.3. Diagramme énergétique schématique des chromophores de 1 à 8, TiO_2 et électrolyte (I^-/I_3^-), E_{HOMO} et E_{LUMO} des colorants.

Les résultats obtenus dans le **Tableau IV.1** et la **Figure IV .3** montrent que les niveaux d'énergie LUMO des huit colorants sont au-dessus de la bande de conduction TiO_2 (4,00 eV dans le vide) **[21]**, ce qui signifie que les molécules à l'état excité ont des niveaux d'énergie appropriés pour l'injection d'électrons dans la bande de conduction du TiO_2. Les niveaux d'énergie HOMO des colorants sont en dessous du potentiel redox de l'électrolyte I^- / I_3^- (4,8 eV dans le vide) **[22]**, par conséquent, ces chromophores qui perdent des électrons pourraient être rapidement restaurés en obtenant ces derniers de l'électrolyte.

En tenant compte ces deux critères cités on peut considérer que ces colorants sont de bons sensibilisateurs DSSC.

En fait, dans une étude récente rapportée par M. R. Janjua et *al.***[23]** sur une série de colorants organiques métalliques libres de type Donor-π-Acceptor qui comporte des parties analogues comme celles étudiées dans l'étude présente, les énergies HOMO, LUMO et E_{gap} trouvées sont bonnes mais sont légèrement inférieures à celles actuellement obtenus et répertoriés dans le **Tableau IV.1**. Cela peut s'expliquer par la présence de métallocènes comme groupements donneurs sur nos chromophores.

Particulièrement le ferrocène qui est considéré comme un bon donneur selon la revue rapportée par F. Bures **[24]**

b. Spectre UV-vis des colorants :

Le calcul des états excités TD-DFT a été effectué dans le vide en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et les bases LANL2DZ pour les métaux et la cc-pVDZ pour les autres atomes**.**

Les longueurs d'onde maximales calculées (λ_{max}), les spectres UV-Vis des colorants en phase gazeuse et les forces d'oscillateur f sont présentés dans le **Tableau IV. 2**. Tous les chromophores ont montré une absorption dans la région du visible (403–501 nm). L'absorbance dans cette région est requise pour une bonne efficacité des colorants. La force d'oscillateur est également élevée (0,373–1.494).

Tableau IV.2. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm) , l'energie d'excitation E_g (ev) , la force d'oscillateur **f** et l'efficacité de récolte de la lumiére LHE des colorants 1-8.

Dye	λ_{max}	E_g	f	LHE
1	**403.18**	**3.075**	**1.323**	**0.952**
2	**413.96**	**2.995**	**1.275**	**0.946**
3	**490.89**	**2.525**	**0.373**	**0.576**
4	**457.26**	**2.711**	**1.126**	**0.925**
5	**407.72**	**3.040**	**1.494**	**0.967**
6	**418.24**	**2.964**	**1.446**	**0.964**
7	**501.69**	**2.471**	**0.678**	**0.790**
8	**463.89**	**2.672**	**1.138**	**0.927**

Un autre facteur important lié à l'efficacité des DSSC est la performance des colorants dans la réponse à la lumière incidente. Les valeurs d'efficacité de la récolte de lumière **(LHE)** doivent être aussi élevées que possible pour maximiser la réponse du photo-courant. Le LHE est lié à la force d'oscillateur **f ;** plus cette dernière est élevée plus le LHE est grand et plus le rendement photovoltaïque est meilleur. Nous avons calculé Le LHE en utilisant la formule **(IV.3)** citée précédemment. Les valeurs de LHE sont données dans le **Tableau IV. 2**. Elles sont élevées puisqu'elles sont comprises dans l'intervalle (**0,576–0,967**).

Les valeurs obtenues sont en accord avec celles rapportées dans des travaux antérieurs dans ce domaine ; nous pouvons citer à titre d'exemple l'étude DFT réalisée par Y. Li et *al.***[25]** sur une série de molécules de type D-π-A en introduisant différents groupes donneurs et π-espaceurs, ou encore l'étude faite par A. Tripathi et *al.*qui visait à développer de nouveaux colorants efficaces dans DSSC. **[26]**

Dans ce travail, nous remarquons que les composés notés Dye 1 et Dye 5, qui impliquent un groupe donneur d'électrons ferrocène, donnent une force d'oscillateur plus élevée générant des valeurs LHE plus élevées par rapport aux autres colorants appartenant à la même série, tandis que les λ_{max} correspondants sont calculés à des longueurs d'onde inférieures.

Le fait d'étendre le système conjugué π dans les colorants 5-8 par rapport aux colorants 1-4 contribue à améliorer la force de l'oscillateur et par conséquent le LHE. En même temps de légers décalages vers le rouge des longueurs d'onde sont obtenus.

De plus, à partir des résultats rapportés dans le **Tableau IV 2**, on peut noter que les colorants contenant deux groupes cyanovinyle (triple liaison carbone azote et double liaison C=C) dans les composés (Dye5-Dye8) présentent une force d'oscillateur et donc des valeurs LHE correspondant à des absorptions maximales λ_{max} supérieures à celles calculées pour leurs analogues contenant un seul groupe cyanovinyle dans les composés (Dye1-Dye4). Cela signifie que les colorants qui ont des espaceurs π plus longs comprenant des hétéroatomes génèrent une plus grande force d'oscillateur, des valeurs plus élevées de LHE et ont une capacité de collecte de lumière plus efficace que les autres colorants. Par conséquent, le colorant (Dye 5) dans lequel le groupe donneur d'électrons consiste en un ferrocène et qui contient deux groupes cyanovinyle produit la valeur de LHE la plus élevée. Nous en avons déduit que le groupe ferrocène est le sensibilisant le plus efficace pour les applications DSSC par rapport aux autres colorants considérés dans ce travail.

c. L'énergie libre d'injection d'électrons ΔG_{inj} :

L'énergie libre d'injection d'électrons a été calculée en utilisant les équations (**IV.4, IV. 5**) citées précédemment. Les valeurs calculées de ΔG_{inj} ainsi que les E_{ox}^{dye} et E_{ox}^{dye*}sont données dans le **Tableau IV. 3.** On constate que les ΔG_{inj} de tous les colorants sont négatifs, ce qui indique que l'état excité du colorant se situe au-dessus du bord de la bande de conduction TiO_2, ceci implique que l'injection d'électrons du colorant au semi-conducteur est spontanée. Les colorants présenteront des J_{SC} élevés en raison des valeurs élevées des LHE et ΔG_{inj} (Φ_{inject}). Les valeurs absolues de ΔG_{inj} des huit colorants sont dans l'ordre suivant: **3 >7> 4> 8> 1>2 >5>6.**

Tableau IV. 3. ΔG_{inj},E_{ox}^{dye*}, E_{ox}^{dye},V_{oc}en (eV) des colorants de 1 à 8.

Dye	ΔG_{inject}	E_{ox}^{dye*}	E_{ox}^{dye}	eV$_{OC}$
1	**-1.178**	**2.821**	**5.897**	**0.587**
2	**-1.138**	**2.861**	**5.857**	**0.603**
3	**-1.593**	**2.406**	**4.932**	**0.726**
4	**-1.474**	**2.525**	**5.236**	**0.610**
5	**-1.083**	**2.916**	**5.957**	**0.325**
6	**-1.045**	**2.954**	**5.919**	**0.338**
7	**-1.476**	**2.523**	**4.995**	**0.444**
8	**-1.378**	**2.621**	**5.294**	**0.384**

Le ΔG_{inj} varie de -1,593 à -1,045 eV pour les 8 chromophores, les forces motrices d'injection d'électrons varient à l'inverse de leurs valeurs absolues **[27,28].** Par conséquent, nous en déduisons que le colorant (Dye6) a la plus petite force motrice pour l'injection d'électrons par rapport aux autres colorants.Tandis que le colorant (Dye3) possède la force motrice d'injection d'électrons la plus élevée de 1,593 eV, cela signifie qu'il peut avoir une efficacité de conversion de la lumière supérieure à celle des autres homologues. Il est suivi du colorant (Dye7) et du colorant (Dye4). De plus, en comparant deux par deux , les valeurs absolues de ΔG_{inj} obtenues pour les colorants de la première série et celles de la seconde (Dye1 avec Dye 5, Dye 2 avec Dye 6 , Dye 3 avec Dye 7 et Dye 4 avec Dye 8), on remarque que les forces motrices

d'injection d'électrons de la première série sont supérieures à celles correspondantes de la deuxième série. Le cobaltocène en tant que groupement donneur d'électrons donne alors la meilleure efficacité de conversion de la lumière Dye3 et Dye 7, tandis que la conversion de la lumière la plus faible est due au ruthénocène. Cependant, nous avons démontré dans la section précédente que la force de l'oscillateur ainsi que les valeurs LHE dues aux colorants Dye3 et Dye7 sont les plus faibles.

d. La tension de circuit ouvert (eVoc) :

La tension de circuit ouvert eV_{oc} a été calculée en utilisant l'équation (**IV.6**) citée au paravant, les valeurs trouvées sont données dans le **Tableau IV. 3**, d'après les résultats on remarque que les eV_{oc} calculés pour tous les colorants varient entre 0.325 et 0.726eV et sont donc supérieurs à 0,2 eV. Sachant que pour une éventuelle injection d'électrons efficace, les valeurs d'eVoc doivent être supérieures à 0,2 eV **[29].** Si on considère l'équation (**6),** nous pouvons constater que plus l'énergie E_{LUMO} est plus élevée, cela générera une tension de circuit ouvert V_{OC} élevée. Les valeurs élevées de LHE, ΔG_{inj} et eV_{OC} indiquent que tous les colorants montrent une efficacité élevée dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants. Ici aussi, On constate que le colorant (Dye3) détient la valeur la plus élevée de eV_{oc}(**0.726)** en plus de son ΔG_{inj} élevé **(1.5937 eV).** Ceci confirme la remarque déjà faite qui consiste à considérer le colorant (Dye3) comme ayant le rendement de conversion lumineuse le plus élevé suivi du colorant (Dye7).

e. Les Propriétés électroniques et optiques des systèmes colorant @ TiO_2 :

Dans le cas général, les propriétés électroniques et optiques des colorants montrent des changements significatifs lorsqu'ils sont adsorbés par le TiO_2. Ce fait est certainement dû aux interactions entre les colorants et le semi-conducteur. Par conséquent, dans un deuxième temps, l'étude s'est concentrée sur différentes propriétés, y compris les spectres d'absorption UV-vis, des 8 colorants lorsqu'ils sont liés au semi-conducteur. Ce dernier est pris en compte en considérant des aggrégats (clusters) de différentes tailles $(TiO_2)_n$ où n=1,2,3,4 (**Figure IV. 2**). Cela a été fait en utilisant la méthode TD

CAM-B3LYP combinée avec l'ensemble de base LANL2DZ pour les métaux et cc-pVDZ pour les autres atomes. Les longueurs d'onde maximales calculées (λ_{max}), les énergies d'excitation E_g et les forces d'oscillateur **f** sont donnés dans le **Tableau IV.4.**

Tableau IV. 4. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm) , Energie d'excitation E_g (ev) , forces d'oscillateur **f** et LHE des systémes Dye @ $(TiO_2)_n$avec n=1,2,3,4.

	Dye	λ_{max}	E_g	f	LHE
TiO_2	1	407.81	3.040	1.326	0.952
	2	418.98	2.959	1.303	0.950
	3	501.68	2.471	0.451	0.646
	4	468.93	2.644	0.792	0.838
	5	415.91	2.981	1.433	0.963
	6	426.60	2.906	1.388	0.959
	7	517.50	2.395	0.402	0.604
	8	484.26	2.560	0.597	0.747
$(TiO_2)_2$	1	412.38	3.006	1.311	0.951
	2	423.24	2.929	1.309	0.950
	3	505.84	2.451	0.391	0.593
	4	471.17	2.631	0.928	0.881
	5	421.62	2.940	1.450	0.964
	6	429.33	2.887	1.395	0.959
	7	525.27	2.360	0.533	0.707
	8	501.56	2.471	0.947	0.887
$(TiO_2)_3$	1	413.68	2.997	1.338	0.954
	2	424.61	2.919	1.320	0.952
	3	524.24	2.951	0.475	0.665
	4	487.11	2.542	0.951	0.888
	5	423.47	2.927	1.459	0.965
	6	431.75	2.871	1.412	0.961
	7	529.79	2.340	0.602	0.750
	8	508.21	2.439	0.991	0.898
$(TiO_2)_4$	1	418.72	2.961	1.340	0.954
	2	430.93	2.877	1.351	0.955
	3	528.30	2.346	0.528	0.703
	4	499.99	2.479	1.140	0.927
	5	427.79	2.898	1.467	0.965
	6	439.18	2.823	1.461	0.965
	7	543.01	2.283	0.635	0.768
	8	509.02	2.453	1.054	0.911

On remarque qu'après liaison au TiO_2, tous les colorants présentent un décalage vers le rouge dans les longueurs d'onde maximales λ_{max}. Ce décalage vers le rouge des spectres d'absorption peut être expliqué par des interactions entre le groupe accepteur d'électrons du colorant (–COOH) et les orbitales 3d de l'atome de Ti, entraînant une diminution des énergies LUMO par rapport aux colorants isolés. Les forces d'oscillation **f** ont été améliorées en raison de l'interaction entre les colorants et le semi-conducteur par rapport aux chromophores libres. Par la suite, de très légères augmentations dans les valeurs de LHE ont également été observées lorsque n varie de 1 à 4, à l'exception de deux cas où pour n=2 une légère diminution est notée pour les colorants (dye1) et (dye3).

