

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix -Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DOCTORALE EN SCIENCES, TECHNOLOGIE ET
GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DOCTORALE PHYSIQUE ET APPLICATIONS

BP: 812 Yaoundé
Email: crfdstg@uy1.uninet.cm



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace –Work –Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCE,
TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES

RESEARCH AND POSTGRADUATE TRAINING
UNIT FOR PHYSICS AND APPLICATIONS

P.O. BOX: 812 Yaoundé
Email: crfdstg@uy1.uninet.cm

LABORATOIRE DE MECANIQUE, MATERIAUX ET STRUCTURES.

LABORATORY OF MECHANICS, MATERIAL AND STRUCTURES.

Etude de la structure électronique, des propriétés optiques et thermodynamiques de l'acide 2-cyano-3- [4- (diphénylamino) phényl]prop-2-énoïque pour les cellules solaires à colorant

*Thèse présentée et soutenue en vue de l'obtention du Doctorat/PhD en
Physique*

Option : Sciences des Matériaux

Par :

FONKEM Claude Charly

Matricule : 15T2974

Master en Physique

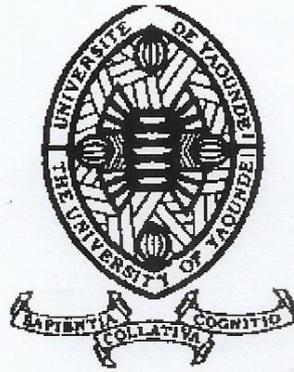
Sous la codirection de :

GEH Wilson EJUH
Maître de Conférences
Université de Dschang

NDJAKA Jean-Marie Bienvenu
Professeur
Université de Yaoundé I

Année 2022





DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DEPARTMENT OF PHYSICS

ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THÈSE DE
DOCTORAT/PhD

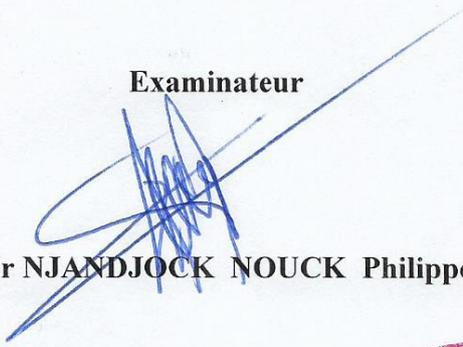
Nous soussignés, Professeur **OWONO OWONO Luc Calvin** et Professeur **NJANDJOCK NOUCK Philippe**, respectivement Président et Examineur du jury de la Thèse de Doctorat/PhD de Monsieur **FONKEM Claude Charly**, Matricule **15T2974**, préparée sous la supervision des Professeurs **NDJAKA Jean-Marie Bienvenu** et **GEH Wilson EJUH** intitulée : « **ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE, DES PROPRIETES OPTIQUES ET THERMODYNAMIQUES DE L'ACIDE 2-CYANO-3- [4- (DIPHENYLAMINO) PHENYL]PROP-2-ENOÏQUE POUR LES CELLULES SOLAIRES A COLORANT** », soutenue le **lundi, 04 Juillet 2022**, en vue de l'obtention du grade de Docteur/PhD en Physique, Spécialité **Mécanique, Matériaux et Structures**, Option **Sciences des Matériaux**, attestons que toutes les corrections demandées par le jury de soutenance ont été effectuées.

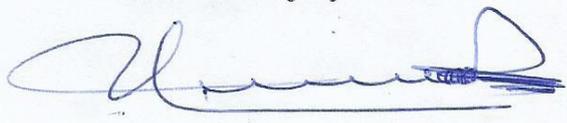
En foi de quoi, la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le **18 JUL 2022**

Examineur

Président du jury


Pr **NJANDJOCK NOUCK Philippe**


Pr **OWONO OWONO Luc Calvin**

Visa du Chef de Département de Physique

Le Chef de Département
Pr **NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**

DÉDICACE

Je dédie cette thèse

À la mémoire de mon père

REMERCIEMENTS

Ce travail est une expérience unique, l'intrication d'un travail scolaire et professionnel jalonné de découvertes et de rencontres. D'un certain point de vue, il pourrait être personnifié par les différentes personnes qui y ont contribué. Qu'elles trouvent ici, l'expression de mes plus sincères remerciements, pour leurs précieux conseils et leur soutien.

Je remercie tout d'abord l'Eternel Dieu, pour toutes les Grâces qu'il ne cesse de m'accorder.

Je remercie le **Pr NDJAKA Jean-Marie Bienvenu** pour m'avoir accueilli au sein du groupe de recherche et pour la confiance qu'il m'a accordée en me confiant ce travail de Doctorat. Professeur, je vous serai toujours reconnaissant pour vos enseignements, votre encadrement, vos conseils, votre immense compréhension, votre paternité et votre grande disponibilité.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au **Pr Geh Wilson EJUH** mon codirecteur de thèse, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler depuis l'initiation à la recherche en master, jusqu'à l'aboutissement de ce travail. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, ses encouragements, sa patience, son analyse critique de mon travail et pour le logiciel GAUSSIAN 09W avec lequel nous avons mené nos études.

Je remercie **Pr OWONO OWONO Luc Calvin** pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.

Je remercie **Pr NJANDJOCK NOUCK Philippe**, **Pr BEN-BOLIE Germain**, **Pr SAÏDOU**, **Pr ADJIA ZANGUE Henriette**, pour leurs conseils, leurs encouragements et pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Mes sincères remerciements vont également à tous les enseignants du Laboratoire de Sciences des Matériaux, notamment **Pr ZEKENG Serge**, **Pr NDOP Joseph**, **Pr WAKATA Annie**, **Dr TCHOFFO Fidèle**, **Dr FOUEDJO David**, **Dr EDONGUE Hervais**.

Une pensée particulière va à tous les enseignants du Département de Physique de la Faculté des Sciences des universités de Yaoundé I, Dschang et Maroua, particulièrement tous ceux qui ont contribué à ma formation à travers leurs enseignements.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au **Pr KENGA Richard** et à son épouse sans qui nous ne serions peut-être pas là aujourd'hui.

Je tiens à remercier le **Dr NKOBEA Boniface FONTEM** et son épouse pour leur soutien constant et leurs encouragements.

Je remercie tous les Docteurs et Doctorants du Laboratoire de Sciences des Matériaux de l'Université de Yaoundé I, notamment **Dr OTTOU ABE Martin Thierry, Dr TEYOU NGOUPO Ariel, Dr YOSSA KAMSI Richard Arnaud, Dr TADJOUTE ASSATSE Yannick, Dr MVEME COME Damien Désire, Dr NJEUMEN Christian Aimé, Dr FANKAM FANKAM Jean Baptiste** pour le soutien, les encouragements et la fraternité.

Je dis également merci à mes camarades de laboratoire : **ABOMO ABEGA Franck, FOMEKONG Ludovic** pour leur aide, leur gentillesse au quotidien, leurs encouragements et pour les bons moments passés ensemble.

Je remercie ma chère et tendre épouse **CHOUNDONG JIOFACK Diane** qui n'a cessé de me soutenir tout au long de ce travail ainsi que nos enfants **Christine, Bryan et Kylian** qui sont ma force et ma source d'inspiration.

A ma mère **LONFO Rachel** et à sa coépouse **JIOGUE Florence**, je vous remercie pour votre soutien quotidien, vos encouragements et vos sacrifices durant toutes les années de mes études.

A mon oncle le sénateur **TSOMELOU Jean** je te suis infiniment reconnaissant pour ton soutien quotidien et tes vos sacrifices.

Je remercie également tous mes frères et sœurs à savoir **KANO Herman, TENNY William, DZOUZOU Rommel, TSAFACK Judith, FEJIO Francine, TIOSSOCK Aurelie, KITIO Falone, NGEUFACK Bernice, KAGO Jostel, JIOGUE Christelle, TCHOFFO Gildas** pour leur soutien et leur aide.

Je dis également merci à mes oncles et tantes particulièrement **TIOLACK Pierre, DZOUK Ferdinand, NGOUFFO Gilles, TSAFACK Romain, le capitaine TIOSSOCK Saturin, NGUEKAM Hortense, MADJO Clarisse** pour leur soutien multiforme.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à toute ma belle-famille, particulièrement à mes beaux-parents M. et Dr **CHOUNDONG** qui n'ont ménagé aucun effort. Merci pour vos conseils et votre soutien constant.

J'adresse un grand merci à **CHOUNDONG Ronald** grâce à qui nous avons eu une machine de bonne performance pour effectuer nos calculs.

A mes amis et à tous ceux dont les noms ne figurent pas ici ne vous sentez pas oubliés, je vous suis infiniment reconnaissant.

RESUME

A l'aide la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode ab initio, la structure électronique, les propriétés optiques et thermodynamiques de l'acide 2-cyano-3- [4-(diphénylamino) phényl]prop-2-énoïque (**L0**) ont été étudiées dans l'optique de l'utiliser comme colorant dans les cellules solaires à colorant (DSSC). L'analyse des paramètres géométriques et des spectres IR et Raman a montré une molécule stable et des valeurs en accord avec les valeurs expérimentales, ce qui nous a permis de confirmer la structure et les méthodes de calculs utilisées. L'analyse de sa structure électronique montre un gap faible avec la DFT/B3LYP (3,14eV) et une disposition des électrons dans les orbitales HOMO-LUMO qui favorise l'injection des électrons dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur. Ceci valide le choix porté sur lui pour une utilisation dans les cellules solaires à colorant. Par ailleurs, les grandes valeurs obtenues pour le moment dipolaire, la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre, l'indice de réfraction, la susceptibilité électrique et la constante diélectrique, suggèrent qu'elle a de fortes applications en optique, en photonique et en optique non linéaire.

Des études ont aussi été faites en dopant le groupement d'ancrage d'acide cyanoacrylique par les éléments suivant : Br, Cl, N, TiO₂ et d'autres en dopant le groupement donneur triphénylamine par le potassium. La structure électronique, les propriétés optiques et thermodynamiques de ces molécules ont été étudiées et comparées à celles de la molécule initiale. De ces études, trois molécules présentent des gaps inférieurs à 3.0 eV. Il s'agit de **TiO22** (2.90 eV), **LK(1)** (2.842eV) et **LK(2)** (2.758eV). L'analyse des propriétés thermodynamiques montre que la capacité calorifique et l'enthalpie de ces trois molécules sont supérieures à ceux de L0, ce qui démontre une facilité pour elles à libérer les électrons et une résistance plus grande à la variation de la température. Les faibles valeurs du gap, la disposition des niveaux d'énergie HOMO-LUMO et les propriétés thermodynamiques de ces trois molécules font d'elles des alternatives à **L0** dans les DSSC. Parmi ces trois molécules, les plus grandes valeurs pour le moment dipolaire ($6.727 \times 10^{-29} \text{C.m}$), la polarisabilité ($616.814 \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$), l'hyperpolarisabilité ($5743.28110^{-52} \text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$), l'indice de réfraction (2.146), la susceptibilité électrique (3.607) et la constante diélectrique (4.607) sont obtenues avec **LK(2)**. Ces valeurs font de cette molécule un très bon substitut de **L0** et candidat pour une application en optique, en photonique et en optique non linéaire.

Mots clés : DSSC, colorant, DFT, HF, structure électronique, propriétés thermodynamiques, propriétés d'optique non linéaire.

ABSTRACT

The electronic structure, optical and thermodynamic properties of the 2-cyano-3-[4-(diphenylamino) phenyl]prop-2-enoic acid (L0) molecule were studied using density functional theory (DFT) and Hartree-Fock (HF) for use as a dye in dye-sensitized solar cells (DSSC). The analysis of geometrical parameters and IR and Raman spectra showed a stable molecule and values in good agreement with experimental values, which allowed us to confirm our structure and calculation methods. The analysis of its electronic structure shows a low gap with DFT/B3LYP (3.14eV) and an arrangement of electrons in the HOMO-LUMO orbitals which favors the injection of electrons into the conduction band of the semiconductor oxide. This validates the choice of this molecule for use in DSSCs. Also, the large values obtained for the dipole moment, the polarizability, the first order molecular hyperpolarizability, the refractive index, the electrical susceptibility and the dielectric constant, suggest that it has strong applications in optics, photonics and nonlinear optics.

We also made studies by doping the cyanoacrylic acid anchoring group (by the following elements: Br, Cl, N, TiO₂) and another one by doping the triphenylamine donor group by potassium. The electronic structure, optical and thermodynamic properties of these molecules have been studied and compared to those of L0. From these studies, three molecules present lower gaps than 3.0 eV. They are TiO₂2 (2.90 eV), LK(1) (2.842eV) and LK(2) (2.758eV). The analysis of the thermodynamic properties shows that the heat capacity and enthalpy of these three molecules are higher than those of L0, which demonstrates an ease for them to release electrons and a greater resistance to the variation of the temperature. The gap values, the arrangement of HOMO-LUMO energy levels and the thermodynamic properties of these three molecules make them good alternatives to L0 in DSSCs. Among these three molecules, the largest values for dipole moment ($6.727 \times 10^{-29} \text{C.m}$), polarizability ($616.814 \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$), hyperpolarizability ($5743.28110^{-52} \text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$), refractive index (2.146), electrical susceptibility (3.607) and dielectric constant (4.607) are obtained with LK(2). These values make this molecule a very good candidate for application in optics, photonics and nonlinear optics.

Key words: DSSC, dye, DFT, HF, electronic structure, thermodynamic properties, nonlinear optics properties.

TABLE DES MATIERES

DÉDICACE.....	i
REMERCIEMENTS	ii
RESUME.....	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIERES	vi
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xiii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1. REVUE DE LA LITTERATURE.....	4
1.1. Généralités	4
1.1.1. Contexte énergétique.....	4
1.1.2. Conversion photovoltaïque	5
1.1.3. Paramètres clés d'une cellule solaire	9
1.2. Revue de la technologie et du marché photovoltaïque	11
1.2.1. La première génération.....	12
1.2.2. La seconde génération	13
1.2.3. La troisième génération.....	13
1.3. Cellule Solaire à Colorant.....	16
1.3.1. Principe de fonctionnement.....	16
1.3.2. Description de la cellule	17
1.4. Etat de l'art sur les colorants	21
1.4.1. Colorants à base de complexes de ruthénium	21
1.4.2. Colorants de type donneur-accepteur (push-pull)	23
1.5. Acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]- Prop-2-énoïque	31
1.6. Caractérisation théorique du colorant.....	33
1.7. Dopage chimique moléculaire pour l'amélioration des performances des molécules organiques	34
1.8. Quelques applications des colorants.....	36
1.8.1. Application dans les cellules solaires à colorant.....	36
1.8.2. Autres applications.....	37
CHAPITRE 2. METHODOLOGIE.....	39
2.1. Méthodes ab initio	39

2.1.1.	L'équation de Schrödinger	39
2.1.2.	L'approximation de Born-Oppenheimer (BO).....	41
2.1.3.	L'approximation de Hartree	42
2.1.4.	L'approximation de Hartree-Fock.....	43
2.1.5.	Formulation de la corrélation électronique	44
2.2.	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	45
2.2.1.	Densité électronique	46
2.2.2.	Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	47
2.2.3.	Equations de Kohn-Sham.....	48
2.2.4.	Approximations de l'énergie d'échange-corrélation.....	50
2.3.	Méthodologies	57
2.3.1.	Détermination des Propriétés électroniques et des descripteurs moléculaires quantiques de réactivité	57
2.3.2.	Méthodologie de détermination des propriétés non-linéaires	60
2.3.3.	Méthodologie de détermination des propriétés optiques.....	62
2.3.4.	Méthodologie de détermination des propriétés thermodynamiques	62
2.3.5.	Méthodologie de détermination des fréquences vibrationnelles des spectres IR et Raman	65
2.4.	Présentation du code de simulation Gaussian 09W et de visualisation GaussView05 67	
2.4.1.	Gaussian	67
2.4.2.	GaussView	69
CHAPITRE 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION		70
3.1.	Etude ab-initio et DFT des propriétés optoélectroniques et thermodynamiques de l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]- Prop-2-énoïque.....	70
3.1.1.	Propriétés structurales	70
3.1.2.	Energies et analyse des orbitales moléculaires.....	83
3.1.3.	Propriétés d'optique non linéaire	84
3.1.4.	Propriétés optoélectroniques	85
3.1.5.	Propriétés thermodynamiques	86
3.2.	Etude DFT de l'influence du dopage sur le groupe accepteur de l'acide 2-cyano-3- [4-(diphénylamino)phényl]- Prop-2-énoïque	87
3.2.1.	Propriétés structurales	87
3.2.2.	Energies et analyse des orbitales moléculaires.....	90
3.2.3.	Propriétés d'optique non linéaire	91

3.2.4. Propriétés optoélectroniques	92
3.2.5. Propriétés thermodynamiques	93
3.3. Etude ab-initio et DFT de l'influence du dopage au potassium sur le groupe donneur de l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]- Prop-2-énoïque	94
3.3.1. Propriétés structurales	94
3.3.2. Energies, orbitales moléculaires et paramètres de réactivité chimique.....	100
3.3.3. Propriétés d'optique non linéaire	103
3.3.4. Propriétés optoélectroniques	104
3.3.5. Propriétés thermodynamiques	105
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	107
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	110
LISTE DES PUBLICATIONS.....	122

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Production mondiale en énergie renouvelable par type de ressource [12].....	5
Figure 1-2 : Photo d'un satellite alimenté par des panneaux solaires, en orbite autour de la Terre. [17].....	6
Figure 1-3 : Schéma correspondant à la définition d'un semi-conducteur	7
Figure 1-4 : Principe simplifié du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque composée d'une jonction p-n et application de cette jonction pour la séparation de charges	8
Figure 1-5 : Spectre lumineux AM 0 et AM 1.5G [19]	8
Figure 1-6 : Air mass [20]	9
Figure 1-7 : Courbe J(V) d'une cellule photovoltaïque	9
Figure 1-8: Evolution de la technologie du photovoltaïque [22]	11
Figure 1-9 : Cellules solaires à base de silicium monocristallin et polycristallin [23]	12
Figure 1-10 : Exemples de cellules photovoltaïques de seconde génération : (A) cellules de calculatrice à base de silicium amorphe; (B) cellules de type cuivre-indium-gallium-sélénium [24]	13
Figure 1-11 : Cellule solaire à colorant [31]	15
Figure 1-12 : Composition et principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant [3]	17
Figure 1-13 : Schéma de la structure de la cellule de Grätzel.....	17
Figure 1-14 : Représentation des principaux modes de greffage d'un groupe -COOH sur un oxyde métallique	19
Figure 1-15 : Structures des colorants N3, N719 et N749	22
Figure 1-16 : Structures des colorants C106 et CYC B-11	23
Figure 1-17 : Structure D- π -A	24
Figure 1-18 : Structures des colorants SM315, ADEKA-1 et LEG4	25
Figure 1-19 : Structures des colorants NKX-2677 et NKX-2700	25
Figure 1-20 : Structures des colorants D149 et D205	26
Figure 1-21 : Structure du colorant 1	26
Figure 1-22 : Structure des colorants TC101 et TC102	27
Figure 1-23: Structure des colorants LJ1 (à gauche) et L1(à droite).....	27
Figure 1-24 : Structure du colorant TA-St-CA et du colorant TA-DM-CA	28
Figure 1-25 : Structure du colorant 2 (gauche) et du colorant 3 (droite)	28
Figure 1-26 : Structure des colorants 4, DEK1, DEK2 et FNE46	29
Figure 1-27 : Structure du colorant 18 (gauche) et du colorant 19 (droite)	30
Figure 1-28: Structure des colorants C217, C219, RK1 et Y123	31
Figure 1-29: acide 2-cyano-3-[4 (diphénylamino) phényl]acrylique	31
Figure 1-30: A. Façade de l'école polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)[98] B. Lampions fabriqués par SONY [99].....	36
Figure 1-31 : Sac à dos avec DSSC intégré et tablette numérique avec clavier solaire intégré [100]	37
Figure 1-32 : télévision LG OLED (à gauche) [104] et laser à colorant Candela (à droite) [105]	37
Figure 2-1: Cycle d'auto-cohérence DFT	56

Figure 3-1 : structure optimisée	70
Figure 3-2 : Spectre infrarouge et Raman obtenu avec la B3LYP/6-31+G(d,p).....	75
Figure 3-3 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO.....	84
Figure 3-4 : Structures optimisées de L0, LCl, LBr, N1, N2, TiO21et TiO22 obtenues avec la méthode DFT / B3LYP / 6-31+G (d,p).	88
Figure 3-5 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de L0, TiO21 et TiO22 obtenus avec la B3LYP/6-31+G(d,p).	91
Figure 3-6 : Structures optimisées des molécules obtenues avec la B3LYP/6-311G(dp)	94
Figure 3-7 : Spectres infrarouge et Raman de L0 obtenus avec la 6-311Gdp.....	99
Figure 3-8: spectres infrarouge et Raman de LK(1) obtenus avec la 6-311Gdp	99
Figure 3-9 : Spectres infrarouge et Raman LK(2) obtenus avec la 6-311Gdp.....	100
Figure 3-10: Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de L0	102
Figure 3-11 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de LK(1).....	102
Figure 3-12: Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de LK(2).....	103