D'après les résultats mentionnés dans le **Tableau IV.4,** on constate pour tous les colorants, que plus le nombre (n) de molécules du semi-conducteur **(**$TiO_2)_n$ augmente plus les longueurs d'onde maximales λ_{max} ainsi que leurs forces d'oscillateur augmentent dans la plupart des cas. Les valeurs de LHE obtenues montrent que quel que soit le nombre de TiO_2 (n = 1 à 4), la valeur la plus élevée est obtenue par le colorant (Dye5) suivi de Dye6 puis de Dye1 et Dye2, alors que pour n = 2 – 4, le colorant (Dye3) donne le plus faible LHE qui est toujours juste inférieur à celui du colorant (Dye7). Cette observation correspond à peu près à celle donnée pour les chromophores libres.

On peut conclure que le colorant (Dye5) qui a un ferrocène comme groupe donneur d'électrons a donné la valeur LHE la plus élevée. Le colorant 1 de la première série dans lequel le groupe donneur d'électrons est également un ferrocène est en troisième position après le colorant (Dye6) où le groupe donneur d'électrons est un ruthénocène. Cela nous amène à considérer le ferrocène comme le sensibilisant le plus efficace pour le DSSC par rapport aux autres colorants, c'est parce qu'il contient du fer métallique et si on tient compte de sa disponibilité, de son faible coût, de sa faible toxicité et de son faible effet sur la pollution **[30,31]** par rapport au coût élevé du ruthénocène et la toxicité des autres métaux.

Puisqu'il s'agit du cas qui a fourni les meilleurs LHE, les orbitales HOMO et LUMO du colorant Dye5 @ $(TiO_2)_n$ sont représentées sur la **Figure IV. 4** où l'on observe que quelle que soit la taille de la partie semi-conductrice TiO_2, la HOMO est délocalisée sur le colorant. La majeure partie de la HOMO est délocalisée sur le groupement donneur qui est le métallocéne et une partie du colorant tandis que la LUMO est localisée sur le pont π et le groupe d'ancrage. Ainsi le transfert de charge intramoléculaire se produira du groupe métallocéne au nanoparticules (TiO_2) en passant à travers le pont π et le groupe d'ancrage. Les mêmes observations ont été faites pour tous les colorants.

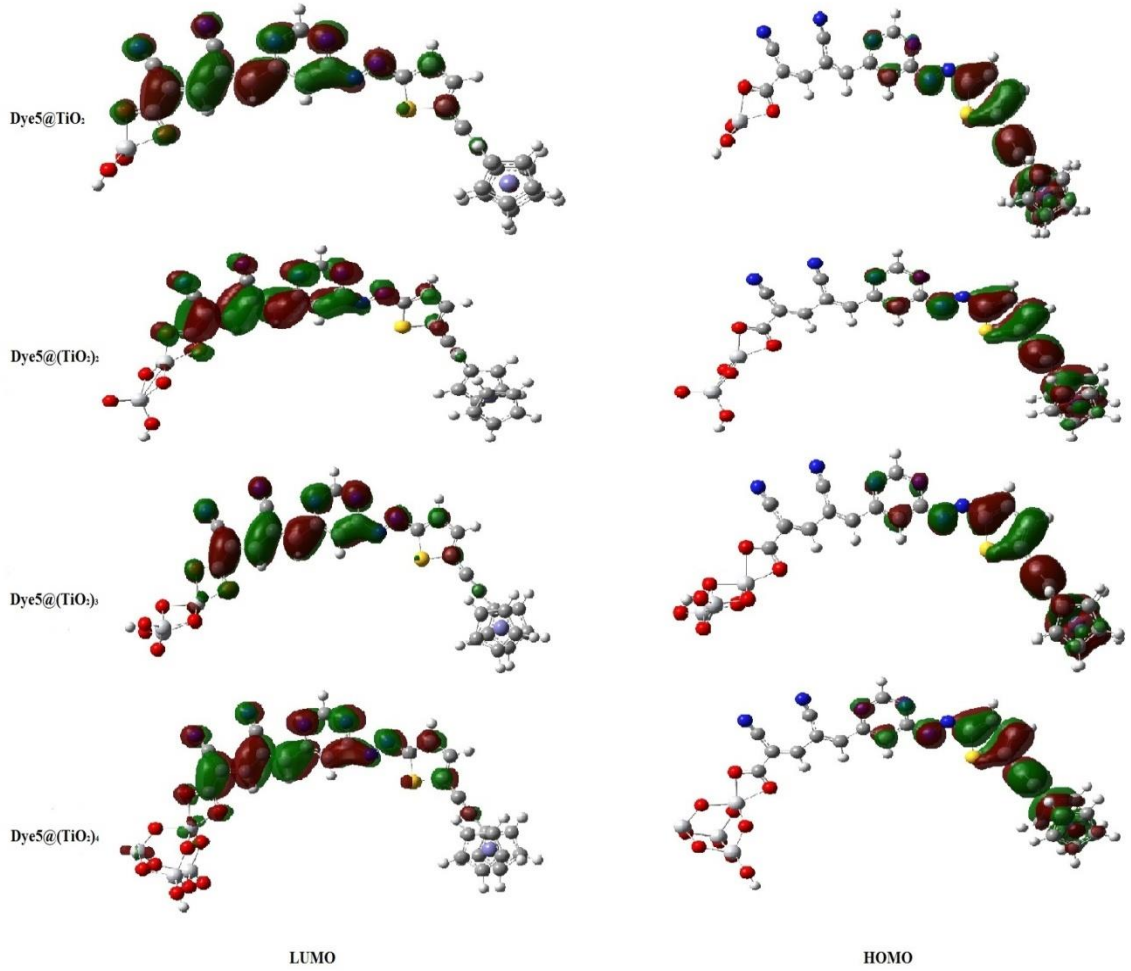


Figure IV.4. HOMO et LUMO du colorant dye5@$(TiO_2)_n$.(l'isovalue est de 0,02 au).

IV.3.2 Le solvant spécifique :

Les LHE étant censés être améliorés lorsque les chromophores sont en présence de solvants, nous consacrons d'abord cette deuxième partie du travail à la détermination d'un solvant spécifique pour les huit colorants. Pour cela, nous avons calculé le ΔG_{solv} (Solvation Gibbs Energy) de chaque chromophore dans différents solvants en utilisant le modèle de solvatation SMD **[32].**

Les structures ont toutes été d'abord optimisées dans les différents solvants, en utilisant le modèle IEF–PCM, la fonctionnelle CAM-B3LYP et les bases LANL2DZ pour les métaux et la cc-pVDZ pour les autres atomes. Ensuite nous avons effectué des calculs d'énergie sur les structures optimisées en utilisant le modèle SMD et la même fonctionnelle et bases afin de calculer les ΔG_{solv}.

Selon la littérature, la valeur de ΔG_{solv} la plus faible est celle du « solvant spécifique », c'est-à-dire le solvant le plus approprié **[33]** ; ΔG_{solv} a été calculé pour chaque colorant dans différents solvants. Les résultats correspondants sont donnés dans le **Tableau IV.5**.

Tableau IV.5. ΔG_{solv} en (kcal/mol) des colorants 1-8 dans différents solvants.

	ΔG_{solv}							
Solvant	**Dye 1**	**Dye 2**	**Dye 3**	**Dye 4**	**Dye 5**	**Dye 6**	**Dye 7**	**Dye 8**
Eau	**-22.43**	**-23.87**	**-22.90**	**-22.35**	**-22.77**	**-24.12**	**-23.29**	**-22.63**
CCl4	**-26.02**	**-27.26**	**-26.40**	**-26.41**	**-27.63**	**-28.90**	**-28.24**	**-28.12**
DMSO	**-26.62**	**-28.27**	**-27.23**	**-26.75**	**-28.49**	**-29.99**	**-29.13**	**-28.52**
Methanol	**-28.18**	**-29.81**	**-28.75**	**-28.28**	**-29.63**	**-31.16**	**-30,31**	**-29.71**
Ethanol	**-29.09**	**-30.75**	**-29.68**	**-29.22**	**-30.63**	**-32.20**	**-31.34**	**-30.75**
THF	**-29.15**	**-30.86**	**-29.76**	**-29.44**	**-31.32**	**-32.90**	**-32.02**	**-31.59**
Chloroforme	**-30.07**	**-31.75**	**-30.63**	**-30.47**	**-32.10**	**-33.72**	**-32.86**	**-32.55**
Aceonitrile	**-31.76**	**-33.62**	**-32.44**	**-32.04**	**-34.18**	**-35.94**	**-34.99**	**-34.48**
Acetone	**-31.99**	**-33.82**	**-32.64**	**-32.26**	**-34.45**	**-36.17**	**-35.23**	**-34.77**
Dichloromethane	**-32.98**	**-34.84**	**-33.71**	**-33.41**	**-35.46**	**-37.24**	**-36.29**	**-35.92**

D'après les résultats mentionnés dans le **Tableau IV.5**, on constate que, le dichlorométhane est le solvant qui convient le plus à nos huit molécules du fait de ses valeurs les plus faibles de ΔG_{solv} qui sont de l'ordre de -32.98, -34.84, -33.71, -33.41 ,

-35.46, -37.24, -36.29, -35.92 kcal/mol pour les colorants de Dye1 à Dye8 respectivement. On conclut donc que le dichlorométhane est le solvant spécifique pour tous les chromophores étudiés.

IV.3.3 L'effet de la solvatation :

Dans cette partie, on a voulu traiter l'effet du solvant spécifique choisi qui est le dichlorométhane sur nos huit colorants. Pour cela nous avons optimisé toutes les structures dans le dichlorométhane comme solvant implicite en utilisant le modèle IEF-PCM la fonctionnelle CAM-B3LYP et les bases LANL2DZ pour les métaux et la cc-pvDZ pour les autres atomes. Ensuite nous avons effectué l'étude des états excités en utilisant la méthode TD-DFT et la même fonctionnelle et bases afin de calculer les longueurs d'onde maximale λ_{max}, les forces d'oscillateur **f,** les énergies d'excitation et L'efficacité de récolte de la lumière LHE en présence du dichlorométhane comme solvant implicite et de comparer les résultats avec ceux trouvés précédemment en phase gazeuse. Les résultats sont donnés dans le **Tableau IV.6.**

Tableau IV.6. Comparaison des longueurs d'onde maximales λ_{max} (nm), les energies d'excitation E_g (eV), forces d'oscillateur **f**, et LHE des colorants 1-8 dans la phase gazeuse et dans le solvent spécifique CH_2Cl_2 en utilisant le modéle de solvatation IEF-PCM.

Dye		λ_{max}	E_g	f	LHE
1	**Gas**	**403.18**	**3.075**	**1.323**	**0.952**
	CH_2Cl_2	**424.02**	**2.924**	**1.390**	**0.959**
2	**Gas**	**413.96**	**2.995**	**1.275**	**0.946**
	CH_2Cl_2	**434.48**	**2.853**	**1.397**	**0.959**
3	**Gas**	**490.89**	**2.525**	**0.373**	**0.576**
	CH_2Cl_2	**541.65**	**2.289**	**0.655**	**0.778**
4	**Gas**	**457.26**	**2.711**	**1.126**	**0.925**
	CH_2Cl_2	**499.27**	**2.483**	**1.248**	**0.943**
5	**Gas**	**407.72**	**3.040**	**1.494**	**0.967**
	CH_2Cl_2	**430.57**	**2.879**	**1.532**	**0.970**
6	**Gas**	**418.24**	**2.964**	**1.446**	**0.964**
	CH_2Cl_2	**439.47**	**2.821**	**1.524**	**0.970**
7	**Gas**	**501.69**	**2.471**	**0.678**	**0.790**
	CH_2Cl_2	**544.86**	**2.275**	**0.687**	**0.794**
8	**Gas**	**463.89**	**2.672**	**1.138**	**0.927**
	CH_2Cl_2	**506.16**	**2.449**	**1.319**	**0.952**

D'après le **Tableau IV.6**, on constate que pour tous les colorants il y'a une augmentation dans les valeurs de λ_{max} quand ces derniers sont en présence du dichlorométhane par rapport à la phase gazeuse; avec des écarts allant de 20.84 nm à 50.76nm. Cela veut dire qu'il y'a un effet bathochrome provoqué par le solvant (CH_2Cl_2)**[34]**.

On remarque aussi que lors de l'inclusion de dichlorométhane, on a une augmentation dans les valeurs des forces d'oscillateur **f** et par conséquent une augmentation dans l'efficacité de la récolte de la lumière LHE. Puisque ces deux paramètres sont proportionnellement liés.

On conclut que la présence du dichlorométhane fait augmenter l'efficacité de la récolte de la lumière LHE et en conséquence améliore la performance des chromophores étudiés dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants.

IV.4. Conclusion :

En résumé, huit dérivés pyrimidine de type push-pull ayant quatre différents métallocénes comme groupements donneur d'électrons ont été étudiés en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT afin de déterminer leurs propriétés photovoltaïques, telles que, l'injection d'électrons (ΔG_{inj}), l'efficacité de récolte de la lumière (LHE) et la tension de circuit ouvert (V_{oc}). Le but étant d'analyser la capacité de ces colorants dans la conversion d'énergie solaire.

Tous les colorants ont montré une absorption dans la région du visible (403–501 nm) avec également des forces d'oscillateur élevées (0,373–1.494) et une importante efficacité de la récolte de la lumière LHE (0,576–0,967). Ce qui démontre l'efficacité non seulement du système π-conjugué mais aussi celle des groupements métallocényle comme donneurs d'électrons.

Le colorant (Dye5), qui implique un ferrocène comme groupement donneur et dans lequel le système π-conjugué est prolongé par un espaceur cyano-vinyle, présente la valeur de LHE la plus élevée. Ce fait nous a amené à suggérer que la combinaison d'un

espaceur étendu comprenant des hétéroatomes avec un ferrocényle comme groupe donneur d'électrons contribuera considérablement à donner le sensibilisateur le plus efficace pour l'application DSSC.Tandis que la force motrice d'injection d'électrons la plus élevée de 1,593 eV a été obtenue avec le colorant (Dye3) dans lequel le métal est le cobalt. Cela a révélé que le colorant (Dye3) peut montrer une meilleure efficacité de conversion de lumière dans les DSSC. Néanmoins, du fait de la faiblesse de la force de l'oscillateur correspondant à son λ_{max} et de la toxicité du métal, il est moins intéressant pour l'application DSSC que les chromophores comprenant des groupements ferrocényle. Tous les colorants ont également montré des valeurs significatives d'eVoc (0,325-0,726).

Après liaison à l'oxyde de titane en aggrégats ($(TiO_2)_n$), tous les colorants ont présenté une absorption décalée vers le rouge avec des forces d'oscillateur **f** et des efficacités de la récolte de la lumière LHE améliorées. D'autre part, la présence de dichlorométhane comme solvant a été démontrée comme améliorant les performances des chromophores étudiés dans les DSSC.

Par conséquent, nous concluons que les résultats obtenus dans ce travail seront probablement utiles pour d'autres recherches dans le domaine des colorants organométalliques avec des propriétés cibles pour améliorer les performances des cellules solaires à colorant.

Références :

[1]N. Kraußе, H. Butenschön,Ferrocenes bearing highly extended π systems with nitrile, nitro, and dimethylamino end groups, Eur. J. Org. Chem. (2014) 6686–6695.

[2]J. Kulhanek, F. Bures, J. Oprsal, W. Kuznik, T. Mikysek, A. Ruzicka,1,4-Phenylene and 2,5-Thienylene p-Linkers in charge-transfer chromophores, Asian J. Org. Chem. 2 (2013) 422–431.

[3] S. Franco, J. Garín, N. Martínez de Baroja, R. Pérez-Tejada, J. Orduna, Y. Yu, M. LiraCantú,New D-π-A-conjugated organic sensitizers based on 4H-Pyran-4-ylidene donors for highly efficient dye-sensitized solar cells, Org. Lett. 14 (2012) 752–755.

[4] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks,Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects, Chem. Rev. 94 (1994) 195–242.

[5] Y. Li, L. Scudiero, T. Ren, W.-J. Dong, Synthesis and characterizations of benzothiadiazole-based fluorophores as potential wavelength-shifting materials, J. Photochem. Photobiol., A. 231 (2012) 51–59.

[6] S. Achelle, A. Barsella, C. Baudequin, B. Caro, F. Robin-Le Guen, Synthesis and photophysical investigation of a series of push−pull arylvinyldiazine chromophores, J. Org. Chem. 77 (2012) 4087–4096.

[7] R. Durand, Synthèse de complexes organométalliques de type push-pull et étude de leurs propriétés optiques et électroniques, PhD thesis, University of Rennes 1, 2018.

[8]P. S. Borchers, M. Strumpf, C. Friebe, I.Nischang, M. D. Hager, J. Elbert, U. S. Schubert, Aqueous redox flow battery suitable for high temperature applications based on a tailor-made ferrocene copolymer, Adv. Energy Mater. (2020) 2001825.

[9]S. Brahim, H. Brahim, S. Humbel, A. Rahmouni, Computational studies of Ni(II) photosensitizers complexes containing 1, 1'-bis(diphenylphosphino) ferrocene and dithio ligands, Can. J. Chem. 98 (2020).

[10] R. Yadav, Y. Waghadkar, G. Kociok-Köhn, A. Kumar, S. B. Rane, R. Chauhan, Transition metal ferrocenyldithiocarbamates functionalized dye sensitized solar cells with hydroxy as an anchoring group, Opt. Mater. 62 (2016) 176-183.

[11] 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, Dye-sensitized

solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizer, Nat. Chem. 6 (2014) 242–247.

[12] Z-w. Qu and G-J.Kroes. Theoretical Study of the Electronic Structure and Stability of Titanium Dioxide Clusters (TiO2)n with n=1-9. J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 8998-9007.

[13] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects, Chem. Phys. 55 (1981) 117-129.

[14] J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tunon, GEPOL: An Improved Description of Molecular Surfaces. III. A New Algorithm for the Computation of a Solvent-Excluding Surface, J. Comput. Chem. 15 (1994) 1127-1138.

[15]J.Zhang, H.-B. Li, S.-L.Sun, Y. Geng, Y. Wu, Z.-M. Su, Density functional theory characterization and design of high-performance diarylamine-fluorene dyes with different π spacers for dye-sensitized solar cells, J. Mater. Chem. 22 (2012) 568-576.

[16] W. Fan, W.-Q. Deng, Incorporation of Thiadiazole Derivatives as π-Spacer to Construct Efficient Metal-free Organic Dye Sensitizers for Dye-sensitized Solar Cells: A Theoretical Study, Commun. Comput.Chem. 2 (2013) 152-170.

[17] J. Preat, D. Jacquemin, C. Michaux, E. A. Perpète, Improvement of the efficiency of thiophene-bridged compounds for dye-sensitized solar cells, Chem. Phys. 376 (2010) 56-68.

[18] W. Sang-aroon, S. Saekowb, V. Amornkitbamrung, Density functional theory study on the electronic structure of Monascus dyes as photosensitizer for dye-sensitized solar cells, J. Photochem. Photobiol A. 236 (2012) 35-40.

[19] A. Mahmood, M. H. Tahir, A. Irfan, A.G. Al-Sehemi, M.S. Al-Assiri,Heterocyclic azo dyes for dye sensitized solar cells: A quantum chemical study, Comput. Theor. Chem. 1066 (2015) 94-99.

[20] C.-R. Zhang, Z.-J.Liu, Y.-H.Chen, H.-S.Chen, Y.-Z.Wu, W. Feng, D.-B. Wang, DFT and TD-DFT study on structure and properties of organic dye sensitizer TA-St-CA, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) 77–83.

[21] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells, Nature. 414 (2001) 338-344.

[22] G. Zhang, Y. Bai, R. Li, D. Shi, S. Wenger, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Wang, Employ a bisthienothiophene linker to construct an organic chromophore for efficient and stable dye-sensitized solar cells, Energy Environ. Sci. 2 (2009) 92–95.

[23] M. R. S. A. Janjua, M. U. Khan, M. Khalid, N. Ullah, R. Kalgaonkar, K. Alnoaimi, N. Baqader, S.Jamil, Theoretical and Conceptual Framework to Design Efficient DyeSensitized Solar Cells (DSSCs): Molecular Engineering by DFT Method, J. Clust. Sci. 32 (2021) 243-253.

[24]F. Bures, Fundamental aspects of property tuning in push–pull molecules, RSC Adv. 4 (2014) 58826–588514.

[25]Y. Li, L. Mi, H. Wang, Y. Li, J. Liang, Design, electron transfer process, and opto-electronic property of solar cell using triphenylamine-based D-π-A architectures, Materials. 12 (2019) 193.

[26] A. Tripathi, A. Ganjoo, P. Chetti, Influence of internal acceptor and thiophene based π-spacer in D-A-π-A system on photophysical and charge transport properties for efficient DSSCs: A DFT insight, Sol. Energy. 209 (2020) 194–205.

[27] A.I. Burshtein, United theory of photochemical charge separation, Adv. Chem. Phys. (eds I. Prigogine and A. Rice), John Wiley & Sons, Inc., vol. 114 (2000) 419–587.

[28] R. A. Marcus, Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment, Rev. Mod. Phys., 65 (1993) 599 - 610.

[29] F. Arkan, M. Izadyar, Optoelectronic properties and energy conversion of organic dye-based solar cells: Molecular approach, Optik. 203 (2020) 163972.

[30] A. Mayyas, D. Steward, M. Mann,The case for recycling: Overview and challenges in the material supply chain for automotive li-ion batteries, Sustain. Mater. Technol. 19 (2019) e00087.

[31]D. H. P. Kang, M. Chen, O. A. Ogunseitan, Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste, Environ. Sci. Technol. 47 (2013) 5495-5503.

[32] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Universal solvation model based on solute Electron density and on a Continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric Constant and atomic surface tensions, J. Phys. Chem. B. 113 (2009) 6378–6396.

[33] Y. Kim, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Steric effects and solvent effects on SN2 reactions, J. Phys. Chem. A. 113 (2009) 9109–9114.

[34] M.C. Almandoz, M.I. Sancho, S.E. Blanco, Spectroscopic and DFT study of solvent effects on the electronic absorption spectra of sulfamethoxazole in neat and binary solventmixtures, Spectrochim. Acta Part A. 118 (2014) 112-119.

Chapitre V

L’effet de l’élongation du système π conjugué

V.1. Introduction :

Les colorants organiques de type push pull (D-π-A), représentent la troisième grande classe de chromophores étudiés pour les cellules solaires sensibilisées aux colorants. Les propriétés spectroscopiques et électrochimiques des colorants peuvent être facilement modulées par modification du chromophore central (la chaine π). L'utilisation des systèmes conjugués permet le rapprochement entre les niveaux π–π*, favorisant ainsi la collecte de photons lumineux et l'excitation des molécules.

Le principal atout de cette structure D-π-A est de pouvoir augmenter le niveau d'énergie HOMO et de diminuer le niveau LUMO afin de favoriser les processus d'injection et de régénération.**[1]**

Les propriétés électroniques et optiques de ces molécules peuvent être améliorées en introduisant des hétéroatomes tels que le soufre ou l'azote qui, de par leurs électronégativités et polarisabilités différentes modifient les niveaux d'énergie.**[2]**

C'est pour cette raison que nous avons consacré cette partie à l'étude de l'effet de l'élongation de la chaine π sur l'efficacité des colorants dans les DSSC.

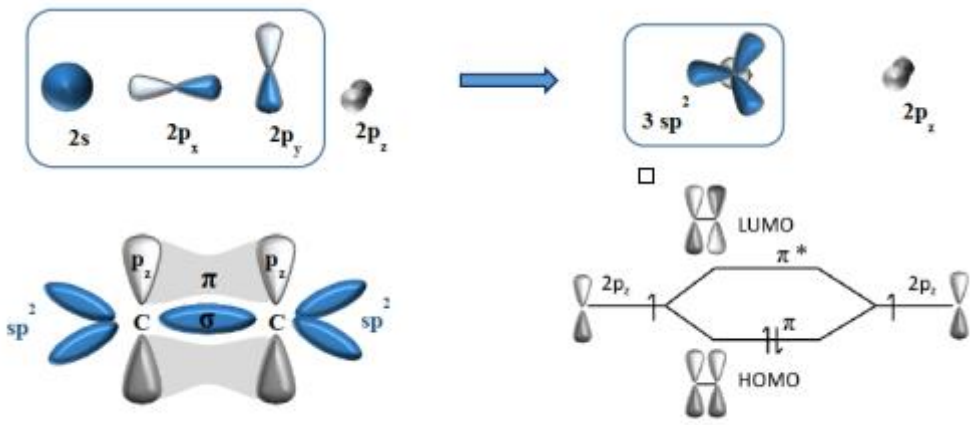
Nous avons décidé de continuer l'étude avec les chromophores étudiés dans le chapitre précédent, ceux qui possèdent le ferrocéne comme groupement donneur d'électrons le colorant (Dye1) pour la partie effet d'élongation de la chaine π et le colorant (Dye5) celui qui nous a donné les meilleurs résultats pour la partie qui suit.

V.2. Le système conjugué :

Le système conjugué est caractérisé par la présence d'une série d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons simples et doubles alternées, induisant une délocalisation électronique à travers ce système. Les liaisons doubles du carbone sont issues de l'hybridation des orbitales $2s,2p_x,2p_y$, ce qui veut dire une formation d'une hybridation atomique de type sp^2 (illustré dans la **Figure V.1**).

Ces orbitales atomiques de type sp^2 vont subir un recouvrement axial qui va engendrer la formation de deux orbitales moléculaires σ et σ*, liantes et anti-liantes respectivement.