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1 Energies minimales RHF, B3LYP et WB97XD des molécules optimisées.	70
Tableau 3-2 : Longueurs des liaisons (\AA) entre atomes obtenues avec RHF, B3LYP et WB97XD) en utilisant la base 6-31+G**	71
Tableau 3-3 : Angles de liaison obtenues avec RHF, B3LYP et WB97XD en utilisant l'ensemble de base 6-31+G**	73
Tableau 3-4 : Fréquences, intensités infrarouge et activités Raman.....	76
Tableau 3-5 : Gap (eV), potentiel chimique (μ), dureté absolue (η), mollesse (S), électronégativité (χ), indice électrophile de la molécule (ω).....	84
Tableau 3-6 : Polarisabilité moyenne ($\alpha_0 \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$); anisotropie ($\Delta\alpha \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$), moment dipolaire ($\mu_{\text{tot}} \times 10^{-29} \text{C.m}$) et Hyper-polarisabilité ($\beta_0 \times 10^{-52} \text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$) de l'acide 2-cyano-3-[4 (diphénylamino) phényl]acrylique obtenues avec RHF, B3LYP et WB97XD) en utilisant la base 6-31+G(d,p).....	85
Tableau 3-7 : Volume $V(\text{m}^3)$, champ moyen $E(\text{V m}^{-1})$, densité de polarisation $P(\text{Cm}^{-2})$, susceptibilité électrique χ , constante diélectrique ϵ_r , vecteur déplacement $D(\text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-2})$ et indice de réfraction η	86
Tableau 3-8 : Energie vibratoire du point zéro (ZPVE), somme électronique avec la correction d'énergie du point zéro(E_0), correction d'énergie thermique(W), correction d'enthalpie (H), énergie libre thermique(F) et énergie thermique (E_{th}), en Kcal/mol. Capacité calorifique (Cv) et entropie (S) en Cal/Mol. Kelvin.	87
Tableau 3-9 :L: Longueur des liaisons (\AA) ; A: angles de liaison ($^\circ$) ; les valeurs entre parenthèse sont celles de L0 trouvées dans la littérature [86].....	89
Tableau 3-10:Gap (eV), potentiel chimique (μ), dureté absolue (η), mollesse (S), électronégativité (χ), indice électrophile de la molécule (ω) obtenues avec la B3LYP/6-31+G(d,p).....	90
Tableau 3-11: Polarisabilité moyenne ($\alpha_0 \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$), anisotropie ($\Delta\alpha \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$), moment dipolaire ($\mu_{\text{tot}} \times 10^{-29} \text{C.m}$) et l'hyper-polarisabilité ($\beta_0 \times 10^{-52} \text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$) obtenus avec la B3LYP/6- 31 + G **	92
Tableau 3-12: Volume V, champ électrique moyen E, densité de polarisation P, susceptibilité électrique χ , constante diélectrique ϵ_r , vecteur déplacement D et indice de réfraction η	93
Tableau 3-13: Energie vibratoire du point zéro (ZPVE), énergie thermique (E_{th}), en Kcal/mol. Capacité calorifique (Cv) et entropie (S) en Cal/Mol. Kelvin.	93
Tableau 3-14 : Énergies minimales des molécules optimisées.	95
Tableau 3-15 :R : longueur des liaisons (\AA) et A : angles de liaison ($^\circ$) obtenus en utilisant la base 6-311G(d,p).....	96
Tableau 3-16 : Angles de liaison obtenus en utilisant la base 6-311G(d,p).....	97
Tableau 3-17: Fréquences vibrationnelles et mouvements associés obtenus avec la DFT/6-311G (d,p).	98
Tableau 3-18:Energie HOMO-LUMO et paramètres de réactivité chimique obtenus en utilisant la HF et la DFT avec les bases 6-31G (d, p) et 6-311G (d, p).....	100
Tableau 3-19: Polarisabilité moyenne ($\alpha_0 \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$), anisotropie ($\Delta\alpha \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$), moment dipolaire ($\mu_{\text{tot}} \times 10^{-29} \text{C.m}$) et Hyper-polarisabilité ($\beta_0 \times 10^{-52} \text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$) de l'acide 2-	

cyano-3-[4 (diphénylamino) phényl]acrylique obtenus avec RHF, B3LYP et WB97XD) en utilisant la base 6-31+G(d,p).....	103
Tableau 3-20 : Champ moyen $E(\text{V m}^{-1})$, densité de polarisation $P(\text{Cm}^{-2})$, susceptibilité électrique χ , constante diélectrique ϵ_r , vecteur déplacement $D(\text{C}^2\text{m}^2\text{J}^{-2})$ et indice de réfraction η	104
Tableau 3-21: Energie vibratoire du point zéro (ZPVE) et énergie thermique (E_{th}) en Kcal/mol. Capacité calorifique (C_v) et entropie (S) en Cal/Mol. Kelvin.....	105

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AM : Masse d'Air

B3LYP : Fonctionnelle hybride d'échange-corrélation, à trois paramètres, de Becke (B) combinée avec la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP)

B3PW91 : Fonctionnelle hybride d'échange-corrélation, à trois paramètres, de Becke (B) combinée avec la fonctionnelle de corrélation de Perdew et Wang (PW91)

BC : Bande de Conduction

CI : configuration Interaction

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

DSSC : Cellules solaires à colorant

EA : Affinité électronique

E_g : Gap énergétique

FF: Facteur de Forme

FTO : Oxyde d'étain-Fluor

GGA : Approximation du gradient généralisé

GTO : Orbitale de type gaussienne

HF : Hartree-Fock

HOMO : Orbitale moléculaire la plus haute occupée

ICT: Transfert de charge interne

IP : potentiel d'ionisation

IR : Infrarouge

ITO : Oxyde d'indium-étain

J_{CC} : Courant de court-circuit

LDA : Approximation de la densité locale

LSDA : Approximation de la densité locale de spin

LUMO : Orbitale moléculaire la plus basse vacante

MCSCF : Multi-Configuration Self Consistent Field

MLCT : Transfert de charge du métal au ligand

MP_n : Mollet Plesset d'ordre n

OA : Orbital Atomique

OFET : Transistor organique à effet de champ

OLED : Diode organique émettant la lumière

OPV : Photovoltaïque organique

P_{max} : Puissance maximale

SC : Semi-Conducteur

SCRIF : Champ de réaction auto-cohérent

STO : Orbitale de type Slater

TCO : Oxyde conducteur transparent

TPA : triphénylamine

UV-vis : Ultraviolet-visible

V_{CO} : tension de circuit-ouvert

ZPE : Energie du point zéro

INTRODUCTION GENERALE

Au cours du dernier siècle, le mot énergie a peu à peu gagné en importance et en signification. Depuis la fin du 20^{ème} siècle, il est au cœur de tous les débats et se révèle finalement, être l'un des défis majeurs que les sociétés développées doivent relever. L'essentiel de la consommation énergétique mondiale est assuré par l'exploitation de ressources fossiles non renouvelables, comme le pétrole, le gaz ou encore le charbon [1]. Or, comme leur nom l'indique, ces énergies sont considérées comme des énergies épuisables. Les ressources fossiles posent plusieurs problèmes : épuisement des réserves naturelles, tensions géopolitiques qu'elles génèrent, impacts économiques et environnementaux tout comme la participation au réchauffement climatique avec des émissions de gaz à effet de serre. En outre, la limitation de la quantité de ces réserves, l'accroissement de la demande d'énergie dans tous les pays du monde ont conduit aux questionnements concernant la garantie de l'accès à l'énergie pour les générations futures.

Dans ce contexte il devenait donc nécessaire de diversifier les sources d'énergies en les rendant moins coûteuses et plus propres pour l'environnement. Pour cela, de nombreuses recherches sont faites dans le domaine des énergies renouvelables dites vertes, comme les énergies éoliennes, géothermique, hydroélectrique, ou solaire. Parmi ces énergies, le photovoltaïque, consistant en la conversion directe de l'énergie solaire en électricité, a connu un essor important ces dernières années, avec des efficacités énergétiques de l'ordre de 29% pour les modules actuellement commercialisés (à base de silicium cristallin). Cette énergie pourrait donc représenter à brève échéance une alternative viable aux énergies fossiles. Toutefois, de nombreux progrès restent à réaliser dans ce domaine, notamment au niveau du coût de production des modules. En effet, les cellules solaires « classiques » à base de silicium restent chères et sont handicapées par des méthodes de production fortement consommatrices d'énergie. Le degré de pureté et le contrôle de la morphologie requis pour les matériaux les plus performants limitent leur application dans le domaine « grand-public » du fait des coûts élevés des dispositifs. D'autre part, les cellules au silicium cristallin sont peu efficaces sous faible éclairement, notamment en lumière diffuse lors d'épisodes nuageux. Une attention croissante est donc actuellement portée au développement d'alternatives bon marché par rapport aux cellules solaires à base de silicium cristallin.

Ainsi, parmi ces alternatives, les cellules solaires à colorant (DSSC) reçoivent une attention considérable depuis leur découverte en 1991 par Grätzel et al. [2,3]. Cette attention est due au fait qu'elles peuvent être assemblées à faible coût sur substrat flexible et évolutif comparé aux cellules photovoltaïques faites à base de silicium. Des cellules photovoltaïques

de ce type ont déjà montré une efficacité de conversion énergétique atteignant 12,3 % [4], ce qui en fait une excellente alternative aux cellules solaires à base de silicium commercialisées pour le grand public. Cependant, bien que certains industriels développent actuellement des produits utilisant des cellules solaires à colorant, que ce soit à l'échelle de prototypes ou de produits commercialement viables, cette technologie reste encore freinée dans son développement à grande échelle, notamment du fait de rendements de conversion énergétique encore trop faibles. Différentes améliorations, directement liées aux constituants de ce type de dispositifs sont ainsi étudiées pour remédier aux limitations actuelles de ces dispositifs et améliorer leurs performances. Le colorant occupe un rôle clé dans ces cellules parce qu'il a pour fonction l'absorption de la lumière dans le domaine du visible et l'injection du photon dans la bande de conduction du semi-conducteur. Au cours des dernières décennies, les colorants organiques ont été de plus en plus développés parce qu'ils présentent plusieurs avantages tels que le coefficient d'extinction molaire élevé, un procédé de synthèse simple, des effets nocifs réduits sur l'environnement et leur abondance [5,6]. Parmi ces colorants organiques, ceux à base de triphénylamine (TPA) comme l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]-prop-2-énoïque affichent des propriétés prometteuses pour le développement des DSSC grâce au concept D- π -A (un donneur, un groupe de liaison et un groupe accepteur/ancrage) [7-10]. L'élaboration de nouveaux colorants, de manière à augmenter la collecte de la lumière solaire, constitue notamment l'un des principaux axes de recherche du domaine.

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse est de modéliser et de caractériser des colorants novateurs à partir de l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]prop-2-énoïque pour une utilisation dans les cellules solaires à colorant. De façon spécifique, nous allons tout d'abord faire une étude du gap d'énergie, de la répartition des orbitales HOMO-LUMO, des propriétés optiques et thermodynamiques de la molécule. Ensuite, nous allons faire un dopage et reprendre les études précédentes afin d'étudier les effets de ce dopage. Nous allons également étudier l'influence du dopage sur les propriétés optoélectroniques et d'optique non linéaire de ce colorant pour une possible application dans des domaines autres que le photovoltaïque.

Ce document est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une revue de la littérature divisée en deux grandes parties : La première partie de ce chapitre est consacrée aux généralités sur les cellules solaires photovoltaïques et la revue de la technologie sur le photovoltaïque. La deuxième partie est dédiée aux cellules solaires à colorant. Après une description de la

cellule, on explique son principe de fonctionnement et on donne un aperçu sur l'évolution des colorants depuis le début de leur utilisation dans les cellules solaires jusqu'à nos jours.

- Le second chapitre est consacré à la méthodologie et à la présentation du code de simulation numérique Gaussian 09W.
- Le chapitre 3 présente les résultats obtenus après simulations numériques en utilisant les méthodes ab initio et DFT ainsi que les discussions sur ces résultats.

CHAPITRE 1. REVUE DE LA LITTÉRATURE

Bien que les cellules solaires réalisées à base de silicium atteignent des rendements élevés, leurs coûts de fabrication important et leurs poids élevés sont des obstacles à leur utilisation massive par les particuliers ou les industriels. De nouvelles alternatives intéressantes ont été trouvées afin de réduire considérablement le coût de ces cellules, parmi elles : la cellule solaire à colorant qui est un dispositif qui convertit la lumière solaire en électricité avec un coût relativement bas. Ce chapitre sera consacré tout d'abord à une revue de la littérature sur la conversion photovoltaïque en générale, ensuite à la technologie des cellules solaires à colorant et pour finir à l'état de l'art sur les colorants et leurs applications.

1.1. Généralités

1.1.1. Contexte énergétique

Les besoins en énergie fossile de l'humanité n'ont cessé de croître au cours de son évolution. En raison de l'augmentation de la population mondiale et du développement de nouveaux pays émergents, une hausse de presque 50 % de la consommation en énergie fossile est à prévoir entre 2005 et 2030 [11]. En prenant cette tendance en compte et en sachant que les réserves sont limitées, on doit s'attendre à une pénurie de pétrole en 2040, de gaz en 2042. Il ne restera donc que le charbon comme énergie fossile mais qui pourra à son tour disparaître en 2112 [11]. Bien que ces dates puissent encore évoluer suite à la découverte de nouveaux gisements, la raréfaction des réserves d'énergies fossiles est bien d'actualité. Au-delà de la diminution des ressources d'énergie fossile, la production d'énergie à partir de leur combustion est néfaste pour la planète car elle s'accompagne d'un dégagement de CO₂ qui participe à l'effet de serre et donc au réchauffement climatique. Il faut savoir que le taux de CO₂ a augmenté en raison des activités humaines de plus de 20% durant les cinquante dernières années et que plus de la moitié du CO₂ émis provient des combustibles fossiles.

Au regard des arguments précédents, il devient nécessaire de diversifier les sources d'énergies en les rendant moins coûteuses et plus propres pour l'environnement. Pour cela, les énergies renouvelables font, depuis ces dernières décennies, l'objet d'une attention grandissante à l'échelle mondiale. Comme le montre la *figure 1-1*, l'énergie hydroélectrique, l'une des plus anciennes productions électriques développées et qui bénéficie donc d'une grande maturité technologique, est aujourd'hui de très loin la première énergie renouvelable

mondiale. Viennent ensuite, l'énergie éolienne, l'énergie solaire et les autres énergies telles que la géothermie, la biomasse...

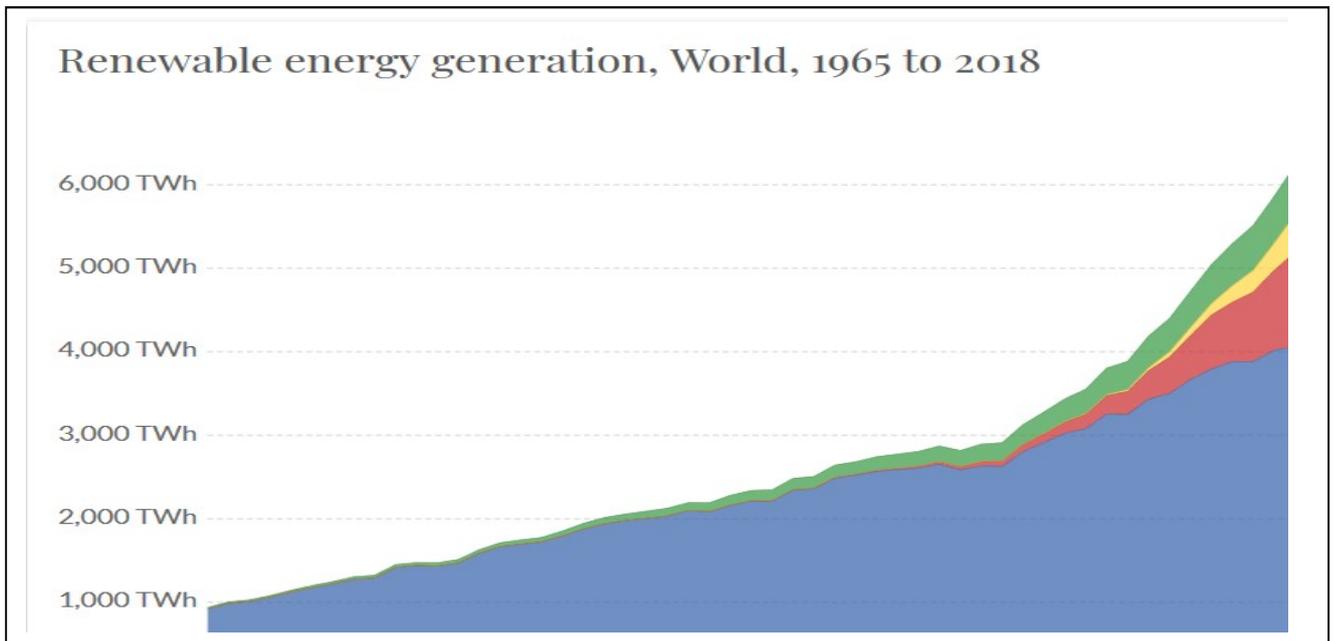


Figure 1-1 : Production mondiale en énergie renouvelable par type de ressource [12]

Bien que ne représentant encore qu'un faible pourcentage de la production énergétique actuelle, l'énergie solaire tend à se présenter comme une alternative viable aux énergies fossiles. En effet, en plus d'être répartie de manière relativement uniforme à la surface du globe terrestre, l'énergie fournie par le soleil représente plusieurs milliers de fois la demande énergétique mondiale actuelle. Cette énergie peut être exploitée de diverses façons, les plus connues étant le solaire thermique (chauffe-eau, chauffage solaire...) et la conversion photovoltaïque. Le photovoltaïque, a connu un important essor ces dernières années et permet d'atteindre en laboratoire, des rendements de conversion photovoltaïque de plus de 30 % pour les cellules solaires jonction simple à base de GaAs et plus de 29% pour les cellules solaires à base de Silicium par exemple [13].

1.1.2. Conversion photovoltaïque

1.1.2.1. Etat de l'art

Le terme photovoltaïque décrit un processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. L'effet photovoltaïque a été découvert en 1839 par Edmond Becquerel [14]. Plus tard, précisément en 1921, les explications apportées par Albert Einstein

sur l'effet photoélectrique lui vaudront le prix Nobel [15], mais cela restera une curiosité scientifique. Ce n'est qu'en 1954 qu'une équipe du laboratoire BELL fabriqua la première cellule photovoltaïque en silicium cristallin avec un rendement de 4% [16]. Les coûts de fabrication très élevés de ces cellules ont limité dans un premier temps leurs applications uniquement au spatial où tout autre mode d'alimentation d'énergie est exclu. Ce n'est que dans les années 70 que les premières applications terrestres voient le jour dans les sites très isolés. Puis, le photovoltaïque s'est progressivement généralisé, et en début des années 80, il s'est étendu en zones rurales, notamment sur les toitures des maisons. Ainsi, grâce aux progrès réalisés en termes d'efficacité et de diminution des coûts de production, les installations photovoltaïques ont connu un fort engouement et la puissance cumulée mondiale a largement augmenté. Aujourd'hui, la technologie de la conversion photovoltaïque dans les semi-conducteurs classiques, plus précisément les jonctions au silicium cristallin et polycristallin est la plus utilisée. Ce sont actuellement les cellules dominantes sur le marché du photovoltaïque, même si, la part de marché de la technologie des couches minces (CdTe, Cu(In; Ga)Se₂ etc. . .) est en train d'augmenter.

1.1.2.2. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

Les cellules photovoltaïques à base de silicium ont initialement été conçues pour l'aérospatial, dans le but d'assurer l'alimentation des satellites artificiels situés en orbite autour de la Terre, en convertissant l'énergie solaire en énergie électrique (*figure 1-2*).



Figure 1-2 : Photo d'un satellite alimenté par des panneaux solaires, en orbite autour de la Terre. [17]

Cette technologie des cellules photovoltaïques exploite les propriétés de matériaux dits semi-conducteurs tels que le silicium, qui est le plus couramment utilisé [18]. Un semi-

conducteur est un matériau 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 comme l'illustre la *figure 1-3*.