D'une autre part, l'orbitale non-hybride 2pz va subir un recouvrement latéral entrainant la formation des deux autres orbitales moléculaires π liante et π* anti-liante.**[3]**



FigureV.1. Illustration d'une hybridation atomique de type sp^2.

La conception de photosensibilisateurs de type push-pull ou appelés D–π–A constitue une approche très répandue. Pour cela, il est nécessaire de lier des groupements donneurs et accepteurs par un motif π-conjugué. Ainsi, la photo-excitation va induire un transfert de charge du groupement donneur vers le groupement accepteur, en passant tout au long de la molécule via le système π.

De nombreuses études insistent sur la relation directe entre l'extension de la π-conjugaison et les propriétés photochimiques des molécules de colorants **[4,5].**

Cet accroissement de la conjugaison permet de réduire le gap énergétique entre les niveaux HOMO et LUMO. Cela est indiqué sur la **FigureV.2**.

Il en résulte alors une absorption de lumière à des énergies plus faibles, cela conduit donc à des longueurs d'ondes plus lointaines.**[6]** Ce qui a permis d'ouvrir un nouvel axe de recherche sur le système conjugué linéaire.

Puis, le système s'est peu à peu développé en employant d'autres composés. Les noyaux aromatiques et les hétéroatomes ont donné naissance à des polymères conjugués intéressants.

La faiblesse du système conjugué linéaire s'explique par sa délocalisation limitée. En effet, cette dernière ne s'étend pas plus d'une dizaine d'unités, car au-delà, des torsions de chaines issues des rotations entre deux motifs affaiblissent les recouvrements des orbitales p_z, responsable de cette délocalisation. **[7]**

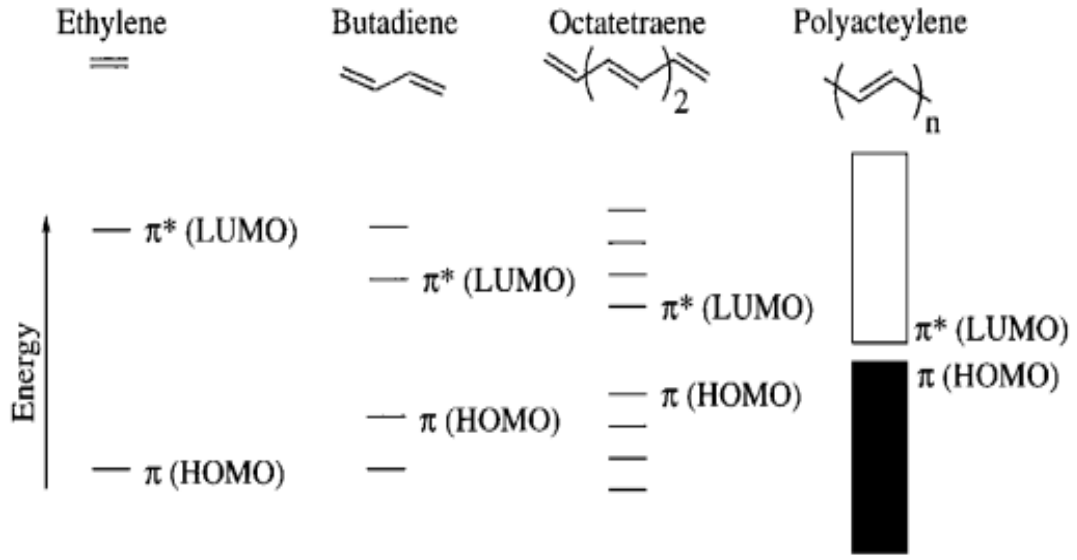


Figure V.2. Illustration de la diminution du gap en fonction de l'allongement de la conjugaison.

V.3. Molécules étudiées :

En se basant sur les données obtenues dans le chapitre IV, nous avons décidé de terminer l'étude avec les colorants(Dye1) et (Dye5)

Dans un premier temps, nous allons considérer la structure du colorant (Dye1) en faisant répéter la double liaison $(N=N)_n$ avec n=1,2,3,4. Ensuite, toujours en considérant le colorant 1 et en répétant la partie $(pyrimidine\text{-}N=N)_{n'}$ avec n'=1,2,3,4. Afin de voir l'effet de l'allongement de la chaine π sur la réponse spectrale. Les structures sont représentées dans la **Figure V.3.**

Dans la seconde étape nous avons considéré la structure du colorant (Dye5) celui qui a donné les meilleurs résultats dans le chapitre IV où nous avons remplacé le thiophène

par un cyclopentadiéne, ensuite par un pyrrole. Les structures sont données dans la **Figure V.4**.

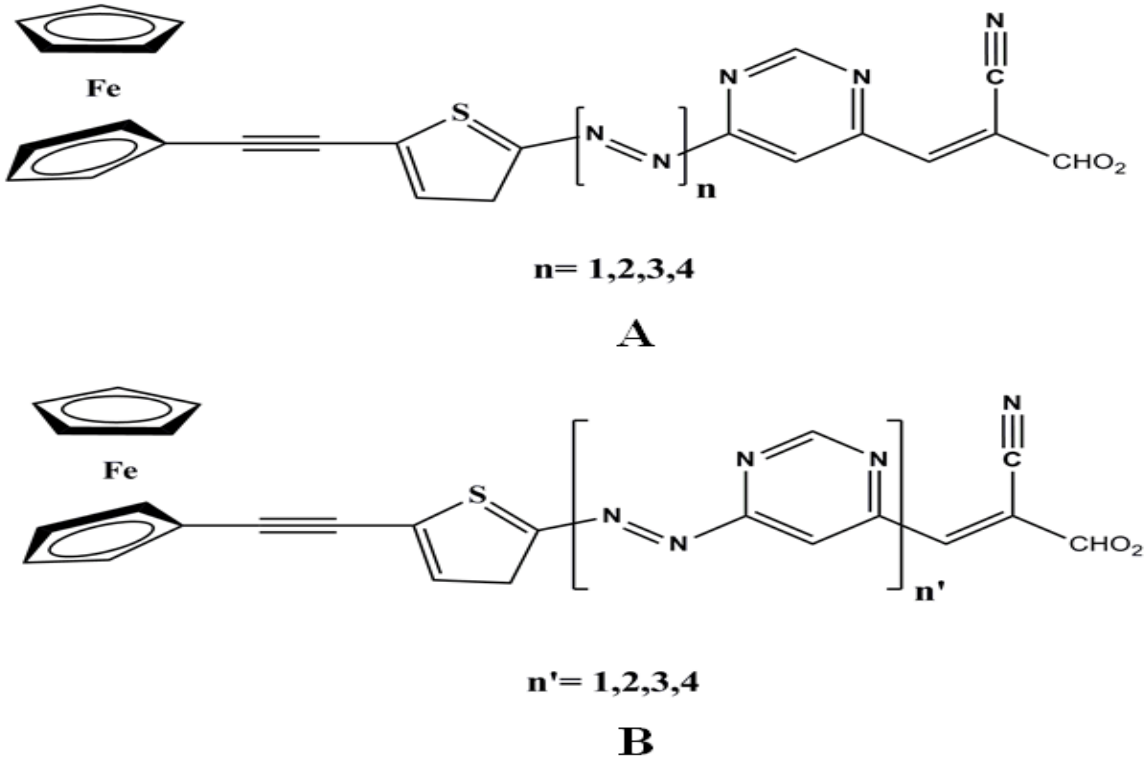


Figure V.3. Série de molécules étudiées**.**

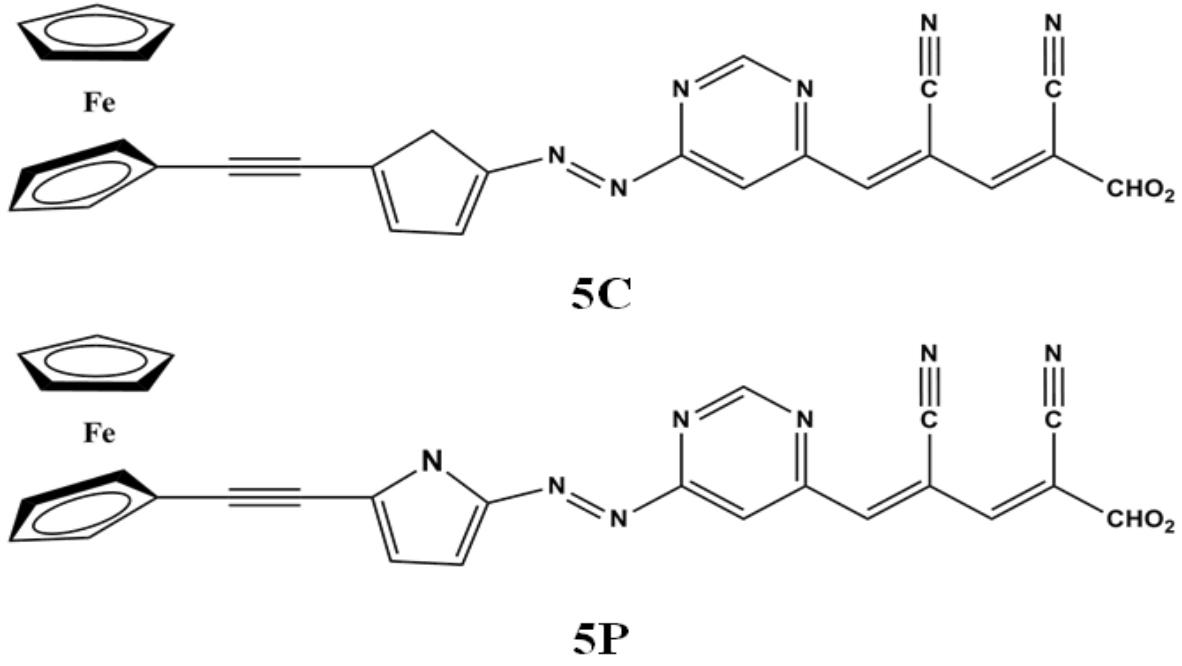


Figure V.4. Structures étudiées des molécules 5C et 5P.

V.4. Détails de calculs :

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09. Les géométries des molécules étudiées ont été schématisées avec le logiciel Gaussview**.** Les structures à l'état fondamental ont été optimisées dans la phase gazeuse en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP et les bases LANL2DZ/cc-pVDZ.

Les calculs de fréquence ont été effectués sur les géométries optimisées pour vérifier leur nature. L'absence de valeurs imaginaires dans les calculs des nombres d'onde indique une optimisation de géométrie réussie.

La méthode TD-DFT a été utilisée pour les calculs des états excités en utilisant Le niveau de théorie suivant : CAM-B3LYP/ LANL2DZ/cc-pVDZ.

Ceci, afin d'obtenir la longueur d'onde maximale λ_{max}, les forces d'oscillateurs et les énergies d'excitation.

L'effet de solvant a été réalisé en utilisant le modèle de solvatation implicite (IEFPCM). L'étude du solvant spécifique a été faite en utilisant le modèle de solvatation SMD.

Les systèmes colorant@$(TiO_2)_9$ ont été optimisés en phase gazeuse ensuite dans le solvant spécifique à l'aide de l'ensemble de fonctionnelle B3LYP et des bases LANL2DZ pour le fer et le titane et la cc-pVDZ pour les atomes non métalliques. Ils ont aussi été optimisés en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et les bases cc-pVDZ et LANL2DZ pour les atomes métalliques pour calculer les spectres UV / vis des systèmes colorant@$(TiO_2)_9$

V.5. Résultats et discussions :

V.5.1. Effet de l'élongation de la chaine π :

a. Niveaux énergétiques :

En premier, nous avons pris la structure A dans la **Figure V.3** et nous avons fait répéter la double liaison (N=N) n fois avec n=1,2,3,4. On a :

- n=1 correspond à la structure Dye1 (chapitre IV).
- n=2 correspond à la structure An2.
- n=3 correspond à la structure An3.
- n=4 correspond à la structure An4.

Ensuite, nous avons pris la Structure B schématisée dans la **Figure V.3** et nous avons fait étendre le système π en répétant le motif (pyrimidine-N=N)n' avec n'=1,2,3,4. On a donc obtenu les structures suivantes :

- n'=1 correspond à la structure dye1 (chapitre IV).
- n'=2 correspond à la structure Bn'2.
- n'=3 correspond à la structure Bn'3.
- n'=4 correspond à la structure Bn'4.

Toutes ces géométries (**Figure.V.3**) ont été optimisées à l'état fondamental par la fonctionnelle B3LYP et les bases LANL2DZ pour le fer et la cc-pVDZ pour les autres atomes dans la phase gazeuse.

Les énergies E_{HOMO}, E_{LUMO} et E_{gap} (E_{LUMO} - E_{HOMO}) de ces colorants sont reportées dans le **Tableau V.1.**

Tableau V.1. E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV), E_{gap}(eV) des colorants.

Colorant	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{gap}
Dye1	**-5.897**	**-3.412**	**2.485**
An2	**-5.969**	**-3.597**	**2.372**
An3	**-6.031**	**-3.808**	**2.223**
An4	**-5.985**	**-3.598**	**2.387**
Bn'2	**-5.856**	**-3.565**	**2.291**
Bn'3	**-5.848**	**-3.714**	**2.134**
Bn'4	**-5.839**	**-3.761**	**2.078**

Pour bien voir l'effet de l'allongement du système π conjugué sur l'alignement des énergies HOMO et LUMO ainsi que le gap énergétique, nous avons schématisé un diagramme de niveau d'énergie des HOMO et LUMO des colorants, E_{CB} de TiO_2 et énergie potentielle redox de l'électrolyte. Tous ces paramètres sont présentés dans les figures (**Figure V. 5** et **Figure V.6**).

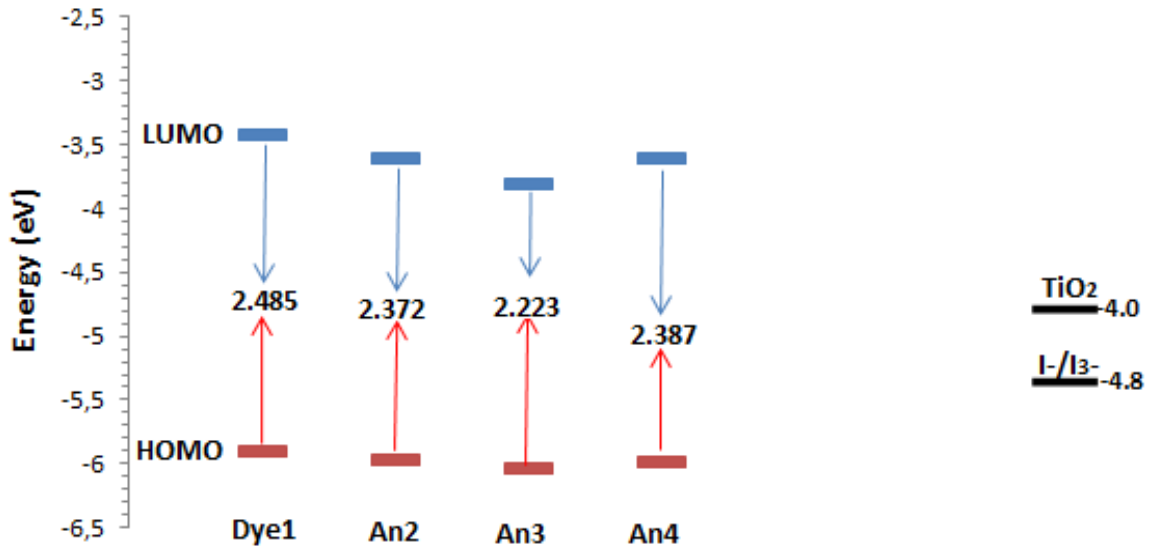


Figure V.5. Diagramme énergétique schématique des chromophores Dye 1, An2, An3 et An4, TiO_2 et électrolyte (I^-/I_3^-).

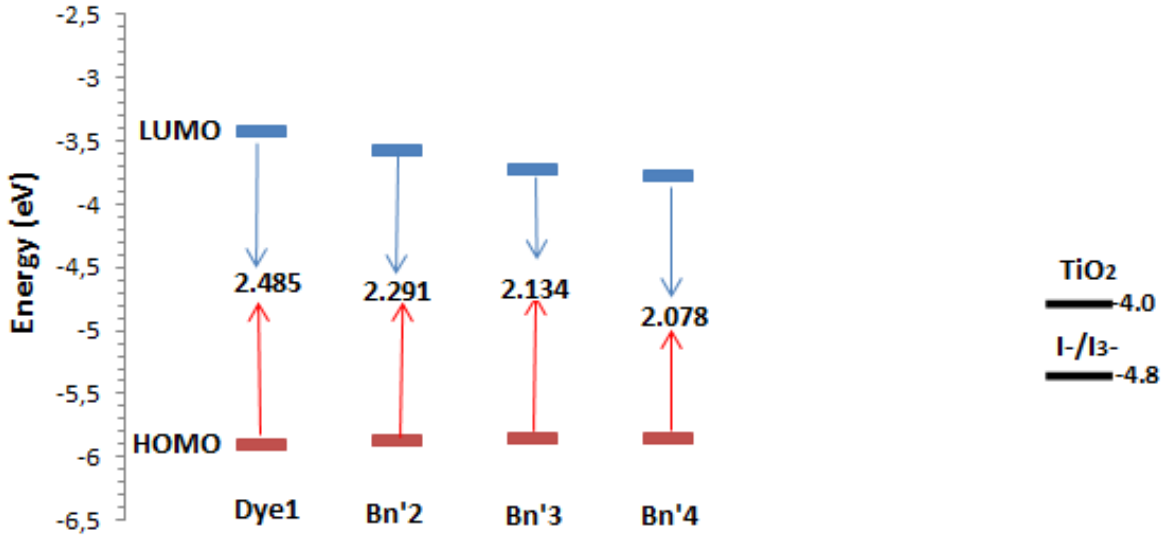


Figure V.6. Diagramme énergétique schématique des chromophores Dye 1, Bn'2, Bn'3 et Bn'4, TiO_2 et électrolyte (I^-/I_3^-).

Si on considère les résultats donnés dans le **Tableau V.1**et les **figures V.5** et **V.6,** on remarque que pour tous les colorants étudiés dans cette partie, plus le nombre de motifs de la chaine π augmente plus le gap énergétique entre les niveaux HOMO et

LUMO diminue. A l'exception du chromophore An4 cela est peut-être dû aux torsions de chaines issues des rotations entre deux motifs qui affaiblissent les recouvrements des orbitales p_z, responsable de la délocalisation.

b. Spectres UV-vis des colorants :

Les calculs des états excités TD-DFT a été effectué dans la phase gazeuse en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et les bases LANL2DZ pour le fer et la cc-pVDZ pour les autres atomes.

Les longueurs d'onde maximales calculées λ_{max}, les spectres UV-Vis des colorants en phase gazeuse et les forces d'oscillateur f ainsi que les valeurs de l'efficacité de la récolte de la lumière LHE sont présentés dans le **Tableau V. 2.**

Tableau V.2. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm) , l'energie d'excitation E_g (ev) , la force d'oscillateur **f** et l'efficacité de récolte de la lumiére LHE des colorants.

Dye	λ_{max}	E_g	f	LHE
Dye 1	**403.18**	**3.075**	**1.323**	**0.952**
An2	**404.38**	**3.066**	**1.445**	**0.964**
An3	**384.42**	**3.365**	**1.438**	**0.963**
An4	**404.76**	**3.063**	**1.492**	**0.967**
Bn'2	**397.18**	**3.121**	**1.389**	**0.959**
Bn'3	**396.15**	**3.129**	**1.440**	**0.963**
Bn'4	**395.30**	**3.186**	**1.462**	**0.965**

D' après les résultats reportés dans le **Tableau V.2,** On remarque que pour les molécules de la sérieA plus on augmente le nombre de liaison N=N dans la chaine π plus on a une meilleure réponse spectrale et une force d'oscillateur élevée à l'exception du colorant An3 qui a donné une longueur d'onde λ_{max}= 384.42nm et une force d'oscillateur f= 1.438.

On a calculé le LHE en utilisant la formule citée dans le chapitre précédent, ce dernier est directement lié à la force d'oscillateur **f** ; plus cette dernière est élevée plus le LHE est grand et plus le rendement est meilleur.

D'après les résultats obtenus, On note une augmentation dans les valeurs des LHE lorsque la chaine π est étendue. Sauf pour le colorant An3, on a une légère diminution dans le LHE de l'ordre de 0.001.

Si on prend la deuxième série de colorants (série B) comparée avec le chromophore (Dye1), on remarque une diminution dans les longueurs d'ondes maximales lorsqu'on augmente dans le nombre (n') de motif de la chaine π.

On a **: Dye1> Bn'2> Bn'3>Bn'4.**

On constate aussi une augmentation dans les valeurs des forces d'oscillateurs et LHE quand le nombre (n') de conjugaison du système π augmente. Puisque ces deux paramètres sont proportionnellement liés entre eux. Parmi tous les chromophores étudiés dans cette partie on note que le colorant An4 est celui qui a donné les meilleurs résultats.

c. L'énergie libre d'injection d'électrons ΔG_{inj} :

L'énergie libre d'injection d'électrons a été calculée en utilisant les équations citées précédemment dans le chapitre IV. Les valeurs calculées de ΔG_{inj} ainsi que les E_{ox}^{dye} et E_{ox}^{dye*} sont données dans le **Tableau V. 3.**

Tableau V. 3. ΔG_{inj}, E_{ox}^{dye*}, E_{ox}^{dye}, V_{oc} en (eV) des colorants.

Dye	ΔG_{inject}	E_{ox}^{dye*}	E_{ox}^{dye}	eV_{OC}
Dye 1	**-1.178**	**2.821**	**5.897**	**0.587**
An2	**-1.097**	**2.903**	**5.969**	**0.403**
An3	**-1.334**	**2.666**	**6.031**	**0.192**
An4	**-1.078**	**2.922**	**5.985**	**0.402**
Bn'2	**-1.265**	**2.735**	**5.856**	**0.435**
Bn'3	**-1.281**	**2.719**	**5.848**	**0.286**
Bn'4	**-1.347**	**2.653**	**5.839**	**0.239**

On constate que toutes les valeurs de ΔG_{inj} sont négatives, ce qui veut dire que l'injection d'électrons du colorant au semi-conducteur est spontanée. On remarque que pour la première série A de colorants, on a une diminution dans la valeur des ΔG_{inj}

quand on augmente le nombre (n) de conjugaison. Sauf pour le chromophore An3 on note la plus grande valeur de ΔG_{inj} (en valeur absolue) dans cette série qui est de l'ordre de -1.334 eV. Par contre pour la série B de colorants, on observe une augmentation dans les ΔG_{inj} quand le nombre de conjugaison du système π (n') augmente.

On observe que le colorant An4 a la plus petite force motrice d'injection d'électrons par rapport aux autres candidats. Tandis que le chromophore Bn'4 possède la force motrice d'injection d'électrons la plus élevée qui est de l'ordre de 1,347 eV, cela signifie qu'il peut avoir une efficacité de conversion de la lumière supérieure à celle des autres homologues.

d. La tension de circuit ouvert (eVoc) :

La tension de circuit ouvert eV_{oc} a été calculée en utilisant l'équation précédemment citée, les valeurs obtenues sont données dans le **Tableau V.3.** D'après les résultats, on remarque qu'on a une diminution des eV_{oc} pour tous les colorants sous l'effet de l'élongation de la chaine π. Ce qui veut dire que le fait d'étendre le système conjugué dans les chromophores contribue à baisser les énergies E_{LUMO} et par la suite les valeurs de la tension de circuit ouvert V_{oc}, puisque, si on prend l'équation qui a servi pour calculer les eV_{oc} on voit clairement que ces deux paramètres sont proportionnellement liés entre eux.

V.5.2. Substitution du thiophène par d'autres noyaux aromatiques:

Dans cette section nous avons choisi d'utiliser le colorant (Dye 5) que l'on avait déjà étudié dans le chapitre IV. Ce dernier nous avait donné un très bon rendement photovoltaïque, c'est pour cette raison qu'on a décidé de continuer l'étude sur cette structure en substituant le thiophène par un cyclopentadiéne (molécule 5C) ensuite par un pyrrole (molécule 5P).

Nous avons fait ce choix de substitution en se basant sur une étude théorique faite par A. B. El-Meligy et *al.***[8]** qui avait pour but de déterminer le rôle de l'insertion de lieurs π conjugués acycliques et cycliques dans les colorants à base de bis-N,

Ndiméthylaniline en tant que sensibilisateurs dans les DSSC. Ils ont pu démontrer que les lieurs cycliques π-conjugués tels que le cyclopentadiéne et le pyrrole présentent de meilleures performances en ce qui concerne l'efficacité de la récolte de la lumière LHE ainsi qu'une énergie libre d'injection d'électrons élevée.

D'une autre part une autre étude a été faite par R.Venkatraman et *al.***[9]** sur le degré d'aromaticité des espaceurs π utilisés dans les colorants de type D-π-A et leurs propriétés de transfert de charge intramoléculaires. La triphénylamine (TPA) et l'acide cyanoacrylique (CAA) ont été choisis respectivement comme donneur et accepteur. Afin de mener l'investigation de manière systématique, les espaceurs π ont été logiquement choisis en fonction de leurs énergies de résonance expérimentales qui suivent l'ordre, furane < pyrrole < thiophène < pyridine < benzène. Toutes les propriétés structurelles, électroniques et optiques ont été discutées en fonction du degré d'aromaticité des espaceurs π. Les résultats ont révélé que les colorants à base de Furane/Thiophène/Pyrrole présentent une meilleure planéité et un degré de délocalisation électronique (conjugaison) plus élevé que celui des colorants à base de pyrimidine/Benzène. Cela implique que ces chromophores peuvent être de bons candidats pour les cellules sensibilisées au colorant. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'utiliser le pyrrole dans la suite de notre travail.

a. Alignement des niveaux d'énergie :

Les géométries des colorants 5C et 5P à l'état fondamental (**Figure V.4**) ont été optimisées en utilisant la fonctionnelle B3LYP et les bases (LANL2DZ/cc-pVDZ) dans la phase gazeuse.