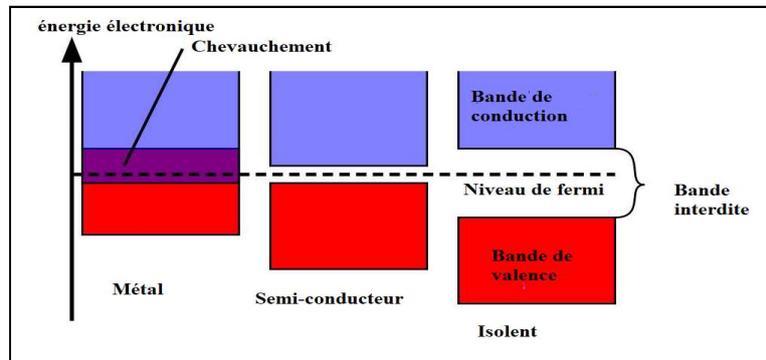


Figure 1-3 : Schéma correspondant à la définition d'un semi-conducteur

Certains matériaux semi-conducteurs possèdent un gap suffisamment faible pouvant permettre à un électron de passer de la bande de valence vers la bande de conduction du matériau, quand ceux-ci reçoivent la lumière solaire. Des charges négatives (électrons) et des charges positives (trous) sont alors simultanément créées 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 à deux électrodes distinctes, donnant ainsi naissance à un courant : c'est l'effet photovoltaïque.

Pour obtenir la séparation de la paire électron-trou, les couches actives dans les cellules photovoltaïques classiques comportent deux parties, l'une présentant un excès d'électrons (dite dopée n) et l'autre un déficit en électrons (dite dopée p). Lorsque les deux couches sont mises en contact, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p, conduisant à une jonction (dite p-n). La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p devient chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p permettant ainsi la séparation des charges (*figure 1-4*).

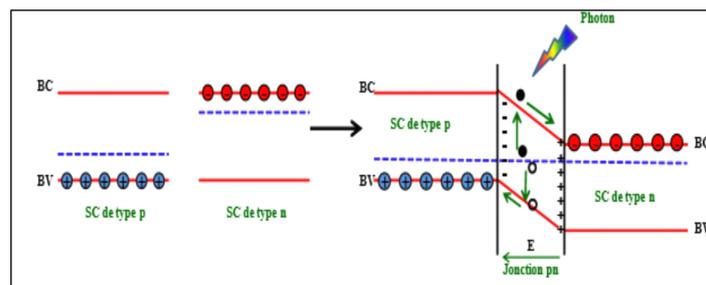


Figure 1-4 : Principe simplifié du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque composée d'une jonction p-n et application de cette jonction pour la séparation de charges

Pour obtenir une diode, il suffit juste d'ajouter des contacts métalliques sur les zones n et p. 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 dans 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.

1.1.2.3. Le spectre solaire

La lumière du soleil se compose de photons contenant une énergie correspondant aux différentes longueurs d'onde du spectre solaire. Il émet un rayonnement dont la longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet ($0,2 \mu\text{m}$) à l'infrarouge lointain ($2,5 \mu\text{m}$). Comme le montre la *figure 1-5*, La majorité des photons qu'émet le soleil se situe dans le visible, autour d'un pic à $0,5 \mu\text{m}$, soit 500 nm . L'irradiation solaire à la surface de la terre dépend de la position géographique, de l'altitude et des conditions climatiques.

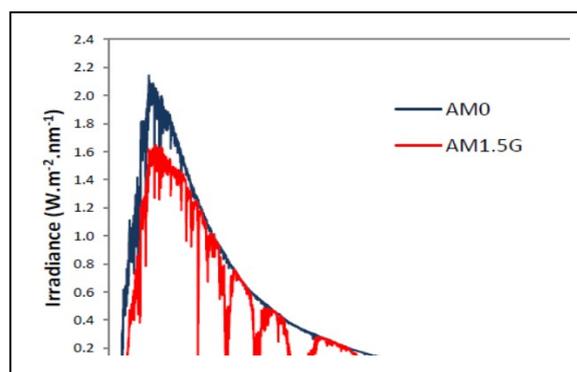


Figure 1-5 : Spectre lumineux AM 0 et AM 1.5G [19]

L'absorption des photons augmente avec la longueur traversée par la lumière dans l'atmosphère. Comme le montre la *figure 1-6*, pour une épaisseur l_0 de l'atmosphère, la longueur traversée l , est $l = l_0 / \cos\theta$. Le rapport l/l_0 est appelé air mass (AM). Le spectre AM0

correspond alors à une masse d'air nulle pour un rayonnement arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, et le spectre à la surface de la terre pour une incidence normale est appelé AM 1. Le spectre de référence dans le photovoltaïque correspond au spectre solaire global AM 1.5G, décrit par le standard ASTM G-173-03 (American Standard for Tests and Measurements), pour un angle d'incidence de $48,2^\circ$. Il correspond à une puissance d'éclairement de 1000 W.m^{-2} . La lettre G signifie « Global », indiquant ainsi que l'ensemble des radiations, qu'elles soient directes ou diffuses, sont prises en compte. Le profil du spectre AM 1.5G est recréé de façon artificielle dans les laboratoires à l'aide d'un filtre présent dans un simulateur solaire servant à caractériser les cellules photovoltaïques [15].

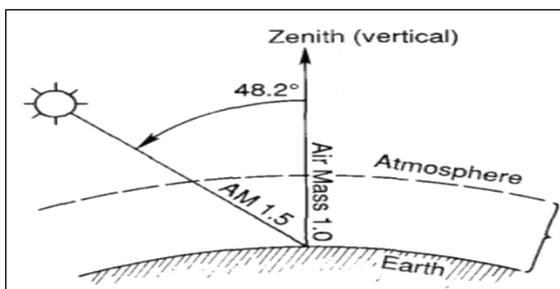


Figure 1-6 : Air mass [20]

1.1.3. Paramètres clés d'une cellule solaire

Les principales caractéristiques d'une cellule solaire sont extraites de la courbe densité de courant/tension, notée $J(V)$ (Figure 1.7), obtenue en faisant varier la tension électrique aux bornes de la cellule quand celle-ci est placée sous le simulateur solaire.

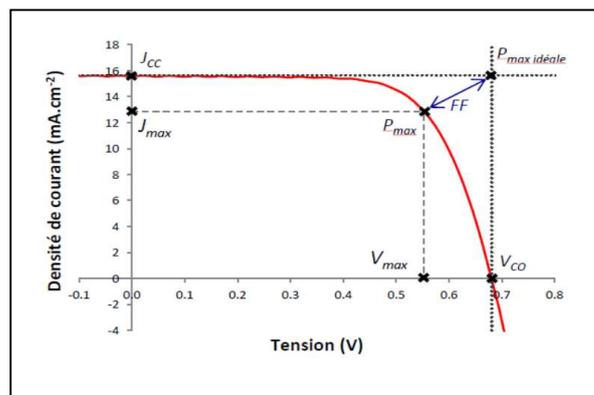


Figure 1-7 : Courbe $J(V)$ d'une cellule photovoltaïque

Cinq paramètres clés de la cellule peuvent être directement tirés de cette courbe. Les différentes formules pour ces paramètres sont extraites de la littérature [21].

1.1.3.1. La densité de courant de court-circuit

La densité de courant de court-circuit, notée J_{CC} , 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, qui est le courant photogénéré dans la cellule, est proportionnel à l'intensité lumineuse, la surface éclairée, et la mobilité des porteurs de charges.

1.1.3.2. La tension de circuit-ouvert

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

1.1.3.3. La puissance maximale

La puissance maximale de la cellule, notée P_{max} , correspond à la puissance maximale pouvant être délivrée par la cellule photovoltaïque et est le produit d'une tension notée V_{max} et d'un courant noté J_{max} .

$$P_{max} = V_{max} \times J_{max} \quad (1.1)$$

Graphiquement, P_{max} correspond à la surface du rectangle qui est défini à partir de l'origine du repère (0 ; 0) et du point de puissance maximale (V_{max} ; J_{max}). Tandis que la puissance maximale idéale de la cellule ($P_{max\ idéale}$) correspond graphiquement à la surface du rectangle défini à partir de l'origine du repère (0 ; 0) et du point de puissance maximale idéale (V_{CO} ; J_{CC}).

1.1.3.4. Le facteur de forme

Le facteur de forme (FF), nommé aussi facteur de remplissage (*Fill Factor*), est le rapport entre les surfaces de puissances maximales réelle (P_{max}) et idéale ($P_{max\ idéale}$). Il est donc défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{max\ idéale}} \quad (1.2)$$

Plus la cellule solaire montre un comportement idéal, plus les surfaces des deux rectangles sont proches, et plus la valeur du facteur de forme augmente. L'écart par rapport au cas idéal

provient des résistances aux contacts, de la faible mobilité des porteurs de charges au sein du semi-conducteur, ou encore aux courants de fuite dans la cellule.

1.1.3.5. Le rendement de conversion de puissance

Le rendement de conversion de puissance, noté η , est défini comme le rapport entre la puissance maximale (P_{max}) délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_{in}), suivant la relation :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times V_{co} \times J_{cc}}{P_{in}} \quad (1.3)$$

1.2. Revue de la technologie et du marché photovoltaïque

Depuis 1993, Green et al. présentent et mettent à jour les meilleurs rendements de conversion certifiés pour les différents types de cellules photovoltaïques existants [13]. Jusqu'à ce jour, les cellules développées à base de matériaux inorganiques (Si, Ga, As, Cd, Te, ...) présentent les meilleurs rendements de conversion.

On distingue généralement trois générations de cellules photovoltaïques en fonction des développements technologiques. De façon simplifiée, on a la première génération, la seconde génération et la troisième génération. La *figure 1.8* montre l'évolution de la technologie du photovoltaïque jusqu'en 2021.

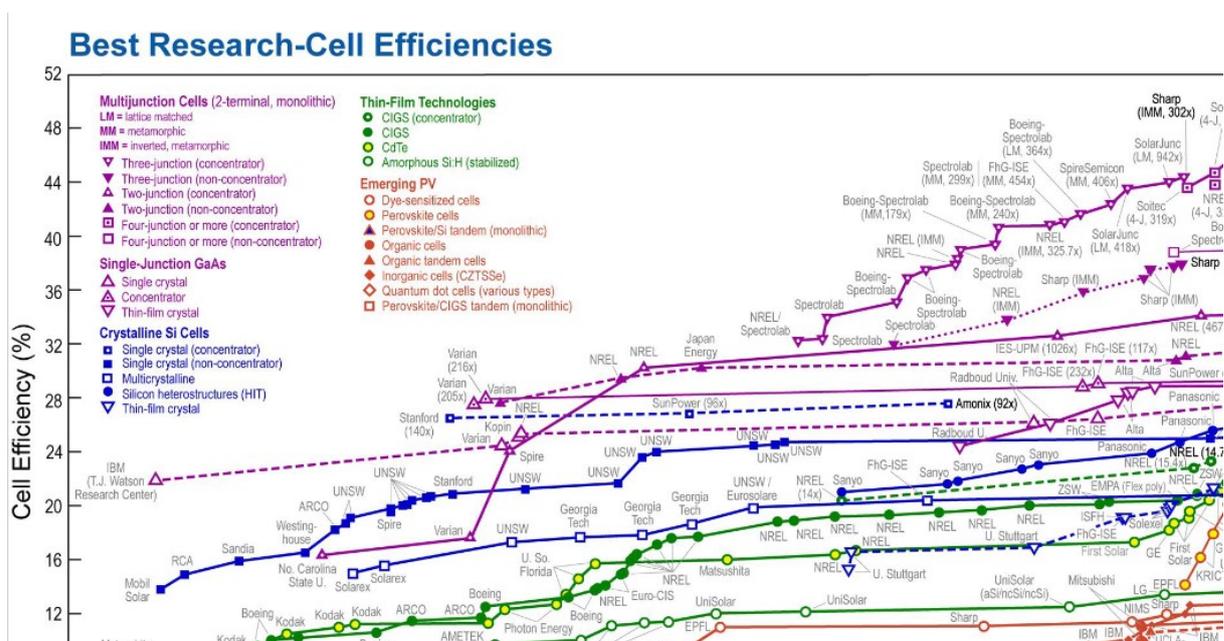


Figure 1-8: Evolution de la technologie du photovoltaïque [22]

1.2.1. La première génération

Elle regroupe les cellules solaires ayant un coût de production relativement élevé comparé à leur rendement de conversion. Elle est essentiellement représentée par les cellules à base de silicium mono et polycristallins et présentant des rendements de conversion relativement élevés : 22,4 % pour les polycristallins et 29% pour les monocristallins [13]. La *figure 1.9* montre deux cellules solaires à base de silicium.

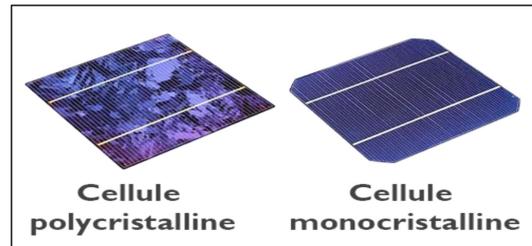


Figure 1-9 : Cellules solaires à base de silicium monocristallin et polycristallin [23]

- Les panneaux solaires monocristallins. Leurs cellules sont issues d'un seul cristal de silicium. La structure du cristal est parfaitement homogène ce qui lui donne sa couleur caractéristique qui est généralement parfaitement noire. D'une manière générale, les panneaux monocristallins dispose d'un rendement de conversion plus élevé. Ainsi, à surface égale, un panneau monocristallin peut produire plus qu'un panneau polycristallin de 1% à 3%. De plus, l'autre avantage est une meilleure performance par faible ensoleillement notamment les jours nuageux, le matin ou en fin de journée. La tension d'une cellule monocristalline sera plus élevée en comparaison avec une cellule poly-cristalline à ensoleillement égal. C'est donc un choix particulièrement intéressant pour les besoins importants sur une surface plus réduite.
- Les panneaux solaires polycristallins : Ses cellules sont fabriquées à partir de chutes de morceaux de silicium qui sont chauffés, fondus puis refroidis et assemblés par un processus plus rapide et plus économique. Elles présentent un aspect multi-facette bleutée typique de la présence de plusieurs cristaux de silicium. Le rendement d'un panneau solaire poly-cristallin est moins important que le panneau solaire monocristallin ce qui impose d'avoir un panneau légèrement plus grand. Néanmoins il possède un coefficient de température plus faible ce qui signifie qu'il sera plus performant dans une région à forte variation de température.

1.2.2. La seconde génération

Cette génération de cellules solaires, aussi appelée couches-minces, regroupe les cellules solaires présentant des rendements de conversion moindres mais étant moins chères à produire et plus polyvalentes en termes d'applications (mise en forme sur supports souples). Elles ne font plus que quelques micromètres d'épaisseur, ce qui les rend légères et surtout souples comme illustré en *figure 1.10*. On y retrouve principalement les cellules à base de silicium amorphe (*figure 1.10 (A)*), ainsi que les cellules de type cuivre-indium-gallium-sélénium (CIGS) (*figure 1.10 (B)*). Ces dernières sont constituées d'un alliage semi-conducteur plus coûteux mais permettant d'obtenir de meilleurs rendements que le silicium amorphe du fait de leur haute capacité à absorber la lumière solaire. Le rendement des cellules à base de silicium amorphe atteint 14%, tandis que celui des cellules de type cuivre-indium-gallium-sélénium ont un rendement de conversion dépassant les 23% [13].

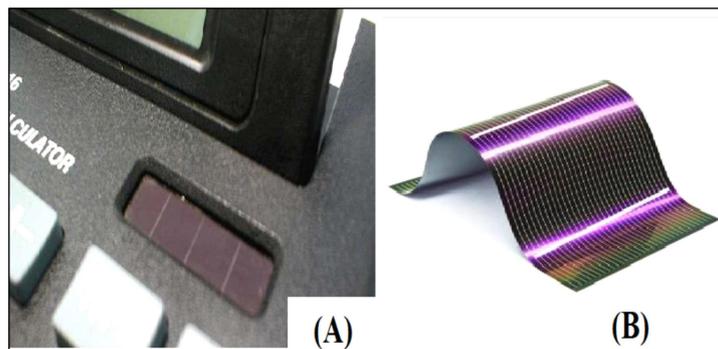


Figure 1-10 : Exemples de cellules photovoltaïques de seconde génération : (A) cellules de calculatrice à base de silicium amorphe; (B) cellules de type cuivre-indium-gallium-sélénium [24]

1.2.3. La troisième génération

Elle regroupe les technologies émergentes et les cellules solaires à très haut rendement de conversion [25]. La plupart des technologies de cette génération sont encore au stade du développement et ne sont pas encore commercialisées, mais de nombreuses recherches sont menées dans ce domaine. Le but de cette dernière génération est de lier faibles coûts de production et rendements de conversion élevés. Les cellules de 3^{ème} génération sont plus souples, ultrafines, et donc plus « agiles » que les panneaux en silicium. Elles pourraient demain équiper les toits des trains et des voitures ou encore les tentes militaires. Elles peuvent être transparentes ou colorées et pourraient être intégrées aux façades des immeubles sous

forme de fines couches de plastique. Les objets du quotidien pourraient eux aussi en être dotés, du parasol au sac à dos, en passant par nos vêtements. On retrouve dans cette catégorie les cellules solaires multi-jonction à concentration, les cellules solaires organiques et les cellules solaires hybrides à colorant.

1.2.3.1. Les cellules solaires multi-jonction

Elles 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 46 % [13]. Si les cellules multi-jonctions sont plus performantes que les cellules traditionnelles, leur fabrication est toutefois plus coûteuse. L'utilisation d'optiques à concentration pour capturer la lumière du soleil sur ces cellules multi-jonctions permet de réduire considérablement la surface de matériau semi-conducteur nécessaire à la fabrication de ces cellules et ainsi diminuer leur coût de fabrication. À ce jour, leur prix plus élevé et leur rapport prix / performance plus élevé ont limité leur utilisation à des rôles spéciaux, notamment dans le secteur aérospatial, où leur rapport puissance-poids élevé est souhaitable.

1.2.3.2. Les cellules solaires organiques

Elles ont la particularité d'utiliser de petites molécules organiques [26], ou des polymères organiques conjugués [27], capables de transporter des porteurs de charges et pouvant être déposés soit par évaporation, soit par dépôt liquide. Les premières cellules de ce type, ayant permis d'atteindre des rendements significatifs avec cette approche, ont été développées au début des années 2000 [28] et des progrès très importants sur les efficacités ont été décrits ces dernières années. On a pu obtenir des rendements de conversion de plus de 16 % pour des cellules tandem, à base de polymères conjugués. [29]. Ce type de cellule s'avère en particulier fortement attractif du fait de sa facilité de mise en forme et de son faible coût de fabrication (possibilité de produire des cellules photovoltaïques via des procédés d'impression), mais aussi, parallèlement à ces aspects économiques, grâce à la faible masse et à la flexibilité des matériaux qui la composent. Cependant, les problèmes de stabilité des matériaux, face aux variations de température (recristallisation des polymères ou des petites molécules) ou aux phénomènes d'oxydoréduction, diminuent fortement la durée de vie des cellules. Ces aspects représentent ainsi un frein au développement de modules performants,

mais la technologies des cellules solaires photovoltaïques organiques est encore jeune et reste donc très prometteuse.

1.2.3.3. Les cellules solaires hybrides à colorant

Mises au point en 1991 par le groupe du professeur M. Grätzel de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne [2], elles sont encore appelées Dye-sensitized Solar Cells (DSSC). Elles sont constituées d'un oxyde semi-conducteur inorganique photo-sensibilisé 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 atouts de ces cellules 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 et un fonctionnement sous faible illumination ou sous lumière diffuse. 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. Le temps nécessaire pour qu'un module génère l'équivalent de l'énergie qu'il a fallu dépenser pour le produire est ainsi estimé à quelques mois pour un panneau solaire de type DSSC, contre deux à quatre ans pour un panneau solaire à base de silicium [30]. Les meilleurs rendements de conversion de puissance obtenus pour ce type de technologie atteignent les 12,3 % pour les modules, ce qui en fait potentiellement une excellente alternative aux cellules solaires à base de silicium amorphe.

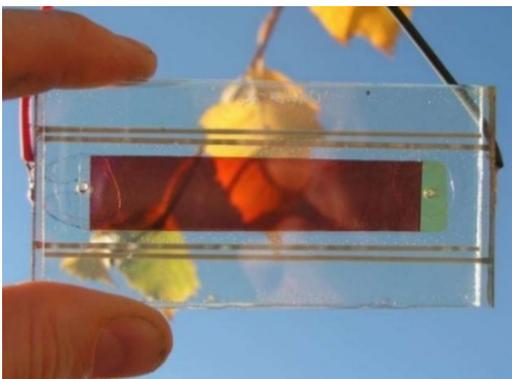


Figure 1-11 : Cellule solaire à colorant [31]

Les cellules solaires à colorant présentent une bonne alternative au Silicium cristallin car leur élaboration ne nécessite pas une grande quantité de matière [32,33]. Cependant, la bonne compréhension des processus physicochimiques et l'élaboration des modèles devraient permettre d'améliorer le rendement de ces cellules ainsi que leur durée de vie.