Les énergies E_{HOMO}, E_{LUMO} et E_{gap} des colorants 5C et 5P ainsi que le colorant (Dye5) étudié dans le chapitre IV sont reportées dans le **Tableau V.4**

Tableau V.4. E_{HOMO} (eV), E_{LUMO} (eV), E_{gap}(eV) des colorants Dye5, 5C et 5P.

Dye	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{gap}
Dye 5	**-5.957**	**-3.674**	**2.283**
5C	**-5.791**	**-3.615**	**2.176**
5P	**-5.485**	**-3.559**	**2.225**

Les niveaux d'énergie schématiques (HOMO et LUMO) des colorants 5C, 5P et Dye 5 (chapitre IV), la bande de conduction de TiO_2 et le potentiel redox de I^-/I_3^- sont illustrés dans la **Figure V.7.**

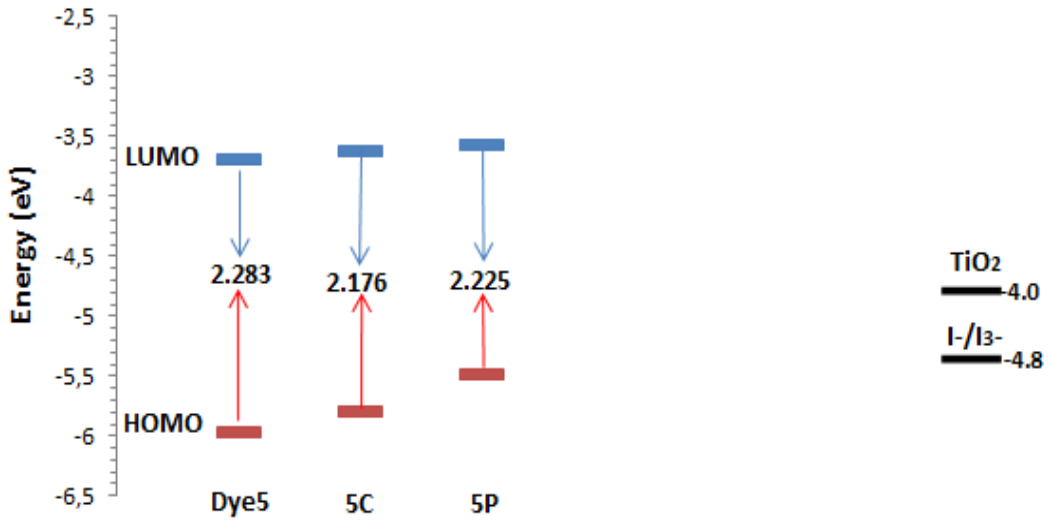


Figure V.7. Diagramme schématique des énergies HOMO, LUMO et E_{gap} des composés étudiés.

D'après Les résultats obtenus dans le **Tableau V.4** et la **Figure V.7** on remarque que les niveaux d'énergie LUMO des colorants sont au-dessus de la bande de conduction TiO_2 (4,00 eV dans le vide), ce qui veut dire que les chromophores à l'état excité ont des niveaux d'énergie appropriés pour l'injection d'électrons dans la bande de conduction du TiO_2.

On note aussi que les niveaux d'énergie HOMO des colorants sont en dessous du potentiel redox de l'électrolyte I^- / I_3^- (4,8 eV dans le vide), on peut donc dire que ces chromophores peuvent être rapidement restaurés en obtenant des électrons de l'électrolyte. Par conséquent ces deux colorants peuvent être de bons sensibilisateurs DSSC.

Si nous faisons une comparaison entre le colorant (Dye 5) déjà étudié dans le chapitre IV qui contient du thiophène dans sa chaine conjuguée et les chromophores 5C et 5P qui contiennent le cyclopentadiène et le pyrrole respectivement, on remarque que le

Dye 5 a la valeur du gap énergétique la plus grande comparée aux deux autres chromophores.

On peut donc dire que l'insertion du thiophène comme espaceur π entre les fragments donneur et accepteur peut être bénéfique pour ramener le niveau d'énergie LUMO plus près de la bande de conduction TiO_2, d'une autre part l'insertion d'unités cyclopentadiéne et pyrrole dans les colorants D-π-A rapproche le niveau d'énergie HOMO du potentiel de l'électrolyte, ce qui conduit à un rétrécissement de la bande interdite dans les colorants étudiés.

Ces résultats sont en accord avec l'étude théorique faite par M. Lazrak et *al*. **[10]** sur l'effet des espaceurs π sur les propriétés optoélectroniques des colorants organiques à base de triphénylamine. Ils ont pu démontrer que l'utilisation des thiophènes, furanes et pyrroles en tant qu'espaceurs π est un assez bon choix pour la conception de sensibilisateurs à colorant pour une application dans les cellules solaires.

b. Spectres UV-vis des colorants :

L'étude des états excités TD-DFT a été effectuée dans le vide en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et les bases LANL2DZ pour le fer et la cc-pVDZ pour les autres atomes**.**

Les longueurs d'onde maximales calculées λ_{max}, les spectres UV-Vis des colorants en phase gazeuse et les forces d'oscillateur f sont présentés dans le **Tableau V. 5**. et la **Figure V.8.**

Tableau V.5. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm) , l'energie d'excitation E_g (ev) , la force d'oscillateur **f** et l'efficacité de récolte de la lumiére LHE des colorants.

Dye	λ_{max}(nm)	E_g(ev)	f	LHE
Dye 5	**407.72**	**3.040**	**1.494**	**0.967**
5C	**433.15**	**2.862**	**1.461**	**0.965**
5P	**413.94**	**2.995**	**1.594**	**0.974**

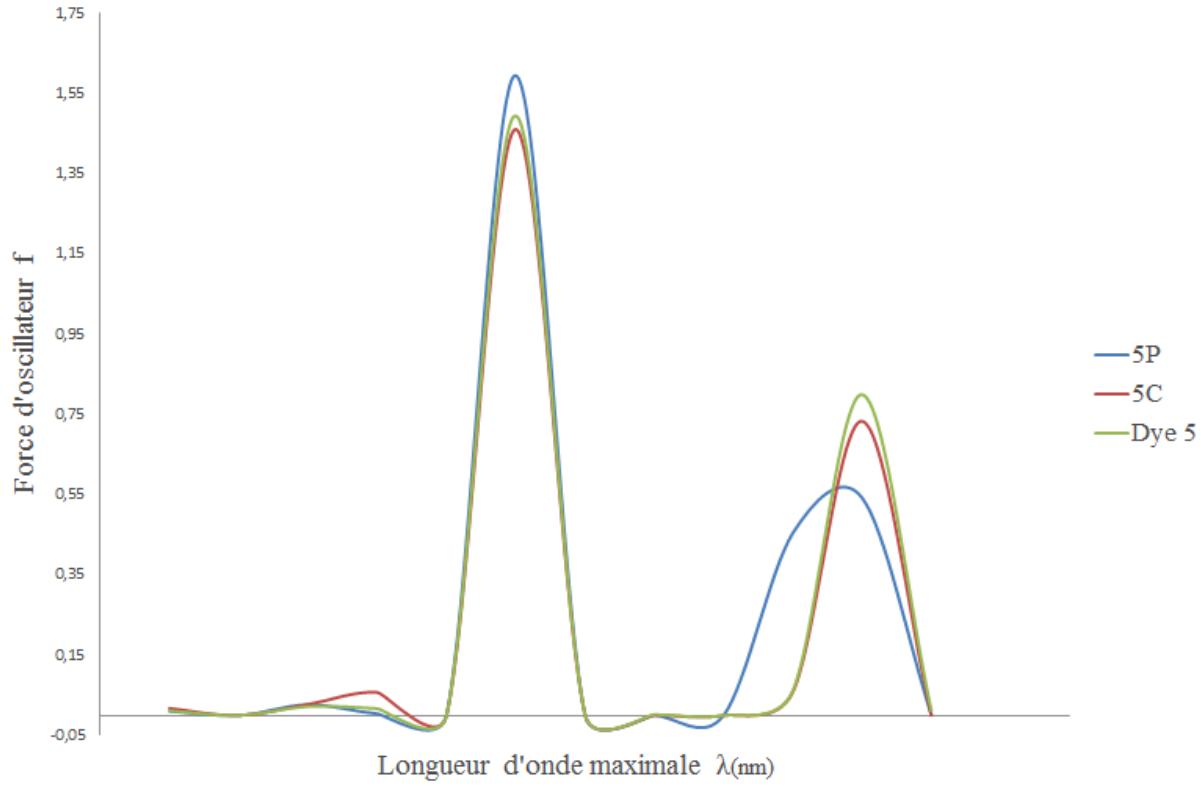


Figure V.8. Spectres UV-visible des trois colorants 5P, 5C et Dye 5.

D'après les résultats donnés dans le **Tableau V.5** et la **Figure V.8,** on remarque que pour les colorants 5C et 5P, nous avons une très bonne réponse spectrale qui est de l'ordre de 433.15 et 413.94 nm respectivement. Si on compare ces deux chromophores avec le colorant Dye 5 (407.72nm), on constate un décalage vers le rouge pour les molécules 5C et 5P. Cet effet bathochromique peut être attribué à la forte conjugaison π lorsque les cycles pyrrole et cyclopentadiene sont introduits dans l'espaceur π. La plus grande valeur de λ_{max} est affectée au colorant 5C celui qui possède un cyclopentadiene dans sa chaine conjuguée. On note aussi des valeurs élevées de forces d'oscillateur **f** et de LHE pour toutes les molécules en particulier le colorant 5P qui détient la valeur la plus grande de force d'oscillateur et par conséquent la valeur de LHE la plus élevée.

En se basant sur ces résultats, on conclut que le colorant 5P est le photosensibilisateur le plus efficace pour les applications DSSC suivi par le chromophore Dye 5 et en dernier le 5C.

c. L'énergie libre d'injection d'électrons ΔG_{inj} :

Pour une étude plus approfondie des propriétés électrochimiques des deux colorants, nous introduisons l'énergie libre d'injection d'électrons ΔG_{inj} Comme cela a déjà été mentionné dans le contexte théorique, nous savons que ΔG_{inj} pourrait également influencer la densité de courant de court-circuit Jsc.

Les valeurs calculées de ΔG_{inj} ainsi que les E_{ox}^{dye} et E_{ox}^{dye*}sont données dans le **Tableau V. 6.**

Tableau V. 6. ΔG_{inj},E_{ox}^{dye*}, E_{ox}^{dye},V_{oc}en (eV) des colorants.

Dye	ΔG_{inj}	E_{ox}^{dye*}	E_{ox}^{dye}	eV$_{OC}$
Dye5	**-1.083**	**2.916**	**5.957**	**0.325**
5C	**-1.071**	**2.929**	**5.791**	**0.385**
5P	**-1.206**	**2.794**	**5.785**	**0.441**

Les valeurs négatives de ΔG_{inj} données dans le **Tableau V.6** suggèrent la faisabilité d'injecter des électrons dans le semi-conducteur TiO_2. Les valeurs absolues de ΔG_{inj} des colorants sont dans l'ordre suivant: **5P >Dye5 > 5C.**

Si on compare les valeurs de ΔG_{inj} des colorants 5C et 5P par rapport au chromophore Dye5, on remarque que la molécule 5C a la valeur la plus grande de l'énergie libre d'injection tandis que le colorant 5P possède la plus petite valeur ΔG_{inj}. A partir de ces résultats on peut conclure que l'insertion du pyrrole dans la chaine π est un très bon choix, car cela nous permet d'obtenir des colorants ayant des rendements photovoltaïques significatifs.

d. La tension de circuit ouvert (eV$_{oc}$) :

Les valeurs trouvées sont données dans le **Tableau V. 6**, d'après les résultats on remarque que toutes les valeurs eV$_{oc}$ calculées sont supérieures à 0,2 eV. Sachant que pour une éventuelle injection d'électrons efficace, les valeurs eV$_{oc}$ doivent être supérieures à 0,2 eV. On note que la substitution du thiophène dans le colorant (Dye 5)

par le cyclopentadiéne (5C) et le pyrrole (5P) améliore la valeur de la tension de circuit ouvert eVoc. On constate aussi que le colorant 5P détient la valeur la plus élevée de eV_{oc}(0.441) en plus de son ΔG_{inj} élevé en valeur absolue (1.206 eV) et LHE élevé (0.974), on peut conclure que le chromophore 5P est le sensibilisant qui a le rendement de conversion lumineuse le plus élevé parmi les colorants étudiés.

V.5.3 Le solvant spécifique :

Cette partie est consacrée à la détermination d'un solvant spécifique pour nos deux colorants. Pour cela nous avons calculé la ΔG_{solv} (solvation Gibbs Energy) pour nos deux molécules dans différents solvants en utilisant le modèle de solvatation SMD.**[11]**

Les structures des molécules 5C et 5P ont été d'abord optimisées dans les différents solvants, en utilisant le modèle IEF–PCM, la fonctionnelle CAM-B3LYP et les bases LANL2DZ pour le fer et la cc-pVDZ pour les autres atomes. Ensuite, nous avons effectué des calculs d'énergie sur les structures optimisées en utilisant le modèle SMD et la même fonctionnelle et bases afin de calculer les ΔG_{solv}.