1.3. Cellule Solaire à Colorant

Les cellules à base de colorant s'inspirent du mécanisme de la photosynthèse qui consiste en la libération d'un électron suite à l'absorption du rayonnement solaire par la chlorophylle (un colorant). Diverses réactions chimiques permettent par la suite la régénération de la chlorophylle. En 1970, Tributsch et al. développèrent un dispositif mettant en contact un colorant (la chlorophylle) et un semi-conducteur à large bande de type n (l'oxyde de zinc). Ils montrèrent qu'il était possible de générer une charge dans un colorant suite à l'absorption d'un photon et que cette charge pouvait être transmise au semi-conducteur [34]. C'est seulement suite aux travaux de Grätzel que la communauté scientifique a commencé à comprendre que ce type de cellule pouvait être un substitut intéressant aux cellules inorganiques. En effet, en 1991, O'Regan et Grätzel élaborèrent une cellule photovoltaïque à colorant atteignant un rendement de 7,9 % sous une intensité lumineuse de 8,3 mW.cm⁻² (AM1.5) et de 7,12 % sous un éclairement de 75 mW.cm⁻² (AM1.5).

1.3.1. Principe de fonctionnement

Comme représenté sur la *figure 1.12*, le dispositif est constitué d'un film mésoporeux d'oxyde métallique semi-conducteur photosensibilisé par un colorant qui est en contact direct avec un électrolyte liquide contenant un couple redox. L'ensemble est encapsulé entre deux électrodes de verre conducteur pour former une cellule solaire à colorant, également nommée « cellule Grätzel », du nom de son inventeur. Notons que sur la *figure 1.12*, la nature de l'oxyde métallique utilisé est précisée, il s'agit du dioxyde de titane (TiO₂) utilisé pour des raisons de coût et de rendement [2]. Le dioxyde de titane est donc considéré comme l'oxyde semi-conducteur de référence dans le domaine.

Après absorption d'un photon, le colorant se retrouve dans un 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). Le colorant est alors en mesure d'injecter cet électron dans la bande de conduction de l'oxyde métallique semi-conducteur sur lequel il est greffé. Après diffusion dans la couche du semi-conducteur, l'électron injecté est

collecté par le circuit extérieur via l'électrode transparente conductrice : la photoanode. Le colorant oxydé est ensuite réduit par le médiateur redox contenu dans l'électrolyte au sein du dispositif, il retrouve alors son état fondamental. La forme oxydée du couple redox est à son tour régénérée au niveau de la contre-électrode de platine qui apporte un électron du circuit externe. Au final, aucune espèce n'est consommée ou formée lors du fonctionnement de la cellule. Seuls des électrons sont mis en mouvement de la photoanode vers la contre-électrode sous l'action de la lumière, générant ainsi un photocourant dans le circuit extérieur de la cellule.

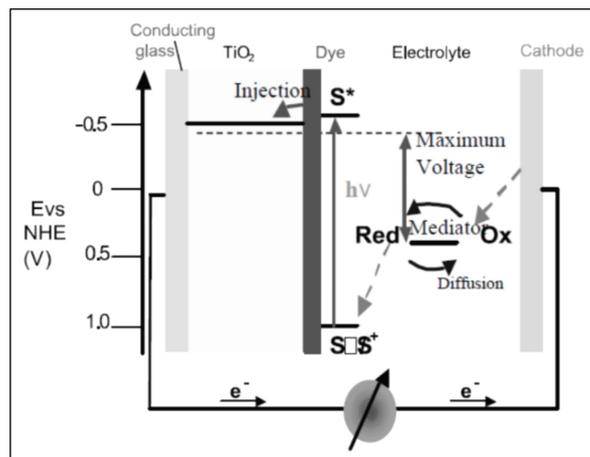


Figure 1-12 : Composition et principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant [3]

Le choix des différents constituants d'une telle cellule est donc crucial pour garantir le bon fonctionnement du dispositif. Le colorant devra par exemple répondre à un certain nombre de critères (niveaux d'énergie, gamme d'absorption lumineuse, stabilité chimique ...) dépendant également du couple redox de l'électrolyte employé et de l'oxyde métallique semi-conducteur sur lequel il doit être greffé. Il est de ce fait intéressant de décrire plus en détail les caractéristiques des différents constituants de la cellule solaire à colorant.

1.3.2. Description de la cellule

La configuration du dispositif développé par Grätzel est représentée sur la figure 1.13

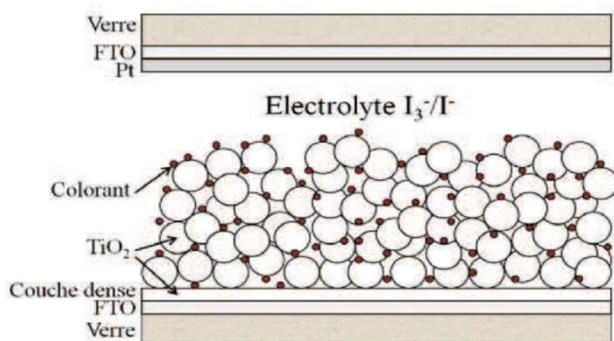


Figure 1-13 : Schéma de la structure de la cellule de Grätzel.

1.3.2.1. L'anode

L'anode est un verre transparent qui permet le transport des électrons vers le circuit extérieur. La plupart des verres conducteurs utilisés dans une DSSC sont rendus conducteurs par dépôt d'une couche d'oxyde conducteur transparent (TCO pour « Transparent Conductive Oxide »). Deux types d'oxyde conducteur sont principalement utilisés : l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ($\text{SnO}_2:\text{F}$) [35]. Bien que moins conducteurs que l'ITO, les verres FTO présentent une meilleure résistance thermique, ce qui les rend plus stables, permettant ainsi leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques hybrides comme les DSSC.

1.3.2.2. L'oxyde métallique semi-conducteur

La couche de semi-conducteur est cruciale pour le fonctionnement d'une DSSC puisqu'elle contrôle les performances au travers de la collecte des photons par l'adsorption du colorant sur sa surface, la séparation des charges par sa configuration électronique, ainsi que le transport et la recombinaison des charges. La couche poreuse de TiO_2 est la plus largement utilisée dans cette application [36]. Il y a trois types de dioxydes de titane : Anatase, Rutile et Brookite. Parmi les trois types cristallins du TiO_2 , l'anatase est la phase préférée en raison de sa grande valeur du gap conduisant à un quasi-niveau de Fermi plus élevé et donc à une tension de circuit ouvert plus importante. D'autres semi-conducteurs tels que le ZnO , le SnO_2 , le Nb_2O_5 ont aussi été utilisés [37,38].

1.3.2.3. Le colorant

Le colorant, encore appelé chromophore, peut être considéré comme étant le cœur de la cellule. En effet, c'est essentiellement de sa capacité à absorber efficacement les photons, que dépend le rendement total de la cellule photovoltaïque. Il doit remplir certains critères majeurs.

- une absorption large dans le domaine du visible et du proche infrarouge (plus de 40% de l'énergie solaire est émise dans le visible) avec des coefficients d'extinction molaire élevés pour assurer une collecte efficace de l'énergie solaire ;
- le niveau d'énergie de la LUMO du colorant doit être situé au-dessus du bas de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur, et sa densité électronique doit être localisée proche du groupe d'ancrage pour favoriser une injection rapide des électrons dans l'oxyde ;
- le niveau d'énergie de la HOMO du colorant doit être situé au-dessous du potentiel redox de l'électrolyte, pour favoriser une régénération rapide du colorant oxydé, et sa

densité électronique doit être localisée loin de la surface de l'oxyde semi-conducteur pour minimiser les phénomènes de recombinaison entre les électrons injectés dans ce dernier et les colorants sous forme oxydée ;

- Enfin, le colorant doit pouvoir assurer des centaines de millions de cycles d'oxydoréduction sans se dégrader [39].

Les colorants doivent posséder une fonction qui permette l'ancrage du photo-sensibilisateur sur la surface du semi-conducteur. Les trois fonctions couramment utilisées dans la littérature sont l'acide carboxylique (-COOH), l'acide phosphonique (-H₂PO₃) ; l'acide sulfonique (SO₃H) [40]. L'ancrage des colorants peut se faire de manière covalente ou non covalente. La *figure 1.14* montre les modes de greffage de la fonction sur le semi-conducteur. Dans cette figure, M peut par exemple être le titane. Les liaisons covalentes sont recherchées car elles évitent aux colorants de se désorber de la surface du semi-conducteur [41].

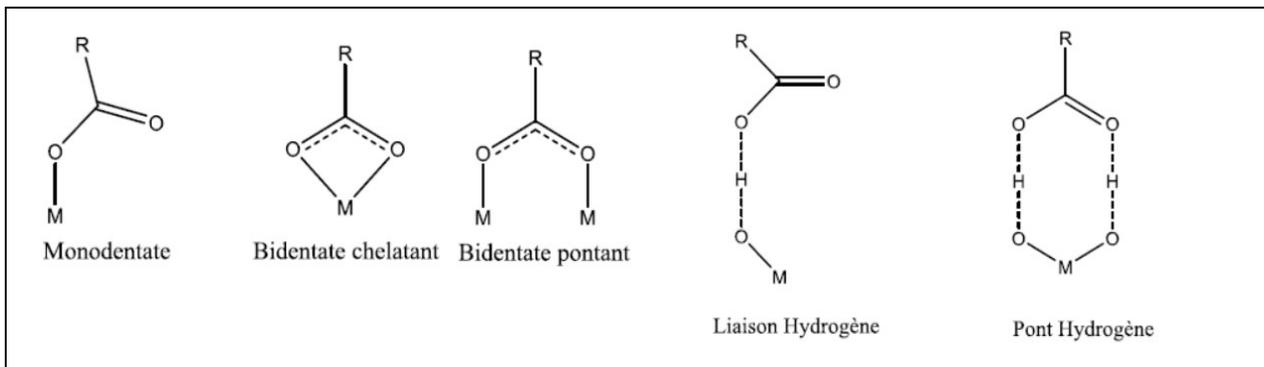


Figure 1-14 : Représentation des principaux modes de greffage d'un groupe -COOH sur un oxyde métallique

De très nombreux exemples de colorants pour les DSSC existent dans la littérature, les deux principales familles représentées étant les colorants à base de complexes de coordination de ruthénium comme **N3** ou **N719** [42,43] et les colorants de type « donneur-accepteur » tel que **YD2-o-C8** de la famille des Porphyrines et **Y123** de la famille des triarylamines [44].

La majorité des recherches menées dans le but d'augmenter l'efficacité de telles cellules porte principalement sur l'amélioration de colorants existants, ou l'élaboration de colorants innovants.

1.3.2.4. L'électrolyte

Un électrolyte est une substance conductrice car elle contient des ions mobiles. En tant que composant de base, l'électrolyte joue un rôle important dans le processus de conversion de la lumière en électricité. Il assure la régénération du colorant 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 dissout dans un solvant

organique polaire de faible viscosité, permettant une grande mobilité des ions en solution et donc des processus de régénération rapides. Les électrolytes employés dans une DSSC peuvent être classés comme liquide, solide, ou quasi-solide. Les électrolytes liquides les plus utilisés contiennent un système redox de type iode/iodure, le couple I/I_3^- possédant en effet un potentiel standard adapté à la régénération de la majorité des colorants utilisés pour les DSSC [42]. L'utilisation de ce système redox présente néanmoins quelques inconvénients : une fraction significative de la lumière est absorbée en dessous de 500 nm, d'autre part il est corrosif à long terme pour certains constituants de la cellule et il peut réagir avec le colorant. D'autres électrolytes ont également été développés, on retrouve ainsi des électrolytes à base de ferrocène (Fc/Fc^+), de cobalt (Co^{II}/Co^{III}), ou encore de brome (Br^-/Br_3^-) [43-45].

Bien que les cellules solaires à colorant atteignant les plus hauts rendements de conversion à ce jour utilisent un électrolyte liquide, celui-ci présente un inconvénient majeur : son solvant. En effet, la volatilité de ce dernier, associée aux températures de fonctionnement d'une DSSC qui peut atteindre et même dépasser les 60 °C. Ceci rend inévitable son évaporation au fil du temps. Même hermétiquement scellée, une cellule solaire à colorant utilisant un électrolyte liquide verra donc ses performances diminuer assez rapidement dans des conditions d'utilisation réelles. Des alternatives à ces électrolytes liquides ont donc également été développées, comme par exemple :

- L'utilisation d'un liquide ionique. Les électrolytes de ce type ne sont pas volatiles, ils sont stables dans le temps et ont des bonnes performances photoélectrochimiques [46]. Les anions et les cations qu'ils contiennent sont importants car ils ont un impact direct sur les performances de la cellule. Les sels d'iodure d'imidazolium sont principalement utilisés car ils sont stables photochimiquement et leur viscosité est faible mais plus importante que pour les électrolytes liquides. Cependant, les liquides ioniques sont plus visqueux et donc leurs conductivités sont plus faibles que celles des électrolytes usuels.
- Les électrolytes sous forme de gels ou de polymères. Ils proviennent d'électrolytes liquides ou des liquides ioniques qui ont été gélifiés, polymérisés (par exemple les sels d'imidazolium ramifiés par un groupement vinyle) ou dispersés dans des matériaux polymères (par exemple le polyéthylène glycol). Ils sont nommés électrolytes quasi-solides [47]. Le transfert de charge est assuré par diffusion. Cependant, la limitation de mobilité du médiateur redox entraîne une baisse des performances photovoltaïques de la cellule.

Le type d'électrolyte utilisé influence donc les propriétés photoélectriques de la cellule et ses performances photovoltaïques.

1.3.2.5. La cathode ou contre électrode.

On utilise généralement le dioxyde d'étain dopé au fluor (FTO) sur lequel on dépose des micros cristaux de platine. Le platine est cependant un matériau relativement coûteux, ce qui incite au développement de contre-électrodes de substitution, comme par exemple des contre-électrodes à base de carbone (sous forme pyrolytique ou de nanotubes), matériau moins onéreux et présentant de plus une grande stabilité chimique [49,49].

1.4. Etat de l'art sur les colorants

L'amélioration du rendement des cellules Grätzel passe par l'optimisation des colorants car ceux-ci jouent un rôle très important dans ces cellules. En se basant sur ces exigences, de nombreux colorants, ont été imaginés, synthétisés et testés au cours des dernières décennies. Les colorants à base de complexes organométalliques (particulièrement les complexes de ruthénium) ont été les premiers à permettre d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 10 % [40, 42, 50]. Ensuite, le développement de colorants « tout-organique » a fait l'objet d'un intérêt grandissant au fil des années, car, ceux-ci présentent une alternative moins coûteuse et plus durable aux complexes de ruthénium. Les premiers colorants organiques testés, tels que des dérivés du pérylène ou de la coumarine, possédaient une structure relativement symétrique et n'ont fourni que des rendements de conversion énergétique modestes [51, 52]. Une percée dans le domaine a en revanche été effectuée avec des colorants organiques « push-pull » de type donneur-espaceur-accepteur (D- π -A). Cette architecture assure une excellente séparation de charges dans l'état excité, favorisant ainsi l'injection d'électrons vers le semi-conducteur tout en minimisant les recombinaisons.

1.4.1. Colorants à base de complexes de ruthénium

Ces colorants présentent un large domaine d'absorption, ce qui les fait figurer parmi les plus étudiés dans le domaine des cellules solaires à colorant. Leur capacité à absorber la lumière dans le domaine du visible provient essentiellement d'un transfert de charge, de l'atome métallique central vers les ligands situés en périphérie, suite à une excitation par un photon d'énergie appropriée. Ce phénomène de transfert de charge est nommé MLCT pour « Metal-to-Ligand Charge Transfer ». En effet, lorsque celui-ci absorbe un photon, un électron migre alors du « cœur » de la molécule vers la périphérie où se trouve(nt) le (ou les) groupement(s) de greffage du colorant, facilitant de ce fait l'injection d'un électron vers l'oxyde métallique semi-conducteur. L'atome métallique central de ces complexes joue donc un rôle crucial dans les propriétés photo-physiques des colorants, mais ces dernières peuvent également être modulées par des modifications apportées aux ligands.

Les travaux réalisés en 1991 par Grätzel et O'Regan ont rapporté le premier rendement de conversion photovoltaïque notoire dans le domaine des DSSC [2], en utilisant comme colorant un complexe trimétallique de ruthénium à ligands bipyridyles. La structure de ce colorant regroupait potentiellement l'absorption de trois colorants en un. Ce colorant avait alors été adsorbé sur des films de TiO_2 présentant une surface de type fractale. Bien qu'augmentant la quantité de colorants pouvant se greffer par unité de surface (comparé à une surface de TiO_2 plane), la surface spécifique de ces films restait encore insuffisante pour garantir une absorption satisfaisante de la lumière. La principale innovation introduite par Grätzel et O'Regan a donc été de développer des films de TiO_2 nanoporeux de surface spécifique élevée, permettant d'avoir une plus grande densité de colorants par unité de surface. Un rendement global de conversion de 7,1 % a ainsi pu être obtenu avec ce colorant, ce qui a constitué une percée majeure dans le domaine des DSSC, sachant que les performances obtenues jusque-là étaient inférieures à 1 %.

Suite à ces travaux, Grätzel et coll. vont publier une série de complexes bipyridyles de ruthénium. Dans cette série, le colorant **N3** va permettre d'atteindre pour la première fois un rendement de conversion supérieur à 10,0 % en DSSC [42]. Dans l'optique d'augmenter la réponse spectrale des systèmes dans le domaine du visible et du proche infra-rouge, Grätzel et coll vont en 1997, proposer de nouveaux colorants, parmi lesquels, le colorant connu aujourd'hui sous le nom **N749** [53]. Ce complexe de Ru(II), possédant un ligand terpyridine substitué par trois groupes carboxyles et trois ligands thiocyanato permettra d'obtenir un rendement global de conversion de 10,4 %, obtenu sous les conditions standards d'illumination (AM 1.5G, 100 mW.cm⁻²) [54]. Toujours dans la continuité, ils vont présenter le colorant **N719**, qui est un intermédiaire doublement déprotoné de **N3**. Ce colorant, grâce à l'optimisation de ses paramètres de greffages va permettre d'obtenir un rendement de 11,2 % [33], parmi les plus élevés décrits à ce jour pour des DSSC. Ces trois colorants sont représentés sur la *figure 1.15*.

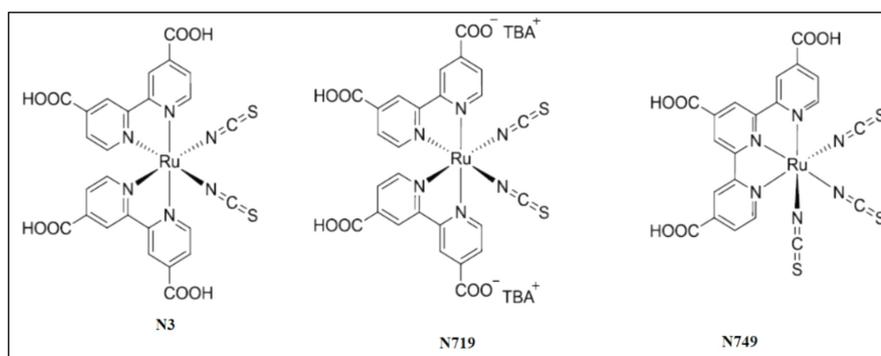


Figure 1-15 : Structures des colorants N3, N719 et N749

Les trois colorants schématisés ci-dessus sont à ce jour considérés comme des références dans le domaine et ont inspiré de nombreuses équipes de recherche à travers le monde pour la mise au point de nouveaux colorants. Ainsi, de nombreux exemples de complexes de ruthénium possédant des ligands polypyridyles, plus ou moins modifiés par l'ajout de substituants, ont été décrits, certains avec des rendements de conversion dépassant ceux de ces trois colorants de référence. Ainsi, les colorants **C106** [55], **CYC B-11**[56] représentés par la *figure 1.16* ont permis d'obtenir des rendements de conversion suivants : 11,3 %, 11,5 % respectivement.

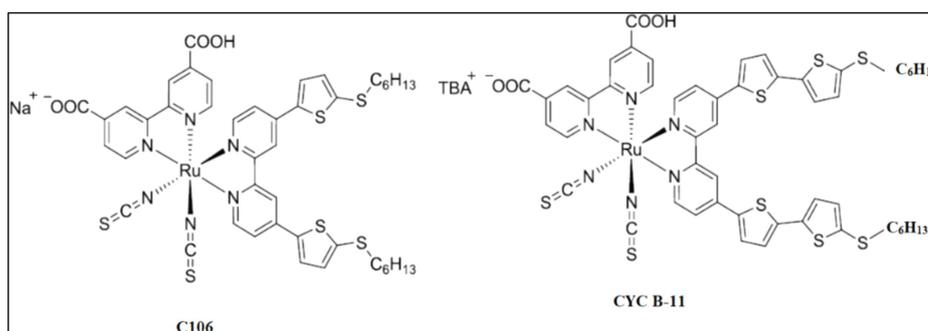


Figure 1-16 : Structures des colorants C106 et CYC B-11

Dans la catégorie des complexes organométalliques, en plus des complexes de Ruthénium, on peut aussi ajouter les complexes à base de porphyrines de Zinc et les colorants à base de complexe de bore. Cependant, ces deux derniers types de complexes possèdent des propriétés optiques intéressantes mais montrent des propriétés photovoltaïques bien inférieures aux complexes de Ruthénium.

La séparation de charges est nécessaire à l'obtention de hauts rendements de conversion photovoltaïque. Or, les complexes de coordination du ruthénium présentent cette séparation de charges par le biais de la MLCT. Cependant, la structure « push-pull » quant à elle se caractérise par une bonne séparation spatiale des charges quand le colorant absorbe un photon (orbitales frontières HOMO/LUMO spatialement éloignées).

1.4.2. Colorants de type donneur-accepteur (push-pull)

De multiples recherches sont aujourd'hui orientées vers le développement de nouveaux colorants. Comme le montre la *figure 1.17*, la famille de molécules, dites "push-pull", se révèle particulièrement intéressante car ces molécules associent un groupement donneur et un groupement accepteur d'électron, les deux séparés par un pont (ou espaceur) (D- π -A).

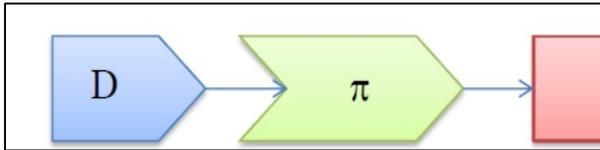


Figure 1-17 : Structure D- π -A

Le transfert de charge dans l'état photo-excité est un critère favorable à l'injection de charge dans la cellule photovoltaïque. Cette configuration a pour conséquence de séparer spatialement les orbitales frontières HOMO et LUMO du colorant. La densité électronique de la HOMO est généralement localisée au niveau de la partie donneuse d'électrons (D), tandis que la densité électronique de la LUMO est localisée au niveau du groupement accepteur d'électrons (A), proche de la fonction de greffage et donc du semi-conducteur. Lors de l'excitation du colorant par un photon d'énergie appropriée, un électron va être promu de la HOMO vers la LUMO. L'électron est alors délocalisé vers l'oxyde semi-conducteur, favorisant ainsi l'injection de charges du colorant vers ce dernier. Ce transfert de densité électronique induit la création d'une transition HOMO-LUMO créant une bande d'absorption aussi appelée bande à transfert de charge interne ou « Internal Charge Transfer (ICT)» en anglais. En règle générale, cette bande d'absorption se situe dans le domaine visible. Le principal intérêt de la structure D- π -A est de pouvoir modifier les niveaux d'énergie HOMO et LUMO en fonction des groupements utilisés. En effet, la position de l'orbitale moléculaire HOMO de la molécule D- π -A est principalement dictée par le niveau HOMO du groupement donneur et celle de l'orbitale moléculaire LUMO par le groupement accepteur. En utilisant différents groupements donneurs ou accepteurs, on peut moduler les niveaux d'énergie et donc l'absorption du colorant. Dans l'optique de décaler la bande ICT vers le proche infrarouge, il est logique d'utiliser soit une stratégie de modification du niveau HOMO, soit de modification du niveau LUMO, soit de modification du pont.

Plusieurs familles de photo-sensibilisateurs ont été développées principalement à partir de groupements donneurs d'électrons. Dans les paragraphes suivants, nous illustrerons les plus importantes familles étudiées : à savoir les porphyrines, les phtalocyanines, les coumarines, les indolines et de manière plus générale la famille des arylamines, très largement développée.

1.4.2.1. Porphyrines et Phtalocyanines

Les porphyrines et les phtalocyanines ont été parmi les premiers colorants à être utilisés dans les DSSC. La chlorophylle, colorant naturel jouant un rôle clé dans la photosynthèse est

la molécule la plus connue dans la famille des porphyrines. En fait les porphyrines sont des dérivés de la chlorophylle. Les phtalocyanines sont dérivées d'un colorant industriel utilisé depuis le début du 20ème siècle dans la composition des encres. Ces deux types de molécules sont connus pour avoir une bonne absorption dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Elles sont stables thermiquement et possèdent des propriétés électrochimiques adéquates. Les meilleurs rendements obtenus pour ces types de molécules ont atteint 13 % avec la molécule **SM315** [57] et 14 % pour l'association des molécules **ADEKA-1** et **LEG4** illustrées par la *figure 1.18* [58].

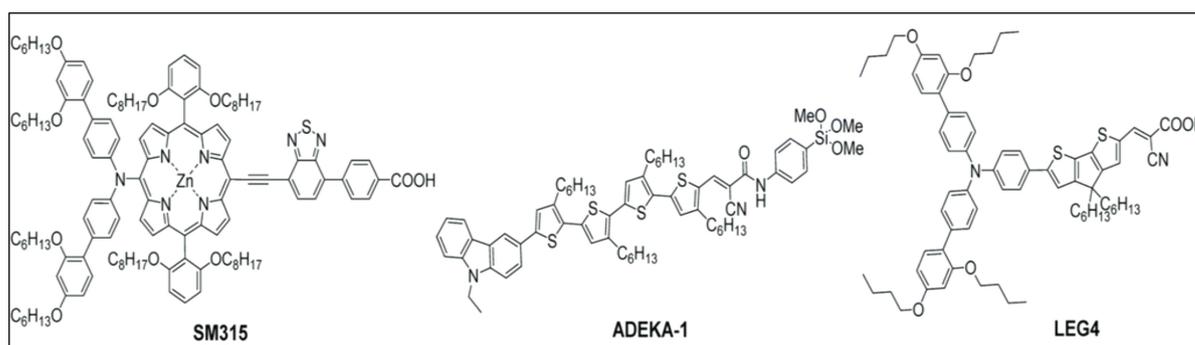


Figure 1-18 : Structures des colorants SM315, ADEKA-1 et LEG4

1.4.2.2. Coumarines

Le groupement coumarine est également connu pour ses propriétés donneuses d'électrons. Cependant, les rendements photovoltaïques obtenus sont plus faibles que pour les complexes de ruthénium principalement dû au fait que leur gamme d'absorption est plus étroite dans le domaine du visible malgré des coefficients d'extinction molaire plus élevés. Le colorant **NKX-2677** est l'une des molécules ayant un rendement les plus élevés (7,7 %) pour cette famille [59]. Cette valeur a été améliorée par Wang et al. en ajoutant une double liaison C=C dans l'espaceur π . La molécule **NKX-2700** ainsi obtenu a permis d'atteindre un rendement de 8,2 % [60]. Ces deux molécules sont représentées par la *figure 1.19*.

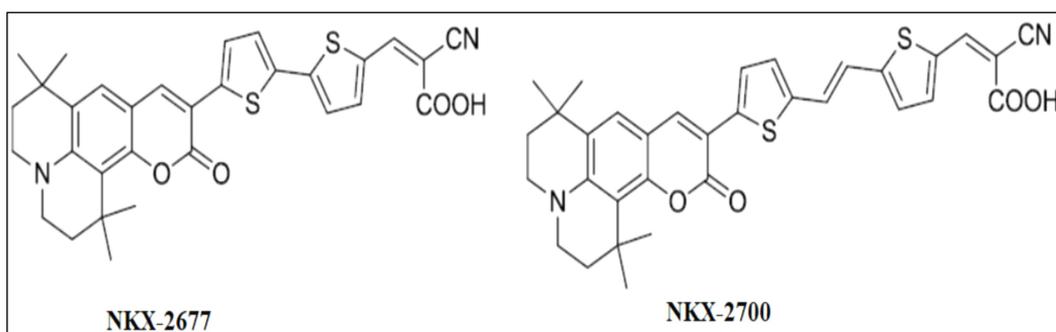


Figure 1-19 : Structures des colorants NKX-2677 et NKX-2700

1.4.2.3. Indolines

Cette famille de colorant s'est très vite montrée attractive du fait de la facilité de préparation des colorants, de leur coefficient d'extinction élevés, leur coût faible de fabrication et de leurs performances photovoltaïques prometteuses. Les colorants synthétisés avec ce groupement donneur montrent de bons résultats photovoltaïques notamment lorsque le fragment rhodanine est associé comme groupement attracteur d'électron car il permet d'étendre la gamme spectrale d'absorption dans le visible. Les colorants **D149** [61] et **D205** [62] représentés par la *figure 1.20*, présentent les meilleurs rendements photovoltaïques, respectivement 9,0 % et 9,5 % pour cette famille.

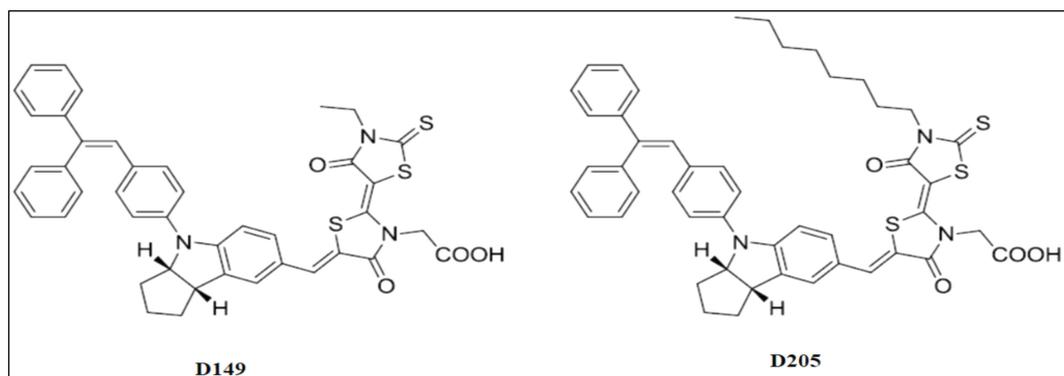


Figure 1-20 : Structures des colorants D149 et D205

1.4.2.4. Les arylamines

La famille des arylamines regroupe les colorants ayant des donneurs de type triphénylamine (TPA), TPA substituée, triarylamine, N,N-dialkylaniline, tetrahydroquinoline, phenothiazine (PTZ)/phenoxazine (POZ) et carbazole [63]. Nous détaillerons ici principalement l'évolution des colorants de type triphénylamine, famille de colorants sur laquelle nous avons été amenés à travailler.

Le **colorant 1** (*figure 21*) est l'un des tous premiers de cette famille à être synthétisé et étudié au laboratoire par Kitamura et al. [64]. Ils ont ainsi obtenu un rendement de conversion de 5,3 % et une longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 417$ nm.

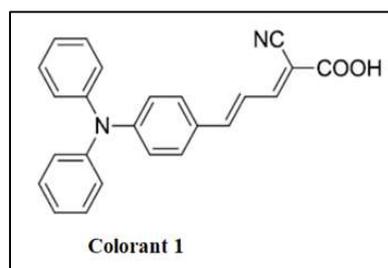


Figure 1-21 : Structure du colorant 1

Dans l'optique d'augmenter la longueur de la chaîne π -conjuguée une étude a été menée sur l'effet que peut avoir l'ajout d'une triple liaison dans l'espaceur π d'un colorant, à l'instar de motifs vinyle, thiophényle ou phényle [65]. La comparaison des propriétés optiques, électroniques et photovoltaïques des colorants montre que le colorant **TC101** et **TC102** représentés par la *figure 22* présentent des rendements de conversion légèrement supérieurs à ceux de leurs homologues sans triple liaisons. Toutefois, ces rendements restaient encore inférieurs à celui du colorant **1**.

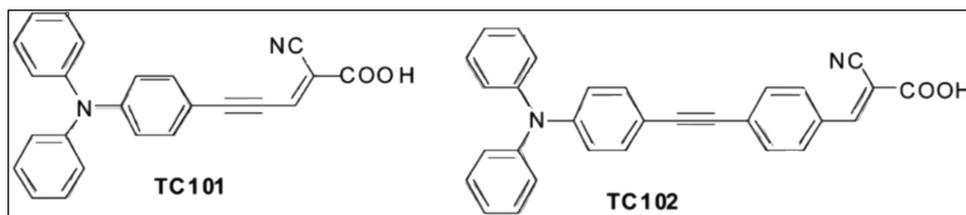


Figure 1-22 : Structure des colorants TC101 et TC102

Hagberg, al. ont mené des recherches sur l'ajout de groupements thiophènes [66], qui avaient déjà démontré qu'ils permettaient d'étendre efficacement l'espaceur π -conjugué du colorant, produisant ainsi un effet bathochrome, tout en assurant une bonne stabilité photochimique [67]. Mais la longueur trop importante de l'espaceur π -conjugué provoque un fort taux de recombinaison électronique entre les colorants et l'électrolyte, ce qui ne permettait pas d'atteindre des rendements de conversion très élevés. Cependant, dans les travaux de Liu et al. le colorant **LJ1**, représenté par la *figure 1.23*, qui contient un groupement EDOT (Ethylenedioxythiophene) dans l'espaceur π -conjugué, a permis d'atteindre un rendement de conversion de 7,3 %, supérieur à celui de son homologue, le colorant **L1** contenant un motif thiophène simple (5,2 %). [68].

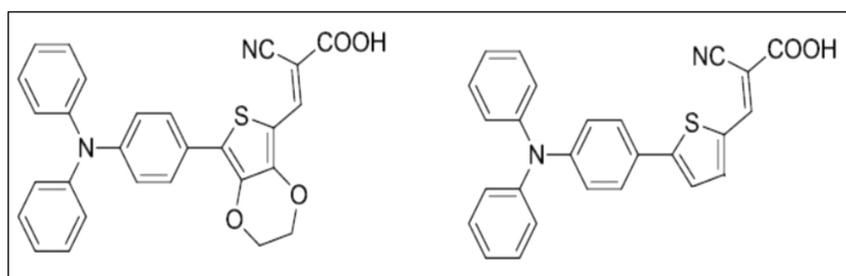


Figure 1-23: Structure des colorants LJ1 (à gauche) et L1 (à droite)

Toujours dans l'optique d'optimiser la chaîne π -conjuguée, de nombreux travaux vont se succéder. Différents colorants de type TPA intégrant un groupement phénylène substitué connecté au donneur d'électron par une liaison C=C et ayant comme accepteur d'électron l'acide cyanoacrilique ou l'acide rhodanine-3-acétique vont être développés. Par exemple, le colorant **TA-St-CA**, représenté sur la *figure 1.24* a permis d'atteindre un rendement global de

conversion de 9,1 % [69]. Dans les travaux de Tian et al. il sera montré que l'acide cyanoacrilique acceptait mieux les électrons que l'acide rhodanine-3-acétique et que l'utilisation de substituants électro-attracteurs (Br, Cl, CN) sur le groupement phénylène de l'espaceur π -conjugué assurait, comme recherché, le déplacement bathochrome de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) d'absorption des colorants. Cependant, de tels groupements engendraient une diminution de la force d'injection électronique de la LUMO du colorant vers la bande de conduction du semi-conducteur, ce qui est néfaste à l'obtention de rendements de conversion élevés [70]. En 2010, l'introduction de substituants méthoxy sur le colorant **TA-St-CA**, permettra d'obtenir le colorant **TA-DM-CA** (figure 24) qui donne un rendement de conversion de 9,67 % [71].

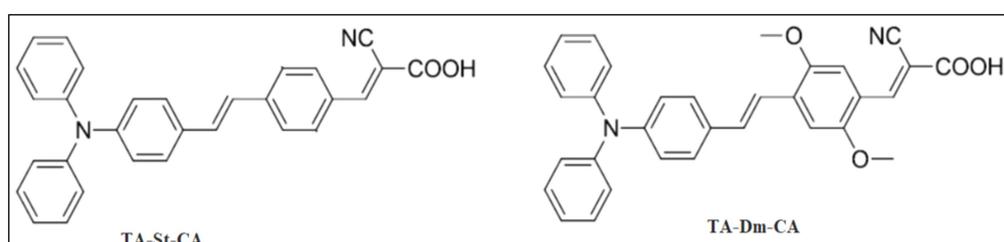


Figure 1-24 : Structure du colorant TA-St-CA et du colorant TA-DM-CA

Dans le but de réduire les phénomènes de recombinaison électronique entre colorants et électrolytes, Nishida et al. ont quant à eux développé des colorants à chaînes alkyles encombrantes. La réduction de ces phénomènes de recombinaison permettrait dès lors d'augmenter la durée de vie des électrons photogénérés et finalement d'améliorer le V_{CO} des cellules solaires ainsi que le rendement de conversion [72]. Par exemple, Le **colorant 2** (figure 1.25) présente ainsi un V_{CO} supérieur à son homologue sans chaîne alkyle (**le colorant 3**) et un rendement global de conversion également supérieur : 0,72 V et 6,3 %, contre 0,61 V et 5,4 %, respectivement [73].

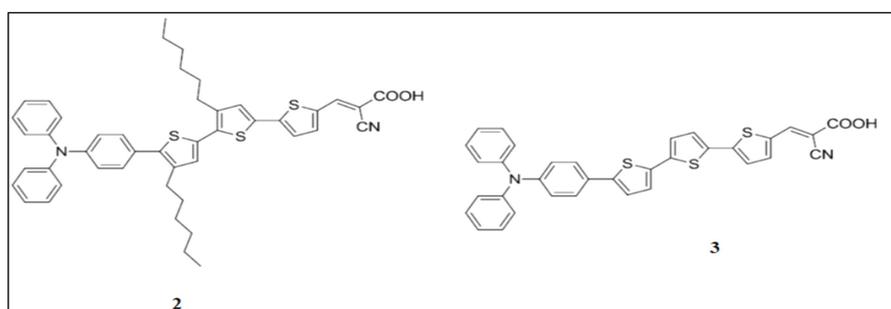


Figure 1-25 : Structure du colorant 2 (gauche) et du colorant 3 (droite)

D'autres groupes ont également mené des recherches similaires en étudiant l'effet que pouvait avoir l'ajout de chaînes alkyles au niveau des motifs constituant l'espaceur π -

conjugué, ou sur les phényles de la partie donneuse d'électrons [74,75]. Il s'est avéré qu'en règle générale, l'utilisation de motifs thiophènes présentant un encombrement stérique avait pour effet de prévenir les phénomènes d'agrégation entre colorants, permettant éventuellement de se passer du co-adsorbant habituellement utilisé pour limiter ces agrégations. Les colorants **4**, **DEK1** et **DEK2** représentés par la Figure 1.26, ont ainsi permis d'atteindre des rendements de conversion de 7,3 %, 7,2 %, et 6,3 % respectivement.

L'emploi de longues chaînes alkyles hydrophobes, au niveau des groupements phényles de la partie donneuse d'électrons du colorant, s'est quant à lui avéré favorable à la stabilité du dispositif, notamment en réduisant les risques de désorption engendrés par la présence de traces d'eau dans l'électrolyte [76]. Le colorant **FNE46**, représenté par la *figure 26* a ainsi pu permettre d'atteindre un rendement global de conversion de 7,1 % stable (1000 h sous illumination AM 1.5G) dans un dispositif dit quasi-solide, utilisant un électrolyte de type gel. D'autre part, en utilisant un électrolyte liquide classique, le colorant **FNE46** a permis d'atteindre un rendement de 8,3 % [76]. Il constitue ainsi un exemple illustrant l'intérêt que peut représenter une modification du groupement donneur TPA par ajout de longues chaînes alkyles en tant que substituants sur la TPA. Du fait de sa symétrie, le motif TPA peut en effet être optimisé afin d'obtenir les qualifications requises pour correspondre au groupement donneur idéal : à savoir un caractère électro-donneur fort, lié à une structure tridimensionnelle permettant de réduire les recombinaisons électroniques et les phénomènes d'agrégation intermoléculaire.