Les ΔG_{solv} ont été calculés pour chaque molécule dans différents solvants. Pour faire le choix du solvant il faut prendre la valeur la plus petite de ΔG_{solv} en valeur négative. Les résultats correspondants sont donnés dans le **Tableau V.7**.

Tableau V.7. ΔG_{solv} en (kcal/mol) des colorants 5C et 5P dans différents solvants.

Solvant	ΔG_{solv}	
	5C	5P
Eau	-23.95	-25.18
CCl4	-28.70	-29.63
DMSO	-29.85	-31.52
Methanol	-30.94	-31.94
Ethanol	-31.95	-33.03
THF	-32.60	-34.07
Chloroforme	-33.43	-34.49
Aceonitrile	-35.63	-37.12
Acetone	-35.86	-37.36
Dichloromethane	-36.85	-38.18

D'après les résultats donnés dans le **Tableau V.7**, on constate que, le dichlorométhane est le solvant qui convient le plus à nos molécules 5C et 5P du fait de ses valeurs les plus faibles de ΔG_{solv} qui sont de l'ordre de -36.85 et -38.18 kcal/mol respectivement. On conclut donc que le dichlorométhane est le solvant spécifique pour les deux chromophores étudiés.

V.5.4 L'effet de la solvatation :

Nous avons consacré cette partie à l'étude de l'effet du solvant spécifique (le dichlorométhane) sur les colorants 5C et 5P. Pour ce faire, nous avons optimisé les deux structures dans le dichlorométhane comme solvant implicite en utilisant le modèle IEF-PCM la fonctionnelle CAM-B3LYP et les bases LANL2DZ pour le fer et la cc-pvDZ pour les autres atomes. Ensuite nous avons effectué l'étude des états excités en utilisant la méthode TD-DFT avec la même fonctionnelle et bases afin de calculer les longueurs d'onde maximale λ_{max}, les forces d'oscillateur **f,** les énergies d'excitation et L'efficacité de récolte de la lumière LHE en présence du dichlorométhane et de comparer les résultats avec ceux trouvés précédemment en phase gazeuse. Les résultats obtenus sont donnés dans le **Tableau V.8.**

Tableau V.8. Comparaison des longueurs d'onde maximales λ_{max} (nm), les energies d'excitationE_g (eV), forces d'oscillateur **f**, et LHE des colorants 5C et 5P dans la phase gazeuse et dans le solvent spécifique CH_2Cl_2 en utilisant le modéle de solvatation IEF-PCM.

Dye		λ	E_g	f	LHE
5C	**Gas**	**433.15**	**2.862**	**1.461**	**0.965**
	CH_2Cl_2	**458.12**	**2.706**	**1.140**	**0.927**
5P	**Gas**	**413.94**	**2.995**	**1.594**	**0.974**
	CH_2Cl_2	**441.63**	**2.807**	**1.600**	**0.974**

D'après les résultats reportés dans le **Tableau 6**, on constate que pour les deux chromophores il y'a une augmentation dans les valeurs de λ_{max} quand ces derniers sont en présence du dichlorométhane par rapport à la phase gazeuse; avec des écarts allant de 24.97nm à 27.69nm. Cela veut dire qu'il y'a un effet bathochrome provoqué par le solvant (dichlorométhane). On note aussi une augmentation dans la valeur de la force d'oscillateur f et par la suite une augmentation dans la valeur de l'efficacité de la

récolte de la lumière LHE en présence du dichlorométhane et cela uniquement pour le colorant 5P. Si on considère la force d'oscillateur **f** et la valeur LHE du chromophore 5C, on note une légère diminution dans ces valeurs quand ce dernier est en présence du dichlorométhane par rapport au vide.

On peut conclure que la présence du dichlorométhane peut faire augmenter la réponse spectrale ainsi que l'efficacité de la récolté de la lumière LHE et en conséquence améliore la performance des chromophores étudiés dans les cellules solaires sensibilisées aux colorants.

V.5.5 Les Propriétés électroniques et optiques des systèmes colorant@$(TiO_2)_9$:

Nous avons consacré cette partie à l'étude des propriétés électroniques et optiques des colorants liés aux semi-conducteur $(TiO_2)_9$ puisque ces paramètres montrent des changements significatifs lorsque les chromophores sont adsorbés par le semi-conducteur. Nous avons choisi de travailler avec un $(TiO_2)_9$ en se basant sur plusieurs travaux antérieurs. **[12-16]**

En particulier l'étude faite par Rocio Sanchez-de-Armas et *al.***[17]** sur des colorants à base de coumarine afin d'établir des critères permettant d'évaluer l'efficacité de ces dérivés dans les cellules solaires a colorants. Le groupe de chercheur a mentionné que dans des travaux antérieurs, ils ont effectué des calculs en temps réel avec des clusters aussi grands que $(TiO_2)_{38}$ et ils ont démontré que le $(TiO_2)_9$ est suffisamment grand pour reproduire correctement les spectres d'absorption électronique des systèmes colorant-TiO_2. Étant donné que le cluster $(TiO_2)_9$ est abordable à partir du domaine fréquentiel des calculs TD-DFT, une analyse complète des spectres est possible.

C'est pour cette raison que nous avons choisi de continuer le reste de notre étude avec le $(TiO_2)_9$. Les systèmes colorant@$(TiO_2)_9$ représentés dans la **Figure V.9** ont été optimisés en utilisant l'ensemble de fonctionnelle B3LYP et des bases LANL2DZ pour le fer et le titane et la cc-pVDZ pour les atomes non métalliques en phase gazeuse puis dans le dichlorométhane (solvant spécifique). Ils ont aussi été optimisés en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et les bases cc-pVDZ /LANL2DZ pour calculer les

spectres UV / vis des systèmes colorant@$(TiO_2)_9$. Les énergies d'excitation E_g et les forces d'oscillateur f sont donnés dans le **Tableau V.9.**

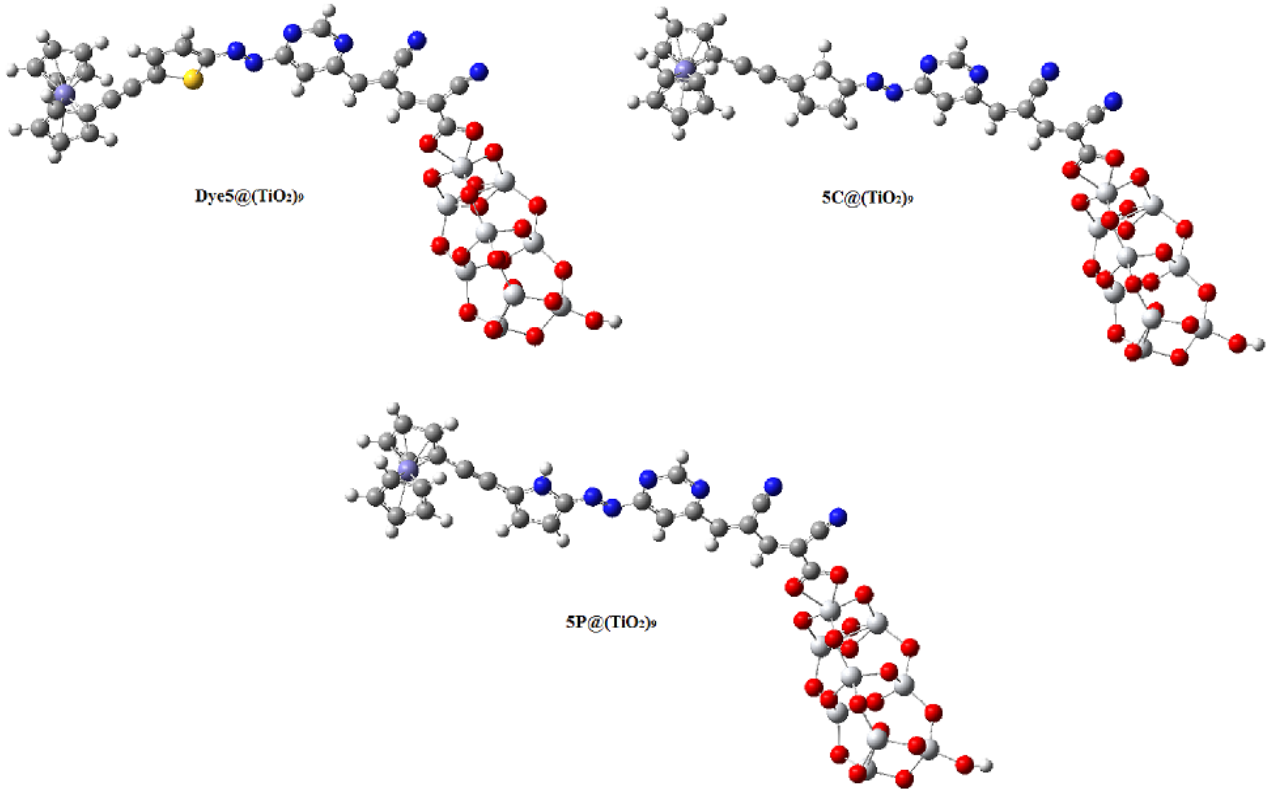


Figure.V.9. Structures des chromophores liés au $(TiO_2)_9$.

Tableau V.9. Longueur d'onde maximale λ_{max}(nm), Energie d'excitation E_g (ev), forces d'oscillateur **f** et LHE des systémes Dye@$(TiO_2)_9$ dans la phase gazeuse et dans le solvant spécifique CH_2Cl_2 en utilisant le modèle de solvatation IEF-PCM.

Dye		λ	E_g	f	LHE
Dye5	**Gas**	**413.95**	**2.995**	**1.535**	**0.970**
	CH_2Cl_2	**433.85**	**2.857**	**1.558**	**0.972**
5C	**Gas**	**443.66**	**2.794**	**1.554**	**0.972**
	CH_2Cl_2	**460.56**	**2.692**	**1.190**	**0.935**
5P	**Gas**	**423.56**	**2.927**	**1.577**	**0.973**
	CH_2Cl_2	**439.70**	**2.819**	**1.618**	**0.975**

D'après les résultats donnés dans le **Tableau V.9,** on note un décalage vers le rouge dans les longueurs d'onde maximales λ_{max} après liaison au semi-conducteur $(TiO_2)_9$ pour les trois colorants. Ce décalage des spectres d'absorption peut être expliqué par les interactions présentes entre le groupement accepteur d'électrons du chromophore (-COOH) et les orbitales 3d du Titane, qui entraîne une diminution dans le niveau des énergies LUMO par rapport aux colorants isolés.

Si on prend en considération la force d'oscillateur **f** et la valeur LHE du chromophore 5C on note une légère diminution dans ces valeurs quand ce dernier est en présence du dichlorométhane par rapport au vide.

Par contre, On remarque une amélioration dans les valeurs des forces d'oscillation **f** pour les colorants Dye5 et 5P**,** cela peut être expliqué par l'interaction entre les colorants et le semi-conducteur par rapport aux colorants libres. Par conséquent, de très légères augmentations dans les valeurs de LHE ont également été observées lorsque les colorants sont liés aux $(TiO_2)_9$.

Si on compare les résultats obtenus dans la phase gazeuse et dans le dichlorométhane, on note une augmentation dans les valeurs de λ_{max} quand les colorants sont en présence du dichlorométhane par rapport à la phase gazeuse. On peut donc conclure qu'on a un effet bathochromique provoqué par le CH_2Cl_2.

On constate aussi que lorsqu'on inclut le dichlorométhane, on a une augmentation dans la valeur des forces d'oscillateur **f** et par conséquent une augmentation dans l'efficacité de la récolte de la lumière LHE.

A partir des résultats obtenus, On peut conclure que la présence du solvant spécifique fait augmenter l'efficacité de la récolté de la lumière LHE et en conséquence améliore la performance des chromophores étudiés dans les cellules solaires à colorant DSSC.

V.6. Conclusion :

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de l'élongation de la chaine π ainsi que l'effet de la substitution du thiophène par d'autres noyaux aromatiques sur l'efficacité des colorants dans les DSSC. D'après les résultats obtenus

On a noté une augmentation dans les valeurs des LHE lorsque la chaine π est étendue. On a aussi observé une augmentation dans les ΔG_{inj} quand le nombre de conjugaison du système π (n') augmente.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons voulu voir l'effet de la substitution du thiophène par d'autres noyaux aromatiques tels que le pyrrole et le cyclopentadiene. Les résultats trouvés ont montré une très bonne réponse spectrale pour les deux chromophores particulièrement le colorant 5P, celui qui a donné les valeurs les plus élevées de forces d'oscillateur **f** de LHE et de force d'injection d'électrons ΔG_{inj}, on conclut que le chromophore 5P est le sensibilisant qui a le rendement de conversion lumineuse le plus élevé parmi les colorants étudiés.

Nous avons aussi démontré que la présence de dichlorométhane comme solvant améliore les performances des chromophores étudiés dans les DSSC.

Après liaison à l'oxyde de titane $(TiO_2)_9$ les colorants étudiés ont présenté une absorption décalée vers le rouge avec des forces d'oscillateur **f** et des efficacités de la récolte de la lumière LHE améliorées.