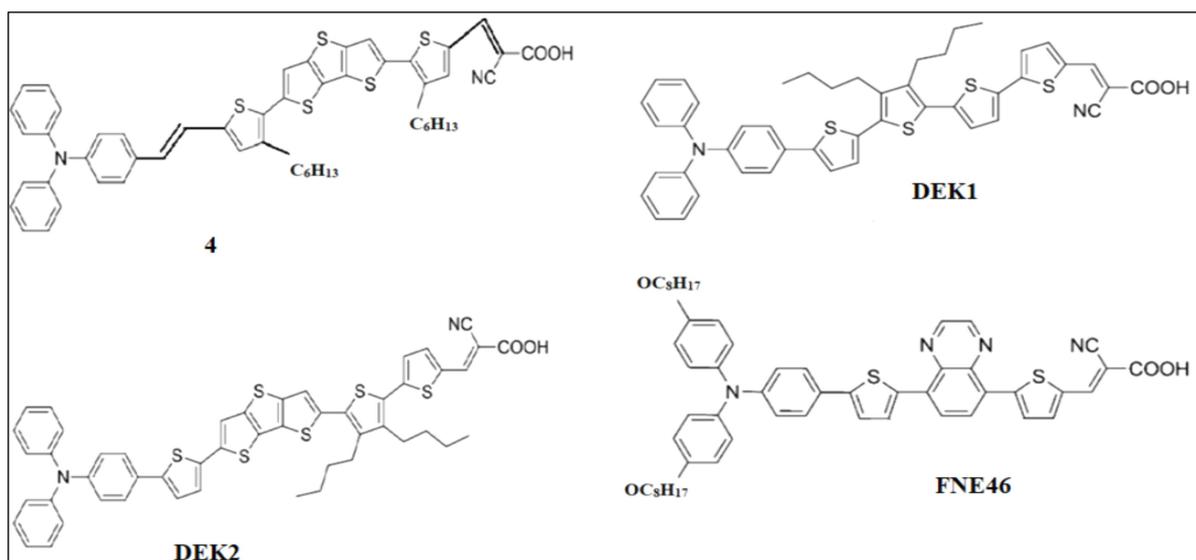


Figure 1-26 : Structure des colorants **4**, **DEK1**, **DEK2** et **FNE46**

En 2008, Ning et al. ont développé une série de colorants « push-pull » basés cette fois sur une configuration de type « antenne » D-D- π -A, consistant à ajouter deux groupements

donneurs supplémentaires sur les phényles de la tête donneuse TPA [77]. Cette configuration D-D- π -A a permis d'obtenir des performances supérieures à celles obtenues pour une structure correspondante de type D- π -A, notamment l'augmentation du rendement de conversion, du coefficient d'extinction molaire, le déplacement bathochrome du λ_{max} et de stabilité thermique des colorants. Dans la même optique, des colorants présentant des motifs aromatiques tels que les fluorènes ou les naphthalènes ont été développés. Le colorant **JK-1** (figure 27) rapporté par Kim et al. a ainsi été proposé et a permis d'atteindre un rendement global de conversion de 8,0 % en DSSC à électrolyte liquide [78]. Plus tard, Choi et al. vont développer cette idée d'augmenter la réponse spectrale du colorant en ajoutant dans l'espaceur π -conjugué des motifs thiénothiophènes [79]. Le colorant **JK-113** (figure 1.27) possède également plusieurs chaînes aliphatiques permettant de maintenir l'espaceur dans une structure plane et ainsi d'assurer une bonne conjugaison électronique sur toute sa longueur. Les chaînes hexyles permettent aussi d'augmenter le caractère hydrophobe du colorant et assurent une meilleure stabilité de la cellule. Un rendement de conversion de 9,1 % a ainsi été atteint avec ce colorant.

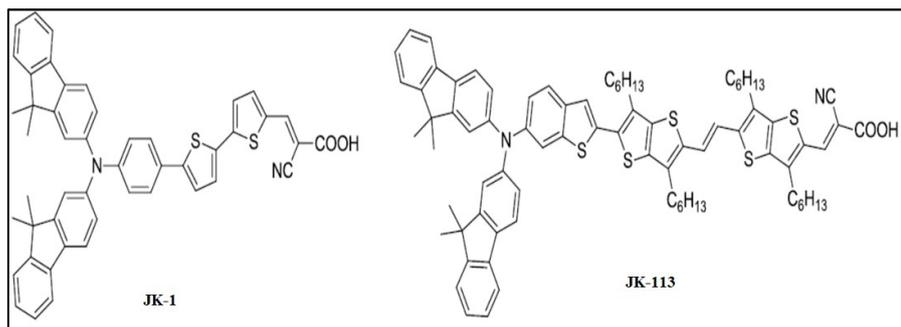


Figure 1-27 : Structure du colorant 18 (gauche) et du colorant 19 (droite)

Comme observé sur le colorant **FNE46**, l'utilisation d'une chaîne alkoxy améliore le caractère donneur du TPA et permet donc d'augmenter la capacité du colorant à absorber la lumière. Ainsi, en 2009, le colorant **C217** [80] (figure 1.28) devient le premier colorant de type triarylamine à dépasser les colorants avec le groupement indoline avec un rendement photovoltaïque de 9,8 %. Wang et al. ont fait une série de travaux sur les colorants de type TPA substituée par des groupements méthoxy, hexyloxy ou encore (2-éthylhexyl)oxy. Leurs objectifs étaient entre autres d'augmenter le coefficient d'extinction molaire des colorants, de supprimer les phénomènes d'agrégation, ou encore d'optimiser leur potentiel redox en modulant le niveau d'énergie de la HOMO. Ainsi, l'utilisation des chaînes alkoxy sur le groupement donneur, de l'éthylènedioxythiophène substitué et du dithienosilole dans l'espaceur π -conjugué a donné le colorant **C219**, représenté par la figure 28. Cette molécule a

permis d'atteindre un rendement de conversion de 10,3 % soit l'un des plus élevés pour ce type de colorant [81]. Le colorant RK1 [82] (*figure 28*) a atteint en 2014 un rendement photovoltaïque (10,2 %) proche de celui du colorant **C219**. Le colorant **Y123** a aussi permis d'obtenir des rendements de l'ordre de 10,2 % [44].

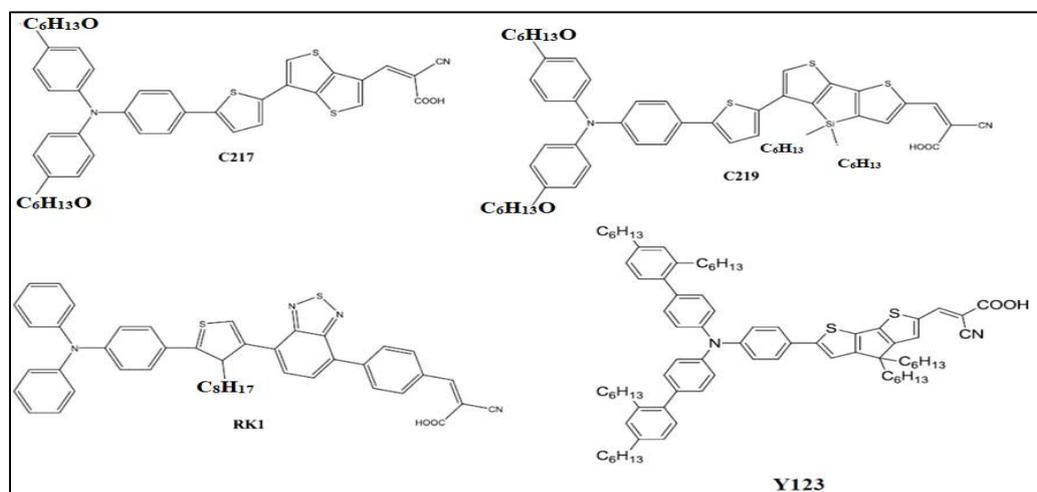


Figure 1-28: Structure des colorants C217, C219, RK1 et Y123

Les colorants organiques présentent des domaines d'absorption moins étendus que les complexes organométalliques mais présentent d'autres avantages qui en font des candidats intéressants à développer pour des applications comme matériaux absorbants.

1.5. Acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]- Prop-2-énoïque

Encore appelé acide 2-cyano-3-[4 (diphénylamino) phényl]acrylique. Il peut se présenter sous forme de diastérisomérie Z-E. Il fait partie d'un ensemble d'isomères ayant comme formule brute $C_{22}H_{16}N_2O_2$. Sa formule semi-développée est représentée par la *figure 1.29*. L'un des procédés de synthèse de ce composé, consiste à mélanger le (4-Diphénylamino) benzaldéhyde à de l'acide cyanoacétique dans de l'acéto-nitrile, avec quelques gouttes de pipéridine. Le mélange est chauffé à reflux puis refroidi jusqu'à la température ambiante. Le précipité obtenu est extrait à l'aide d'une solution de dichlorométhane. On obtient notre composé qui est une poudre jaune [83].

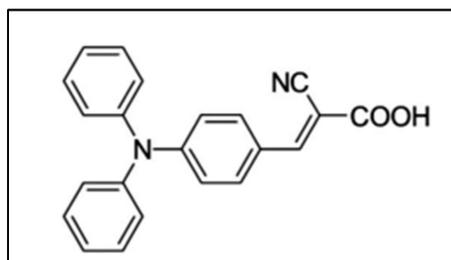


Figure 1-29: acide 2-cyano-3-[4 (diphénylamino) phényl]acrylique

Communément nommé **L0** ou **TC1**, il fait partie de la famille des triphénylaminés. Il a été conçu et utilisé pour la première fois en 2004, par Kitamura et al. [64] avec un rendement de 3,3 %. D'autres travaux ont été réalisés avec des rendements différents [84]. Dans le but de réduire le temps de fabrication d'une cellule solaire à base de cette molécule, la technique de dépôt de carboxylate fonctionnalisé a été utilisée par Mallam et al. pour un dépôt rapide du colorant sur la surface du semi-conducteur (15-20 min) comparé au procédé de revêtement par immersion qui prenait environ 16 heures [85].

Pour comprendre l'importance de la partie accepteuse d'électron sur le rendement de conversion dans les DSSC, Peng et al. ont utilisé deux groupes d'ancrage différents généralement utilisés dans les molécules à base de triphénylamine [86]. Il s'est avéré que l'acide 2-cyano-3-[4 (diphénylamino) phényle]acrylique qui a comme accepteur l'acide cyanoacrilique favorise de meilleures propriétés photovoltaïques dans les DSSC que celui que son analogue ayant l'acide rhodanine-3-acétique comme accepteur.

L'étude faite par Ramkumar et al. sur les orbitales moléculaires de cette molécule montrent que la densité d'électrons de l'HOMO est fortement délocalisée sur l'ensemble de la molécule alors que LUMO, n'a aucune contribution des groupes amino-phényle et la densité électronique est déplacée vers l'extrémité accepteuse de la molécule. Ceci semble donc très favorable à une bonne injection de charges du colorant à l'état excité vers le semi-conducteur auquel il est attaché [87].

Dans les DSSC les phénomènes de recombinaison des électrons et celui d'agrégation du colorant sur la surface du semi-conducteur font partir des plus grands challenges car ils diminuent le transfert des électrons, lequel tend à diminuer l'efficacité, des sensibilisateurs organiques et par conséquent, les performances photovoltaïques. Pour prévenir ces agrégations, on peut optimiser la structure du colorant en utilisant des groupes d'ancrage spéciaux. Ainsi, avec l'acide cyanoacrilique comme accepteur, le phénomène de recombinaison des électrons est moins important tandis que l'injection des électrons se fait de manière adiabatique [88-89]. Les propriétés électroniques et stériques du triphénylamine quant à eux préviennent l'agrégation [63]. De plus, le triphénylamine n'est pas plan, ce qui est bénéfique contre l'agrégation sur la surface du semi-conducteur et contre la recombinaison des électrons [9]. L'ajout de certains additifs dans l'électrolyte est l'approche la plus simple pour supprimer le processus de recombinaison des électrons. Ainsi, l'ajout du triphénylphosphate dans l'électrolyte augmente les performances des DSSC utilisant **L0** comme colorant.

D'autres études ont par ailleurs été faites pour une utilisation de cette molécules dans des domaines autres que le photovoltaïque. Ainsi, l'association de cette molécule aux groupements $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$, $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{OH})$ et $n\text{Bu}_6\text{Sn}_2\text{O}$ par Zhao et al a donné des complexes pouvant être utilisé comme anti-tumeur [83]. Anthony et al. ont quant à eux construit des systèmes supramoléculaires luminescents basés sur cette molécule, pour une application dans les OLED, les lasers à semi-conducteur et les capteurs fluorescents [90-91]. En 2020, Zhang et al. ont effectué la fonctionnalisation des nano feuilles de Nitrure de carbone graphitiques ($g\text{-C}_3\text{N}_4\text{NSs}$) par l'acide 2-cyano-3-[4 (diphénylamino) phényl]acrylique[92]. Les résultats expérimentaux ont montré que les colorants organiques de type triphénylamine D- π -A se sont liés avec succès au $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et les régions de réponse spectrale ont pu être étendues de 460 nm à plus de 600 nm. La molécule $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{NSs}/\text{TC1}$ obtenue, a un taux de production de dihydrogène 100 fois supérieur au $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{NSs}$. Ce travail met en évidence une application potentielle de ce colorant fonctionnalisé au $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en tant que nouveau photocatalyseur dans une application photocatalytique comme la production de H_2 .

Les études ci-dessus citées font de cette molécule un sensibilisateur intéressant pour les cellules solaires à colorant et éventuellement dans d'autres domaines.

1.6. Caractérisation théorique du colorant

Nous avons vu plus haut les paramètres clés d'une cellule photovoltaïque. Nous allons voir ici quelques paramètres photovoltaïques qui caractérisent théoriquement les colorants pouvant être utilisés dans ces cellules.

- la densité de courant de court-circuit J_{CC}

Le rendement de conversion d'une cellule DSSC est donné par la formule

$$\eta = \frac{FF \times V_{co} \times J_{CC}}{P_{in}} \quad (1.4)$$

Dans cette formule la densité de courant de court-circuit, J_{CC} peut être décrite par la formule suivante [93]

$$J_{CC} = \int_{\lambda} LHE(\lambda) \Phi_{inject} \eta_{collect} d\lambda \quad (1.5)$$

Où $LHE(\lambda)$ est l'efficacité de la collecte de lumière à une longueur d'onde donnée, Φ_{inject} est l'efficacité d'injection des électrons et $\eta_{collect}$ est l'efficacité de la collecte des charges. Lorsqu'on considère une cellule dont les paramètres sont fixés et dont le colorant

peut changer, η_{collect} devient une constante. Par conséquent, pour obtenir de grandes valeurs de J_{CC} , il faut de grandes valeurs de $\text{LHE}(\lambda)$ et Φ_{inject} .

$\text{LHE}(\lambda)$ est donné par la formule suivante [94]:

$$\text{LHE}(\lambda) = 1 - 10^{-f} \quad (1.6)$$

Où f est la force de l'oscillateur correspondant à la longueur d'onde d'absorption maximale

Le ϕ_{inj} est associé à la force motrice thermodynamique pour l'injection d'électrons (ΔG^{inject}) des molécules de colorant photoexcitées vers la bande de conduction du semi-conducteur et peut être évalué à l'aide des équations ci-dessous [94] :

$$\Delta G^{\text{inject}} = E_{\text{ox}}^{\text{dye}^*} - E_{\text{BC}}^{\text{SC}} \quad (1.7)$$

Où $E_{\text{ox}}^{\text{dye}^*}$ est le potentiel d'oxydation du colorant à l'état excité et est donné par la formule suivante [94]

$$E_{\text{ox}}^{\text{dye}^*} = E_{\text{ox}}^{\text{dye}} - E_{00} \quad (1.8)$$

Où $E_{\text{ox}}^{\text{dye}}$ est l'énergie potentielle d'oxydation du colorant à l'état fondamental tandis que E_{00} est une énergie de transition électronique verticale correspondant à λ_{max} .

$$E_{\text{ox}}^{\text{dye}} = -E_{\text{HOMO}} \quad (1.9)$$

En général, un ΔG^{inject} plus grand conduit à un ϕ_{inj} plus important.

- Le courant de circuit ouvert V_{oc}

V_{oc} n'est obtenu que par l'expérience. Cependant, la relation analytique entre lui et l'énergie LUMO peut exister. Cette relation est donnée par la formule suivante [94] :

$$eV_{\text{oc}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{BC}} \quad (1.10)$$

Où E_{BC} est l'énergie de la bande de conduction du semi-conducteur. Dans le cas du dioxyde de titane, $E_{\text{BC}}=4.0\text{eV}$ [94].

1.7. Dopage chimique moléculaire pour l'amélioration des performances des molécules organiques

Le développement de matériaux semi-conducteurs organiques a ouvert la voie au développement d'une gamme de dispositifs organiques. Les matières organiques sont nombreuses et des centaines d'entre elles sont synthétisées chaque année. Elles offrent une grande variété de possibilités pour les synthétiseurs. Le principal avantage de ces matériaux et dispositifs organiques est qu'ils ne sont pas aussi coûteux et compliqués à produire que leurs homologues inorganiques. Mais les semi-conducteurs organiques souffrent de problèmes très sérieux tels que des propriétés électriques faibles et une stabilité très médiocres. Bien que les

semi-conducteurs organiques offrent un large éventail de domaines d'application, ces problèmes les font prendre du retard sur les semi-conducteurs inorganiques.

Afin de résoudre les problèmes susmentionnés, les scientifiques et les ingénieurs spécialisés dans les matériaux ont développé plusieurs méthodes au cours des dernières décennies. Parmi ces méthodes, le dopage a déjà été démontré et appliqué depuis longtemps comme la meilleure méthode d'amélioration pour l'électronique inorganique, y compris la technologie du silicium [95]. Les propriétés structurelles et électriques ainsi que la stabilité des matériaux semi-conducteurs organiques, y compris les petites et les macromolécules, peuvent être améliorées de façon remarquable par les techniques de dopage [96].

Le dopage est compris comme l'introduction d'impuretés dans les matériaux hôtes dans le but d'améliorer et de renforcer leurs propriétés. Il est utilisé pour ajouter des porteurs de charge supplémentaires (électrons ou trous) à la chaîne d'une molécule afin d'améliorer ses propriétés électroniques et sa stabilité. En électronique inorganique, le dopage est une procédure par laquelle un atome dopant remplace un atome de la matrice et lui fournit ainsi un électron ou un trou supplémentaire. Mais dans l'électronique organique, le dopage est totalement différent. Ici, il n'y a pas de remplacement des atomes de la matrice par des atomes d'impuretés. Ce processus doit être compris comme un simple processus de transfert de charge entre deux matériaux qui sont appelés donneur ou accepteur. Selon le type de dopage et les niveaux d'énergie des matériaux utilisés, le même dopant peut être utilisé à la fois comme donneur ou accepteur pour différents matériaux hôtes.

Parmi les méthodes courantes de dopage des molécules organiques le dopage chimique est le mécanisme le plus utilisé. On peut ainsi réaliser soit le dopage interstitiel soit le dopage de substitution comme fait dans notre travail. Dans le cas du dopage interstitiel, les atomes ou molécules de dopant sont introduits à la surface du semi-conducteur, tandis que dans le cas du dopage de substitution, les atomes de dopant remplacent les atomes de la molécule. L'expérience de Shirakawa et al. sur le polyacétyle est considérée comme la première expérience de dopage en électronique organique. Au cours de leurs travaux, le polyacétyle a été dopé à l'aide des vapeurs de brome, de chlore et d'iode. Dès lors le polymère dopé a donné une conductibilité électrique 10^9 supérieure à celle du polymère intrinsèque [97].

Les semi-conducteurs organiques peuvent être de type n ou p. Lorsque l'énergie de Fermi est proche de la BC (LUMO), le semi-conducteur organique est de type n. Lorsque l'énergie de Fermi est proche de la BV (HOMO), il est de type p. Pour un dopage de type p,

le niveau HOMO de la molécule organique doit être supérieur aux niveaux HOMO ou LUMO de l'agent dopant. Dans ce cas, la molécule dopante est appelée accepteur tandis que la molécule hôte est le donneur. Dans le dopage de type n, la molécule dopante joue le rôle du donneur et son niveau HOMO doit être supérieur au niveau LUMO de la molécule de la molécule organique qui est dans ce cas l'accepteur.

1.8. Quelques applications des colorants

1.8.1. Application dans les cellules solaires à colorant

Lors de ces deux dernières décennies, les cellules solaires à colorant ont connu de nombreuses améliorations, notamment concernant la stabilité des composants, mais aussi en termes de performance globale des systèmes développés. Certains industriels développent actuellement des produits utilisant ces cellules, que ce soit à l'échelle de prototypes ou de produits commercialement viables.

Dans le domaine de l'habitat par exemple, des fenêtres semi-transparentes (*figure 1.30(A)*), sont directement intégrées à la structure de la maison et permettent de générer de l'électricité. Des lampions dont les façades en DSSC permettent de recharger une batterie le jour et faire fonctionner une lampe la nuit ont été développés (*figure 1.30 (B)*).