References :

[1] H. Abrahamse, M.R Hamblin, Nouveaux photosensibilisateurs pour la thérapie photodynamique. Biochim. J. 473(2016)347-364.

[2] J.-H. Yum, T. W. Holcombe, Y. Kim, K. Rakstys, T. Moehl, J. Teuscher, J. H. Delcamp, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Blue-Coloured Highly Efficient Dye-SensitizedSolarCells by Implementing the Diketopyrrolopyrrole Chromophore, Scientific Reports.3 (2013) 2446.

[3] P. Atkins, J. De. Paula, Atkins, PhysicalChemistry 8th Edition. Chemistry. (2009)

[4] J.-J. Cid, M. Garcia-Iglesias, J.-H. Yum, A. Forneli, J. Albero, E. Martínez-Ferrero, P. Vázquez, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, E. Palomares, T. Torres, Structure–FunctionRelationships in Unsymmetrical Zinc Phthalocyanines for Dye-SensitizedSolarCells,Chem. Eur. J. 15(2009) 5130–5137

[5] M. García-Iglesias, J.-J. Cid, J.-H. Yum, A. Forneli, P. Vazquez, M. K. Nazeeruddin, E. Palomares, M. Grätzel, T. Torres, Increasing the efficiency of zinc-phthalocyaninebasedsolarcellsthrough modification of the anchoring ligand, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 189–194.

[6] J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, Molecular Engineering of π-Conjugated Polymers. Adv. Polym. Sci. (1999).

[7] C. K.Chiang, Y. W.Park,A. J.Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Conducting Polymers: Halogen Doped Polyacetylene. J. Chem. Phys. 69 (1978) 11.

[8] A. B. El-Meligy, N. Koga, S. Iuchi, K. Yoshida, K. Hirao, A. H. Mangood, A. M. El-Nahas, DFT/TD-DFT Calculations of the Electronic and Optical Properties of Bis-N,N-Dimethylaniline-BasedDyes for Use in Dye-Sensitized Solar Cells, J. Photochem. Photobio. A. 367 (2018) 332-346.

[9] R. Venkatraman, S. V. K. Panneer, E. Varathan, V.Subramanian, Aromaticity-Photovoltaic Property Relationship (APPR) of Triphenylamine Based D-#-A Dyes: Leads from DFT Calculations, J. Phys. Chem. A .124, 17 (2020) 3374–3385.

[10] M. Lazrak, H. Toufik, S.M. Bouzzine, H. Bih, F. Lamchouri, Effect of π-spacers on the optoelectronic properties of triphenylamine-based organic dyes: theoretical study, Rhazes : Green and Applied Chemistry. Vol.2. 8 (2018) 23-32.

[11] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk

dielectric constant and atomic surface tensions, J. Phys. Chem. B. 113 (**2009**) 6378-6396.

[12] A. Arab , F. Ziari, M.Fazli, Electronic structure and reactivity of $(TiO_2)_n$(n = 1–10) nano-clusters: Global and local hardness based DFT study, Computational, Mater. Sci. 117 (2016) 90–97.

[13] J. Zhang , Y.-H. Kan ,H.-B. Li, Y.Geng, Y. Wu, Z.-M. Su, How to design proper p-spacerorder of the D-p-A dyes for DSSCs? A density functional response, Dyes Pigm. 95 (2012) 313-321

[14] N.Kaur , N.Goel , M.Springborg , M.Molayem , Kinetics and Thermodynamics of CO Oxidation by $(TiO_2)_6$, molecules 26 (2021) 6415.

[15] Z.-w.Qu, G.-J.Kroes, TheoreticalStudy of the Electronic Structure and Stability of Titanium Dioxide Clusters $(TiO_2)_n$with n = 1-9, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 8998-9007.

[16] S. Bhattacharya, B. H. Sonin, C. J. Jumonville, L. M. Ghiringhelli, N.Marom, Computational design of nanoclusters by property-based genetic algorithms: Tuning the electronic properties of $(TiO_2)_n$ clusters, Physical Review B. 91. 241115(R) (2015)

[17] R. Sanchez-de-Armas, M.A. San Miguel, J. Oviedo, J.F. Sanz, Coumarin derivatives for dye sensitized solar cells: a TD-DFT study, Phys. Chem. Chem. Phys.14 (2012) 225–233.

Conclusion générale

Conclusion générale:

Le principal objectif de ce travail de thèse était de procéder à l'étude théorique de systèmes organométalliques à usage dans le domaine photovoltaïque. Dans ce but, nous avons consacré le chapitre I à la description de la cellule solaire à colorant et de son principe de fonctionnement. Il a été démontré que l'optimisation des performances d'une cellule solaire à colorant passe par l'amélioration des caractéristiques des matériaux qui rentrent dans le fonctionnement de cette dernière, principalement le colorant, qui est considéré comme l'élément clé de notre travail.

Dans le second chapitre, nous avons décrit l'ensemble des méthodes théoriques utilisées dans le cadre de ce travail de thèse. Ensuite nous avons consacré le chapitre III à l'étude de plusieurs chromophores de différentes familles afin de trouver celui qui a les critères ciblés pour une application DSSC. Nous avons démontré que parmi les colorants étudiés dans cette partie, ce sont les chromophores à base de pyrimidine qui donnent les meilleurs résultats. C'est pour cette raison que nous avons continué notre étude avec des systèmes à base de pyrimidine en améliorant la structure du chromophore qui nous a donné la valeur de λ_{max} la plus élevée (1P), en ajoutant une double liaison C=C avant le thiophène dans la structure (D-thiophène-N=N-pyrimidine-A).

Dans le chapitre IV, nous avons sélectionné le thiophène et la pyrimidine comme fragments constituant le chromophore. En effet, la synthèse du chromophore résultant (thiophène-N=N-pyrimidine) a été démontrée comme étant faisable avec une absorption dans la région visible. Dans cette partie huit dérivés pyrimidine de type push-pull ayant quatre différents métallocénes comme groupements donneurs d'électrons et un groupement cyanoacrylique, qui joue à la fois le rôle de point d'ancrage et groupement accepteur d'électrons ont été étudiés en utilisant les méthodes DFT et TD-DFT. Ceci afin de déterminer les propriétés photovoltaïques de ces composés, telles que, l'injection d'électrons ΔG_{inj}, l'efficacité de récolte de la lumière (LHE) et la tension de circuit ouvert (V_{oc}) dans le but d'analyser la capacité de ces colorants dans la conversion d'énergie solaire.

Conclusion générale

Tous ces colorants ont montré une absorption dans la région du visible avec des forces d'oscillateur élevées et une importante efficacité de la récolte de la lumière LHE. Ce qui démontre l'efficacité non seulement du système π-conjugué mais aussi celle des groupements métallocényle comme donneurs d'électrons. Nous avons pu déterminer que le colorant (dye 5), qui implique un ferrocène comme groupement donneur et dans lequel le système π-conjugué est prolongé par un espaceur cyano-vinyle, présente la valeur de LHE la plus élevée. Ce qui nous a amené à suggérer que la combinaison d'un espaceur étendu comprenant des hétéroatomes avec un ferrocényle comme groupe donneur d'électrons contribuera considérablement à donner le sensibilisateur le plus efficace pour l'application DSSC.

Nous avons ensuite étudié ces systèmes de huit colorants liés aux semi-conducteur $(TiO_2)_n$ avec n=1,2,3,4. Nous avons pu démontrer qu'après liaison à l'oxyde de titane, tous les colorants présentent une absorption décalée vers le rouge avec des forces d'oscillateur f et des efficacités de la récolte de la lumière LHE améliorées. D'autre part, la présence de dichlorométhane comme solvant spécifique a été démontrée comme améliorant les performances des chromophores étudiés dans les DSSC.

Dans le dernier chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de l'élongation de la chaine π conjuguée sur l'efficacité des colorants dans les DSSC ainsi que l'effet de substitution du thiophène dans l'espaceur π par d'autres noyaux aromatiques. Nous avons aussi fait l'étude des propriétés électroniques et optiques des systèmes colorant@$(TiO_2)_9$. Nous avons noté une augmentation dans les valeurs des forces d'oscillateur et par la suite dans la valeur des LHE lorsque la chaine π est étendue. Nous avons aussi prouvé que le chromophore Bn'4 possède la force motrice d'injection d'électrons la plus élevée, cela signifie qu'il peut avoir une efficacité de conversion de la lumière supérieure à celle des autres homologues.

Pour étudier l'effet de substitution du thiophène nous avons remplacé ce dernier par un cyclopentadiene ensuite par un pyrrole. Nous avons constaté un décalage vers le rouge pour les molécules 5C et 5P dans les longueurs d'onde maximales. Cet effet bathochromique peut être attribué à la forte conjugaison π lorsque les cycles pyrrole et cyclopentadiene sont introduit dans l'espaceur π. On a noté aussi des valeurs élevées

de forces d'oscillateur **f** et de LHE pour toutes les molécules en particulier le chromophore 5P qui détient la valeur la plus grande de force d'oscillateur et par conséquent la valeur de LHE la plus élevée. On a pu conclure que ce colorant (5P) est le photosensibilisateur le plus efficace pour les applications DSSC.

En dernier, nous avons fait l'étude des colorants Dye5, 5C et 5P liés au $(TiO_2)_9$, nous avons démontré qu'après liaison à l'oxyde de titane, les colorants présentaient une absorption décalée vers le rouge avec des forces d'oscillateur et des efficacités de la récolte de la lumière LHE améliorées. D'autre part, les performances photovoltaïques des chromophores étudiés ont été améliorées en présence du dichlorométhane comme solvant spécifique.

En conclusion, nous espérons que les résultats obtenus dans ce travail seront utiles pour d'autres recherches dans le domaine des colorants organométalliques pour améliorer les performances des cellules solaires à colorant.

Les résultats acquis au cours de ces années de recherche ouvrent la voie à plusieurs perspectives pour améliorer encore plus les rendements photovoltaïques atteints. Plus particulièrement, le développement de ces nouveaux photo-sensibilisateurs organométalliques en modifiant la nature de l'espaceur π-conjugué et/ou du groupement donneur d'électrons, ainsi que le groupement d'ancrage ou encore en utilisant ces chromophores en présence d'un électrolyte à potentiel d'oxydation élevé.

Dans l'avenir nous espérons pouvoir développer de nouveaux colorants tels que les dérivés de la phthalocyanine et de la porphyrine afin d'explorer la possibilité de fabriquer des DSSC transparents. Les propriétés d'absorption et photo-électrochimiques de ces composés indiquent qu'ils sont de bons candidats pour une telle application.

Etude quantique de molécules organométalliques à usage en photovoltaïque.

Résumé : Dans le cadre de cette thèse nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la DFT dépendante du temps (TD-DFT) afin de déterminer la performance photovoltaïque d'une série de colorants organométalliques de type push-pull. Les calculs théoriques réalisés nous permettent de quantifier les principaux facteurs tels que l'efficacité de la récolte de la lumière (LHE), la force motrice d'injection d'électrons (ΔG_{inj}) et la tension de circuit ouvert (V_{oc}). De plus, Nous avons étudié l'effet de liaison des chromophores à l'oxyde de titane. Les valeurs des ΔG_{solv} des enthalpies libres de Gibbs de solvatation ont été examinées afin de choisir le solvant spécifique. L'effet de la solvatation a été aussi pris en considération dans cette étude en utilisant le modèle IEF-PCM.

Abstract: In this thesis, we used density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) to determine the photovoltaic performance of a series of organometallic push-pull dyes. The theoretical calculations performed allow us to quantify the main factors such as light harvesting efficiency (LHE), electron injection driving force (ΔG_{inj}) and open circuit voltage (V_{oc}). The binding effect of chromophores to titanium oxide was further studied. The values of the ΔG_{solv} of the free Gibbs enthalpies of solvation were examined in order to choose the specific solvent. The effect of solvation was also considered in this study using the IEF-PCM model.

ملخص: في هذه الأطروحة،استخدمنا نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وDFT المعتمدة على الوقت (TD-DFT) لتحديد الأداء الكهروضوئي لسلسلة من الأصباغ العضوية المعدنية. تسمحلنا الحسابات النظرية التي تم إجراؤها بتحديدالعوامل الرئيسية مثل كفاءة حصاد الضوء(LHE) ,والقوة الدافعة لحقن الإلكترون(ΔG_{inj}) والجهد الكهربائي للدائرة المفتوحة (V_{oc}). تمت دراسة تأثيرارتباط الكروموفور بأكسيد التيتانيوم. تم فحص قيم ΔG_{solv} من أجل اختيارالمذيب المحدد. تم أخذ تأثيرالذوبان في الاعتبارأيضًا في هذه الدراسة باستخدام نموذج IEF-PCM.

Mots clés : chromophores, push-pull, DFT, TD-DFT, DSSC.

Présentée par : BERREKHCHI BERRAHMA ChérifaAmina
Laboratoire de Chimie Théorique de Bio & Nanosystèmes. Faculté des Sciences, BP 89, Rue LARBI BEN MHIDI 22000 UDL SIDI BEL ABBES.
aminacherifa779@gmail.com