Figure 1-30: A. Façade de l'école polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL)[98] B.Lampions fabriqués par SONY [99]

De par 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 baladeurs audio). D'une part, leur faible poids et leur possible flexibilité mécanique permettent un transport aisé, et d'autre part, leur rendement correct en lumière diffuse permet une utilisation en intérieur ou en cas de faible ensoleillement. De plus, l'adaptabilité de ce type de cellules permet de les intégrer sur n'importe quel type de support : un exemple de sac à dos développé avec chargeur de téléphone (*figure 1.31 (A)*), des tablettes numériques avec clavier solaire intégré (*figure 1.31 (B)*).



Figure 1-31 : Sac à dos avec DSSC intégré et tablette numérique avec clavier solaire intégré [100]

1.8.2. Autres applications

Les colorants utilisés dans les DSSC peuvent être utilisés dans des domaines autres que le photovoltaïque. De nouveaux systèmes supramoléculaires ont été préparés en utilisant ces colorants [90-91]. Les matériaux luminescents trouvent leurs applications dans les diodes organiques émettant la lumière OLED (organic light emitting diodes) [101], les lasers organiques ou laser à colorant [102] et dans l'imagerie biomédicale [103]. Par exemple, sur la *figure 1.32* on peut observer une télévision LG faite à base de diodes organiques émettant la lumière (OLED). Toujours sur cette même figure, on peut observer un laser à colorant utilisé en médecine pour traiter les lésions vasculaires, les lésions pigmentaires, les cicatrices et l'acné.



Figure 1-32 : télévision LG OLED (à gauche) [104] et laser à colorant Candela (à droite) [105]

De nombreuses études ont montré que les systèmes moléculaires, basés sur la structure D- π -A, présentent de nombreuses caractéristiques optiques non linéaires intéressantes [106-107]. De telles molécules peuvent donc trouver une application dans le domaine des télécommunications à travers la fabrication de la fibre optique, du stockage des données à travers la lecture et la gravure des CD...

Dans ce chapitre, nous avons commencé par situer l'énergie solaire dans le contexte économique et écologique actuel. Il devient primordial de produire l'énergie autrement qu'avec des énergies fossiles. A ce titre, l'énergie photovoltaïque est une solution viable à long terme. On a aussi vu qu'il est important de diversifier les technologies actuelles afin d'élargir le champ des possibilités d'intégration de modules photovoltaïques dans le bâtiment par exemple. L'idée du photovoltaïque organique est de proposer une alternative moins énergivore dans sa production et disposant de caractéristiques différentes aux panneaux à base de silicium. L'une de ces technologies, les cellules solaires à colorants, permet d'atteindre des rendements de conversion intéressants. Elles présentent de nombreux avantages : du procédé de fabrication au caractère esthétique, en passant par la stabilité des performances à haute température, un fonctionnement possible en lumière diffuse et la possibilité de réaliser des panneaux souples et légers. Ensuite, après avoir introduit le concept et le principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant, nous avons détaillé l'état de l'art de chaque composant présent au sein du dispositif. On a vu qu'au cours des dernières décennies, le plus gros effort de recherche s'est concentré sur la synthèse de nouveaux colorants. On constate donc que dans le domaine du photovoltaïque, les cellules solaires à colorant présentent bien des avantages qui font d'elles de bonnes alternatives aux cellules à base de silicium, mais restent encore freinées dans leur développement à grande échelle par les rendements de conversion énergétique qu'elles permettent d'atteindre. Le principe de fonctionnement d'une DSSC est très simple, il repose en grande partie sur l'absorption et l'injection efficace d'électrons à partir d'un colorant. L'optimisation des performances de ces cellules passe inévitablement par l'amélioration des caractéristiques des colorants utilisés. Le contexte énergétique mondial actuel, favorisant grandement le financement de recherches dans le domaine des énergies renouvelables et donc du photovoltaïque, ne devrait cependant qu'accélérer les découvertes permettant de surmonter cet obstacle.

CHAPITRE 2. METHODOLOGIE

Les propriétés physico-chimiques d'un système solide, illustré par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. En principe, de nombreuses propriétés des matériaux peuvent être déterminées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour résoudre ce problème de mécanique quantique. Les calculs de la structure électronique constituent les premiers pas dans la détermination de tous types d'information que l'on cherche sur les propriétés physico-chimiques d'un système.

Théoriquement, et d'après le premier postulat de la mécanique quantique, la connaissance de l'ensemble des caractéristiques d'un système atomique, moléculaire ou solide peut être obtenue à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger, qui est l'équation fondamentale de la mécanique quantique. La résolution de cette équation, donne accès à toutes les propriétés des systèmes chimiques modélisés. Elle constitue jusqu'à nos jours un défi à relever par les théoriciens. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui fait que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est presque irréalisable dans la majorité des cas. Plusieurs méthodes ont été élaborées afin de résoudre cette équation, parmi ces méthodes, nous pouvons citer les méthodes ab-initio et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Des logiciels comme Gaussian, implémentant ces méthodes ont été développés. Ce chapitre sert à la description des méthodes utilisées dans notre travail pour résoudre l'équation de Schrödinger.

2.1. Méthodes ab initio

Le principe des méthodes de chimie quantique est basé sur la distribution des électrons dans l'espace. Ces électrons sont décrits par une fonction d'onde, qui peut être déterminée en même temps que l'énergie du système, par la résolution de l'équation de Schrödinger.

2.1.1. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation centrale de la mécanique quantique [108,109]. Cette équation décrit au cours de temps t l'évolution d'un système constitué de N noyaux et de n électrons. La forme générale de cette équation dite aussi équation de Schrödinger dépendante du temps est donnée par:

$$H\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

Dans cette équation, \vec{r}_i est la position des électrons, \vec{R}_I est la position des noyaux. Il s'agit là d'une équation différentielle de second ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Pour rendre la résolution de cette équation facile et compréhensive, on sépare l'équation précédente en deux équations : une pour le temps et une autre pour l'espace tel que,

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I, t) = \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \Theta(t) \quad (2.2)$$

On utilise l'hypothèse qui stipule que pour tout atome ou molécule isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, les forces gravitationnelles sont faibles et négligeables), les forces qui sont à l'origine du potentiel sont indépendantes du temps t et elles ne dépendent que des coordonnées r des particules. Dans ce cas on passe à la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. L'équation (2.1) devient :

$$H\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (2.3)$$

Où E représente l'énergie totale du système. Le Hamiltonien total s'écrit en fonction de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des noyaux et des électrons. Pour un système à n électrons (indices i et j) de masse m_i , et à N noyaux (indices A et B) de masse m_A et de numéro atomique Z_A il s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.4)$$

Où : $\hat{T}_e(\vec{r})$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons, $\hat{T}_N(\vec{R})$ celui des noyaux, $\hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R})$ est l'opérateur énergie potentiel provenant de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux, $\hat{V}_{ee}(\vec{r})$ celui provenant de la répulsion coulombienne entre électrons et $\hat{V}_{NN}(\vec{R})$ celui provenant de la répulsion coulombienne entre noyaux.

$$\hat{T}_N(\vec{r}) = -\hbar^2 \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2m_A} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{NN}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{N-1} \sum_{B=A+1}^N \frac{Z_A Z_B k e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.6)$$

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = -\hbar^2 \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m_i} \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{ee}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.8)$$

$$\hat{V}_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) = - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.9)$$

La fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger (2.3) contient toutes les informations du système. Cependant, le système étant composé de $3(N+n)$ variables d'espace (n étant le nombre d'électrons et N le nombre de noyaux), le problème posé est pratiquement impossible à résoudre analytiquement. toutefois, un certain nombre de prétentions et de procédures de simplification rendent une solution approximative possible à une gamme étendue des molécules.

2.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer (BO)

L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) établie en 1927 [110], est la première approximation utilisée pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette approximation prend en considération la grande différence qui existe entre la masse du noyau et celle de l'électron. La masse du proton étant de 1838 fois plus grande que celle de l'électron, on peut partir du constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux. On peut ainsi dire classiquement que le mouvement des électrons est bien plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes : c'est l'approximation de BO. Ainsi la masse du noyau est presque infinie comparée à celle de l'électron dans l'approximation de BO. Ce qui permet de simplifier le problème moléculaire général en séparant les mouvements nucléaires et électroniques. On écrit dans ce cas la fonction d'onde comme le produit de deux fonctions découplées dont l'une dépend uniquement des coordonnées nucléaires tandis que l'autre dépend des coordonnées électroniques.

$$\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = \psi_n(\vec{R}) \psi_{él}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.10)$$

Si l'on considère que les noyaux sont fixes, le terme de l'énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($\hat{T}_N(\vec{R})=0$) et celui décrivant l'interaction électrostatique entre les noyaux devient une constante évaluée simplement pour une géométrie donnée ($\hat{V}_{NN}(\vec{R}) = Cste$). Alors l'Hamiltonien total dans l'approximation de Born-oppenheimer devient :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{él} + C \quad (2.11)$$

Avec

$$\hat{H}_{\acute{e}l} = -\hbar^2 \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A ke^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.12)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\hat{H}_{\acute{e}l} \psi_{\acute{e}l}(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\acute{e}l}(\vec{R}) \psi_{\acute{e}l}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.13)$$

L'énergie totale du système devient

$$E = E_{\acute{e}l} + E_n \quad (2.14)$$

Avec

$$E_n = \hat{V}_{NN}(\vec{R}) = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^{N-1} \sum_{B=A+1}^N \frac{Z_A Z_B ke^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.15)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger électronique (2.13) constitue également un problème très complexe de plusieurs corps en interaction (équations différentielles partielles de 3n variables). En effet, elle est très utile pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes polyatomiques mono-électroniques, mais pour un système à plusieurs électrons l'existence des interactions coulombiennes rend considérablement difficile la résolution de cette équation. D'autres approximations ont été combinées à celle de Born-Oppenheimer pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique.

2.1.3. L'approximation de Hartree

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres [111]. Elle suppose que chaque électron se déplace indépendamment dans son orbitale. Il se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. Cette approximation ramène donc le problème de plusieurs électrons en interaction à celui d'un seul électron. Ainsi, la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde mono-électronique :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) = \prod_{i=1}^n \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2.16)$$

L'équation de Schrödinger pour un électron i devient :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \varepsilon_i(\vec{r}_i) \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2.17)$$

Où $V_{eff}(\vec{r}_i)$ est un potentiel effectif qui tient compte de l'interaction de l' $i^{\text{ème}}$ électron avec les noyaux et de l'interaction moyenne avec les autres électrons et $\phi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde mono-électronique. La conséquence de cette approximation est alors que la solution totale peut être considérée comme le produit des solutions mono-électroniques. Cependant, les fonctions d'ondes exprimées ici ne prennent pas en compte le principe d'exclusion de Pauli. Une amélioration de la méthode a été proposée par Fock.

2.1.4. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [112] remplace le système à n électrons par n systèmes à un seul électron qui se déplace dans un potentiel créé par les noyaux (supposées fixes) et les autres électrons. Dans cette théorie, la fonction d'onde est construite comme un déterminant de Slater [113] qui permet de considérer les électrons à la fois comme des particules indiscernables et des fermions. Elle prend en compte toutes les parties antisymétriques ignorées par l'approximation de Hartree.

Pour un système de n électrons, la fonction d'onde Ψ est donnée par :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \phi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \phi_2(\vec{r}_n) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.18)$$

Où la fonction d'onde ϕ_i (Spin orbitale) est composé de deux parties : une fonction d'orbitale spatiale et l'autre est une fonction de spin (up ou down) et \vec{r}_i les coordonnées spatiales et de spin de l'électron i . Le déterminant de Slater possède toutes les propriétés qu'on cherche. Ainsi, si on permute deux lignes ou deux colonnes le déterminant change de signe (Principe d'antisymétrie), et un déterminant avec deux lignes ou deux colonnes identiques est nul (Principe de Pauli).

L'application de l'hamiltonien sur la fonction d'onde donne l'énergie de Hartree-Fock

$$\left\{ E = \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_i(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) dr \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) dr \right\} \quad (2.19)$$

On remarque que le premier terme de cette équation est identique au terme correspondant à l'équation de Hartree. Le second quant à lui contient des intégrales d'échanges qui n'existent pas dans l'équation de Hartree et qui peuvent être développées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) dr \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{k+l} \int \Psi_k^*(\vec{r}_i) \Psi_l^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Psi_k(\vec{r}_i) \Psi_l(\vec{r}_j) dr_i dr_j \quad (2.20) \end{aligned}$$

Pour $k = l$ on a :

$$E_H = \frac{e^2}{2} \sum_{kl} \frac{\int \Psi_k^*(\vec{r}_i) \Psi_l^*(\vec{r}_j) \Psi_k(\vec{r}_i) \Psi_l(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dr_i dr_j \quad (2.21)$$

Pour $k \neq l$ on a :

$$E_x = \pm \frac{e^2}{2} \sum_{kl} \frac{\int \Psi_k^*(\vec{r}_i) \Psi_l^*(\vec{r}_j) \Psi_k(\vec{r}_i) \Psi_l(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} dr_i dr_j \quad (2.22)$$

Le terme d'échange E_x résulte de l'application du principe de Pauli, il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position.

Quand la fonction d'onde est décrite par un déterminant de Slater, seule la corrélation entre les électrons de même spin est prise en compte. En effet, l'antisymétrie du déterminant de Slater empêche deux électrons de même spin d'occuper la même région de l'espace (trou de Fermi). Mais cela n'empêche pas deux électrons antiparallèles de le faire. En mécanique quantique, on attribue à cette partie de corrélation qui correspond aux électrons de même spin le terme d'échange, alors que celle correspondant aux électrons de spin antiparallèles (corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons), est appelée « corrélation ».

2.1.5. Formulation de la corrélation électronique

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité E_{HF} est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental. En effet, la théorie de *Hartree-Fock* ne

tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles (dite de *Fermi*) est en partie décrite dans les méthodes de *Hartree-Fock*. Outre cette corrélation de *Fermi*, il existe par ailleurs, la corrélation de Coulomb due à la répulsion électrostatique entre les électrons. Dans la méthode Hartree-Fock c'est l'échange seul qui est pris en compte. Ce qui fait que l'énergie HF est toujours supérieure à l'énergie exacte et la différence entre les deux valeurs correspond à l'énergie de corrélation :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (2.23)$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation de *HF* et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif de *HF* : V_{eff} . Le terme de répulsion interélectronique est donc trop grand et l'énergie E_{HF} est plus grande que l'énergie exacte E_{exacte} . Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire de pouvoir le prendre en compte pour le calcul des propriétés d'un système moléculaire contenant, en particulier, des ions métalliques et de pouvoir l'intégrer au sein d'un calcul de structure électronique. Avant de présenter les différentes approches permettant de tenir compte de ces effets de corrélation électronique, il est utile d'introduire les concepts de corrélation dynamique et de corrélation statique.

Le terme de corrélation dynamique est employé pour évoquer la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs. Le terme de corrélation statique est quant à lui relié à l'existence des déterminants de *Slater* dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut être décrit par un seul déterminant de Slater, cas rencontré par exemple lors de la séparation dans l'espace d'une paire d'électrons, notamment lors de processus dissociatifs entre deux atomes. Pour remédier à ce problème que pose la méthode *HF*, plusieurs méthodes introduisant les effets de corrélation ont été développées. Elles sont connues sous le nom de méthodes « *post Hartree – Fock* », parmi lesquelles on cite : la méthode Møller Plesset d'ordre n (MP n), méthodes d'interaction de configurations (CI), la méthode du champ auto-cohérent multi-configurationnel (MCSCF), la méthode du Cluster-Couplé (CCSD), etc.

2.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi [114,115] selon lequel toute propriété électronique d'un système peut être calculée à partir de sa densité électronique. Ainsi, l'idée fondamentale de la DFT est de remplacer le problème de l'interaction de plusieurs électrons avec un simple problème de particule effectif.

Ce n'est pas nécessaire de calculer les fonctions d'ondes compliquées de n-électrons comme précisé par la méthode de Hartree-Fock, mais de remplacer la fonction d'onde de l'électron par la densité électronique $\rho(r)$ beaucoup plus simple. Tandis que la fonction d'onde de l'électron dépend de $3n$ variables (où n est le nombre d'électrons dans le système), la densité électronique dépend seulement de 3 variables ou à la limite de 6 coordonnées si l'on considère deux populations de spins (\uparrow et \downarrow) pour décrire les systèmes. La densité électronique est plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes quantiques.

2.2.1. Densité électronique

Par définition, pour un système possédant N électrons, se trouvant dans un état représenté par une fonction d'onde ψ , la densité électronique notée $\rho(\vec{r})$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans un élément de volume d^3r , centré sur la position \vec{r} quel que soit son spin et quelle que soit la position de ses $N-1$ autres électrons. Cette densité électronique ou encore densité de probabilité est donnée par l'équation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \quad (2.24)$$

L'intégrale multiple ici est due au fait que les électrons sont indiscernables. La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est nulle à l'infini :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.25)$$

Et donc son intégrale sur tout l'espace, nous donne le nombre total d'électrons,

$$\int \rho(\vec{r}) d\tau = N \quad (2.26)$$

La densité contient toute l'information nécessaire pour établir la structure atomique telle qu'on la dessine usuellement :

- Le type d'atome : la taille des maxima observés est directement reliée au type de noyau.
- La position des atomes : les électrons chargés négativement se concentrent autour des noyaux, chargés positivement, ce qui se traduit par un maximum local de la densité électronique au voisinage des noyaux.

Il est donc possible de reconstruire complètement l'assemblage d'atomes observé uniquement à partir de la densité électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité se propose donc d'exprimer les propriétés des systèmes à partir de leur densité ceci par le biais d'une fonctionnelle (quantité qui ne dépend pas d'une variable, mais d'une fonction).

C'est au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn[116] d'une part de Kohn et Sham[117] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

2.2.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Dans leur théorie conduisant à l'élaboration de la DFT, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel externe créé par les noyaux peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique. Ce modèle a connu très peu de succès, ceci dû au fait que :

- L'énergie cinétique des électrons est estimée à partir de celle d'un gaz homogène d'électrons sans interaction.
- Les termes d'échanges et de corrélations décrivant l'interaction entre les électrons sont négligés.

S'inspirant du modèle de Thomas et Fermi, P. Hohenberg et W. Kohn en 1964, à travers leurs théorèmes prouvent qu'il est possible d'obtenir en principe l'énergie de l'état fondamental (c'est-à-dire l'état possédant l'énergie la plus basse) d'un système d'électrons en ne connaissant que la densité électronique. A travers leurs deux théorèmes, ces derniers ont donc posé les bases théoriques exactes de la DFT.

2.2.2.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Il stipule que l'énergie totale E de l'état fondamental d'un système pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Ce théorème montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. L'énergie totale du système s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{en}[\rho(\vec{r})] \quad (2.27)$$

Avec $T[\rho(\vec{r})]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'interaction et $V_{en}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel externe. Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle dite fonctionnelle de Hohenberg-Kohn telle que :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

On écrit donc

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext} d\vec{r} \quad (2.29)$$

2.2.2.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Il stipule que : L'énergie de l'état fondamental est obtenue à partir de la densité électronique exacte. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel. Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ est minimale quand une densité électronique quelconque $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental.

La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (2.30)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E[\rho(\vec{r})]$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental.

2.2.3. Equations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham mettent sur pied une méthode pratique permettant de trouver l'énergie de l'état fondamental [155]. Cette méthode s'est avérée être la meilleure car le seul terme que celle-ci laisse indéterminée est la plus petite valeur de l'énergie totale : ici le terme d'échange-corrélation. Dans cette approche, la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ a pour expression:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.31)$$

Avec

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \{V_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]\} + \{T[\rho(\vec{r})] - T_S[\rho(\vec{r})]\} \quad (2.32)$$

Où $T_S[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et ayant la même densité que le système réel, $E_H[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'interaction électron-électron (terme de Hartree) et $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ l'énergie d'échange-corrélation.

En ajoutant le potentielle externe à la nouvelle expression de la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, l'énergie totale du système réel en interaction a pour expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \phi_i(\vec{r}) d(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \quad (2.33)$$

La détermination de l'état fondamental du système s'obtient après résolution des équations de Kohn-Sham données par l'expression suivante [114] :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.34)$$

Le potentiel effectif est donné par l'expression

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.35)$$

Dans cette relation, le potentiel d'échange et corrélation est donné par :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.36)$$

Tandis que le potentiel d'interaction électron-électron ou potentiel de Hartree est donné par

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.37)$$

Le potentiel externe, $V_{ext}(\vec{r})$ doit imposer que la densité de l'état fondamental du système supposé sans interaction soit aussi celle du système physique.

La densité totale du système a pour expression :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.38)$$

L'équation Kohn-Sham (2.34) peut être vue comme une équation de Schrödinger mono-électronique où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif. Ces équations doivent être résolues de façon itérative et la résolution permet d'établir une correspondance entre le problème à N électrons interagissant et évoluant dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et le problème fictif beaucoup plus simple de N électrons n'interagissant pas et évoluant dans un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$. On part d'un potentiel effectif, puis on calcule les fonctions $\phi_i(\vec{r})$ en résolvant les équations de Kohn-Sham. A partir de (2.38) on trouve la

densité électronique puis grâce à l'équation (2.35) on trouve le nouveau potentiel effectif. Le procédé est répété jusqu'à ce que le potentiel effectif ne varie plus : la méthode est dite auto-cohérente. En théorie, si la valeur exacte de $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ était connue, la densité $\rho(\vec{r})$ et l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ calculées à partir des équations de Kohn-Sham seraient exactes. Mais comme donner l'expression de $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ pour un système arbitraire est impossible, il est donc indispensable de recourir à une approximation qui nous permettra de définir la fonctionnelle d'échange-corrélation

2.2.4. Approximations de l'énergie d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression satisfaisante pour l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$, qui peut être considérée comme la somme d'une énergie d'échange $E_X[\rho(\vec{r})]$ et d'une énergie de corrélation $E_C[\rho(\vec{r})]$. Le calcul de cette énergie et de son potentiel repose sur un certain nombre d'approximations.

2.2.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Encore appelé en anglais, local density approximation (LDA), elle fut la première fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation à être proposée en 1927 par Dirac. Cette approximation est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation.

Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\vec{r})$; c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d^3(\vec{r}) \quad (2.39)$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ représentant l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme peut être décomposée en une contribution d'échange et de corrélation tel que :

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (2.40)$$

L'énergie d'échange-corrélation peut être décrite simplement par la relation

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_X[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] \quad (2.41)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [118]

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (2.42)$$

La LDA peut être formulée de manière plus générale prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation).

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})] d^3(\vec{r}) \quad (2.43)$$

2.2.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

La densité électronique d'un système est non seulement non uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (par exemple lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA consiste donc à tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation, des termes dépendant du gradient de la densité. L'approximation du gradient généralisée (GGA : generalized gradient approximation) permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et les termes dépendant du gradient de la densité électronique. La contribution de l'énergie d'échange-corrélation devient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3(\vec{r}) \quad (2.44)$$

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [119] et de Perdew et Wang (PW91) [120]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (PW86) [121], de Lee, Yang et Parr (LYP) [122] et de Perdew et Wang (PW91) [120].

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA. Parmi les améliorations apportées par la GGA, on peut citer : une bonne estimation des énergies de liaison, des longueurs des liaisons atomiques et des géométries des molécules.

2.2.4.3. Fonctionnelles hybrides

La troisième génération des fonctionnelles est celle des fonctionnelles hybrides. Une fonctionnelle hybride est un élément d'une classe d'approximations à la fonctionnelle d'échange-corrélation, introduite en 1993 par Becke[123], utilisé au sein de la

DFT. Elles visent à corriger l'erreur de l'interaction électron avec lui-même et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale des approximations « classiques » de la DFT (LDA et GGA), dans lesquelles elles ne sont pas prises en compte. Ces fonctionnelles sont meilleures dans la description des structures électroniques des molécules et des propriétés associées. Leur construction est basée sur deux considérations. La première est que l'énergie d'échange (E_x) est plus importante que celle de corrélation (E_c). La seconde est que si la DFT conduit à une surestimation de grandeurs et la méthode HF à une sous-estimation, alors la fonctionnelle exacte d'échange doit contenir une partie de l'échange HF comme le montre la combinaison linéaire suivante proposée par Becke [124] :

$$E_{XC}^{hybride} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LSDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LSDA}) \quad (2.45)$$

$$\text{Avec } a_0 = 0.20, a_x = 0.72, a_c = 0.81$$

Parmi les fonctionnelles hybrides les plus connues et utilisées, on peut citer :

- La fonctionnelle B3PW91

C'est une fonctionnelle hybride à 3 paramètres combinant la fonctionnelle de Becke (B) et celle de Perdew et Wang (PW91). Proposée par Becke [125]

$$E_{XC}^{B3PW91} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_x\Delta E_X^{B8} + a_c\Delta E_c^{PW91} + E_c^{LSDA} \quad (2.46)$$

- La fonctionnelle B3LYP [126]. Elle est appropriée pour l'étude de la réactivité chimique. Son coût numérique est faible.

$$E_{XC}^{B3L} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_x\Delta E_X^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (2.47)$$

- La fonctionnelle WB97XD. C'est la dernière fonctionnelle de Head-Gordon et *al* [127]. Elle donne de bien meilleurs résultats concernant la description à longue portée du transfert de charge (TC), des excitations entre un donneur et un accepteur, et permettent avec succès le calcul des états excités.

La première fonctionnelle de Head – Gordon est définie par :

$$E_{XC}^{WB97} = E_X^{LR-HF} + E_X^{SR-B97} + E_c^{B97} \quad (2.48)$$

La deuxième fonctionnelle de Head – Gordon est définie par :

$$E_{XC}^{WB97X} = E_X^{LR-} + a_0E_X^{SR-HF} + E_X^{SR-B9} + E_c^{B97} \quad (2.49)$$

LR et SR sont respectivement des opérateurs de longue portée et de courte portée utilisée pour partitionner l'opérateur de Coulomb. W est un coefficient qui prend respectivement les valeurs de 0.4 bohr⁻¹ pour la fonctionnelle wB97 et 0.3 bohr⁻¹ pour la fonctionnelle wB97X.

2.2.4.4. Fonctions de bases

Une base en chimie quantique est un ensemble de fonctions utilisées pour développer les orbitales moléculaires en une combinaison linéaire. Les fonctions de base couramment utilisées dans les calculs de structures électroniques sont les orbitales de type Slater ou STO (Slater type orbital) et les orbitales de type gaussienne ou GTO (gaussian type orbital) [128,129].

- Les orbitales de type Slater

Elles se présentent sous la forme :

$$S(n, l, m, \zeta; r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.50)$$

Avec n , l et m des nombres quantiques associés à l'orbitale atomique, N est un facteur de normalisation, Y_{lm} est une harmonique sphérique et ζ est l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale. En général, Les fonctions de Slater ont un bon comportement que ce soit à très courte ou à longue distance et fournissent des solutions précises pour les petits systèmes diatomiques. Cependant, dans ce type de fonction, l'exponentielle pose de grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsque plus de deux atomes sont présents. On la remplace donc généralement par une gaussienne.

- Les orbitales de type Gaussienne

Elles se présentent sous la forme:

$$G(\alpha, x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} \quad (2.51)$$

Avec α une constante positive déterminant la largeur de la gaussienne. Dans le cas où l'exposant α est très petit, on obtient une fonction diffuse. Selon que la somme $a + b + c$ vaut 0, 1, 2, ..., la fonction obtenue est appelée gaussienne de type s, p, d, ..., par analogie avec le moment angulaire. N représente la constante de normalisation.

Les fonctions Gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab-initio. Cela peut être justifié par le fait que le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C. Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques. En pratique les orbitales atomiques de Slater sont approchées par une combinaison de plusieurs orbitales atomiques de type gaussienne. La plus simple est la base STO-nG encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par n gaussiennes primitives. Dans la base minimale STO-3G qui est l'option par défaut dans le programme Gaussian, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type

Slater. Cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ($r \rightarrow 0$), est assez mauvaise. Sa qualité est très médiocre pour des résultats quantitatifs, mais elle peut servir pour des résultats préliminaires. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées. Il existe de nombreuses bases Gaussiennes possibles. Les plus populaires et les plus utilisées sont celles proposées par Pople et al.[129]. Ces bases sont caractérisées par les symboles suivants:

- $n - ijG$ pour les bases DZ (double zêta), celles-ci sont obtenues en doublant le nombre de fonction de base.
- $n - ijkG$ pour les bases TZ (triple zêta), obtenues en triplant le nombre de fonctions de base.

Ici n représente le nombre de primitives ou de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales interne. i , j et k représentent le nombre de gaussiennes pour les orbitales de valences.

2.2.4.5. Fonctions de polarisations et de diffusion

Pour une description plus précise de la liaison entre atomes, on peut rajouter les fonctions de polarisation car, la présence d'autres atomes déforme l'environnement des électrons et supprime sa symétrie sphérique. L'ajout d'une fonction de polarisation unique (indiquée par * dans l'ancienne dénomination et par d ou f dans la désignation plus récente) à 6-311G par exemple (c'est-à-dire 6-311G* ou 6-311G (d)) contient une fonction de polarisation pour les atomes autres que l'hydrogène. L'ajout d'un deuxième astérisque (6-311G** ou 6-311G(d,p)) signale une polarisation supplémentaire de type p sur tous les atomes, hydrogène compris. Les fonctions de polarisation ajoutent de la flexibilité dans l'ensemble de base, permettant ainsi aux orbitales moléculaires d'être plus asymétriques par rapport au noyau.

Pour les systèmes à liaisons hydrogènes (cas où le proton donneur et le proton accepteur sont à grande distance l'un de l'autre) et pour les anions (un électron est très faiblement lié au noyau par la force de Coulomb), il est nécessaire d'utiliser des fonctions avec des exposants très faibles, c'est-à-dire des orbitales très diffuses. En général, les fonctions diffuses sont incluses par une fonction s et un jeu de fonctions p sur tous les atomes. Pour les bases de Pople, l'ajout de fonctions diffuses est représenté par le symbole +. Par exemple, la base 6-31+G est une base à laquelle ont été ajouté des orbitales diffuses sur tous

les atomes sauf l'hydrogène. La base 6-31++G est une base à laquelle ont été ajoutés des orbitales diffuses sur tous les atomes y compris l'hydrogène.

La nomenclature de la base 6-31+G(d,p) l'une des bases utilisées dans notre thèse est la suivante :

6 : correspond à 6 gaussiennes pour la couche interne (orbitale de cœur) ;
3 : correspond à 3 gaussiennes pour la première couche de valence ;
1 : correspond à 1 gaussienne individuelle pour la deuxième couche de valence ;
+ : correspond à l'ajout des orbitales diffuses sur les atomes autres que l'hydrogène (atomes lourds).

d: correspond à l'ajout des orbitales de polarisation sur les atomes autres que l'hydrogène

p correspond à l'ajout des orbitales de polarisation sur les atomes d'hydrogène

2.2.4.6. Algorithme général de la DFT

La résolution des équations de Kohn et Sham est faite d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure 2.1 afin de définir le plus précisément possible l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} . Ce cycle se présente comme suit : tout d'abord, une densité électronique initiale, celle de la structure dont l'énergie totale est à déterminer, est introduite. L'énergie potentielle correspondante est générée. Cette énergie potentielle est sommée avec le terme d'échange-corrélation pour donner un potentiel effectif. Ce potentiel et la densité électronique sont alors utilisés pour la résolution des équations de Kohn-Sham permettant d'accéder à l'énergie et à la fonction d'onde du système considéré. Une nouvelle densité électronique est générée via cette nouvelle fonction d'onde, puis remplace la densité électronique initiale jusqu'à l'obtention d'une densité auto-cohérente et ainsi de suite. Plus on s'approche de la solution, plus l'énergie diminue, l'énergie « exacte » du système étant par définition la plus basse. La différence d'énergie entre deux cycles itératifs $i+1$ et i constitue le critère de convergence ΔE , c'est-à-dire l'écart énergétique maximal autorisé entre deux itérations. Une fois celui-ci atteint, l'énergie obtenue est considérée comme étant l'énergie de Kohn-Sham utilisée par la suite pour calculer l'énergie totale du système à l'état fondamental.

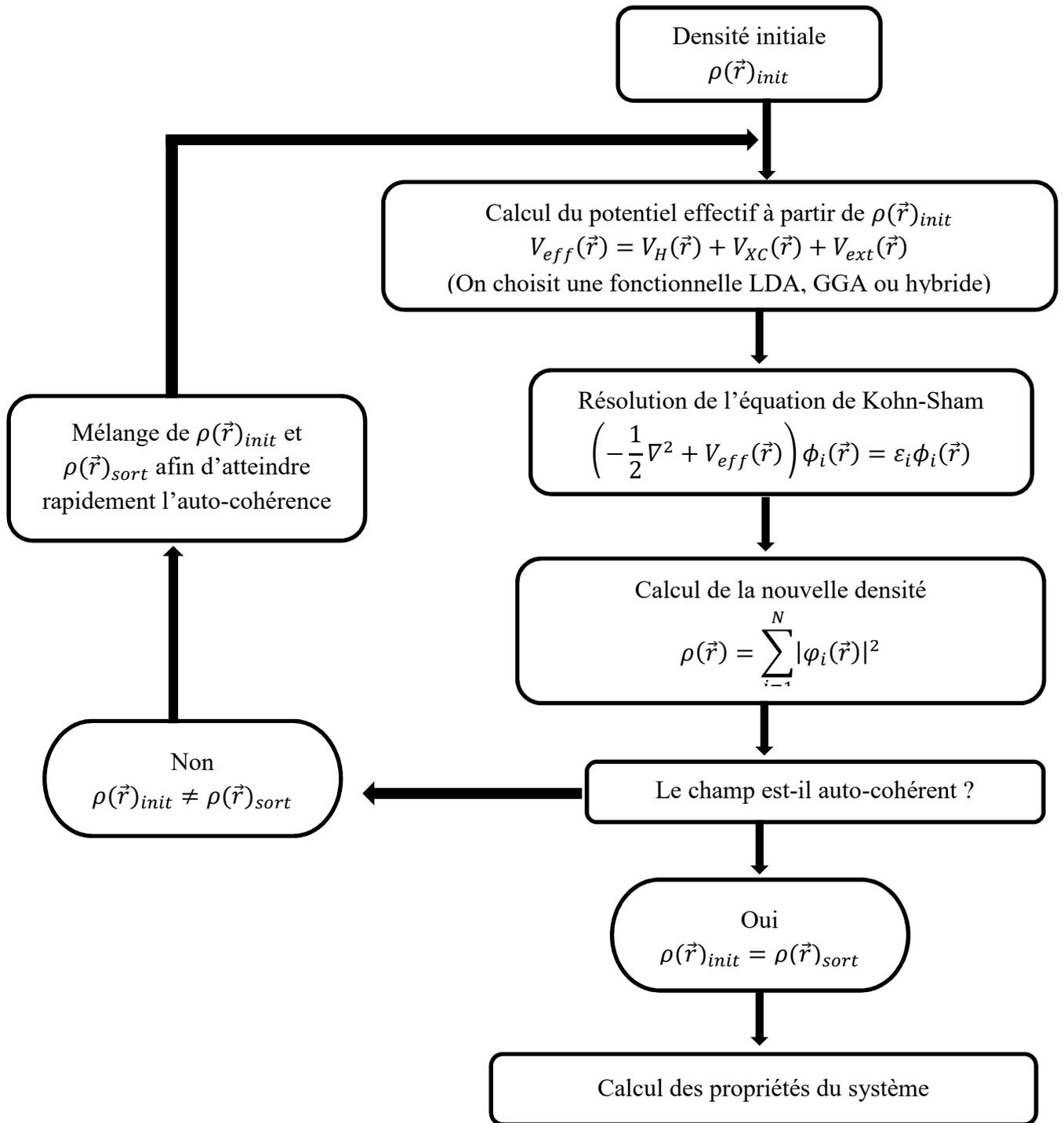


Figure 2-1: Cycle d'auto - cohérence DFT

2.3. Méthodologies

2.3.1. Détermination des Propriétés électroniques et des descripteurs moléculaires quantiques de réactivité

Dans un atome isolé, l'énergie des électrons ne peut posséder que des valeurs discrètes et bien définies, par contraste au continuum d'énergie dans le cas d'un électron parfaitement libre (non lié à un atome). Dans un solide, la situation est intermédiaire : l'énergie d'un électron peut avoir n'importe quelle valeur à l'intérieur de certains intervalles. Cette propriété conduit à dire que le solide possède des bandes d'énergie permises séparées par des bandes interdites. Cette représentation en bandes d'énergie est une représentation simplifiée et partielle de la densité d'états électroniques. Les électrons du solide se répartissent dans les niveaux d'énergie autorisés ; cette répartition dépend de la température et obéit à la statistique de Fermi-Dirac. Deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier. La dernière bande complètement remplie est appelée « bande de valence ». La bande d'énergie permise qui la suit est appelée « bande de conduction ». Elle peut être vide ou partiellement remplie. L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée « gap » (bande interdite). Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du solide (entre atomes voisins) et sont dans des états localisés. Ils ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction électrique. À l'inverse, les électrons de la bande de conduction sont délocalisés. Ce sont ces électrons qui participent à la conduction électrique. Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans ces deux bandes, ainsi que de la valeur du gap. Dans le cas des isolants, les deux bandes sont séparées par un gap important. Pour les conducteurs, la bande de conduction est partiellement occupée, ce qui permet aux électrons de cette bande de passer aux niveaux d'énergie supérieurs, sans violer le principe d'exclusion de Pauli, et participer ainsi à la conduction. Les semi-conducteurs possèdent quant à eux un gap suffisamment faible pour que des électrons aient une probabilité non négligeable de le franchir par simple excitation thermique lorsque la température augmente.

Les propriétés électroniques dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans la bande de conduction et la dans la bande de valence. Ces deux bandes jouent des rôles identiques à ceux des orbitales moléculaires HOMO (highest occupied molecular orbital) et LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). La connaissance des énergies des orbitales

HOMO et LUMO donne des indications sur la réactivité chimique des molécules et permet de déterminer les propriétés électroniques à l'aide des formules suivantes [130,131]:

- L'énergie du gap HOMO-LUMO

Elle est calculée à partir de la différence des énergies des orbitales frontières comme suit [130] :

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2.52)$$

Un grand écart d'énergie HOMO-LUMO indique une molécule dure avec une faible polarisabilité et de faibles activités chimiques et biologiques mais une forte sensibilité cinétique, tandis qu'un petit écart d'énergie HOMO-LUMO indique une molécule molle avec une polarisabilité élevée et des activités chimiques et biologiques élevées, mais une faible sensibilité cinétique. Les petites valeurs du gap et la dispositions des orbitales HOMO et LUMO permet également de prédire la force d'injection des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur par le colorant.

- Le niveau de Fermi

L'occupation des différents états d'énergie par les électrons suit la distribution de Fermi-Dirac [132]. Il existe une énergie caractéristique, le niveau de Fermi, qui fixe, lorsque le matériau est à une température de zéro kelvin, le niveau d'énergie limite où on peut trouver les électrons, c'est-à-dire le niveau d'énergie du plus haut niveau occupé. Le niveau de Fermi représente le potentiel chimique des systèmes organiques. Son positionnement dans le diagramme des bandes d'énergie est relié à la façon dont les bandes sont occupées. Dans la théorie des orbitales moléculaires frontières, le niveau de Fermi peut être approximé par la relation:

$$E_{Fermi} = \frac{1}{2}(E_{LUMO} + E_{HOMO}) \quad (2.53)$$

Il exprime le travail requis pour ajouter un électron à un matériau. Ainsi, le niveau de Fermi est lié au travail de sortie qui est défini comme l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi d'un métal jusqu'à un point situé à l'infini en dehors du métal (niveau du vide).

Les orbitales HOMO et LUMO donnent des indications sur la réactivité chimique des molécules. En effet, à une attaque nucléophile (ajout d'un électron) correspond une contribution importante à l'orbitale LUMO ; tandis que, à une attaque électrophile (arrachement d'un électron) correspond une contribution importante à l'orbitale HOMO. L'affinité électronique (A) et le potentiel d'ionisation (I) peuvent être déterminés à partir des énergies des orbitales HOMO et LUMO par les relations

- L'affinité électronique (A)

$$A = -E_{LUMO} \quad (2.54)$$

- Le potentiel d'ionisation (I)

$$I = -E_{HOMO} \quad (2.55)$$

Le potentiel d'ionisation (I) est défini comme la quantité d'énergie nécessaire pour éliminer un électron d'une molécule. De plus, une énergie d'ionisation élevée indique une stabilité élevée et donc une inertie chimique, tandis qu'une faible énergie d'ionisation suggère une propension de la molécule à la réactivité. L'affinité électronique (A) est définie comme l'énergie libérée lorsqu'un électron est ajouté à une molécule neutre et, par conséquent, une grande valeur (A) indique la tendance de la molécule à conserver ses électrons.

Les autres descripteurs moléculaires quantiques [133] tels que l'électronégativité (χ), le potentiel chimique (μ), la dureté (η), la mollesse (S) et l'indice d'électrophilicité (ω) sont calculés en phase gazeuse et en solution aqueuse à partir des énergies I et A à l'aide des relations suivantes [130]:

- Le potentiel chimique (μ)

Le potentiel chimique de même que l'énergie de fermi, représente l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron.

$$\mu = -\frac{1}{2}(I + A) \quad (2.56)$$

L'évaluation du potentiel chimique des systèmes moléculaires permet donc, dans une certaine mesure de les classer parmi les acides ou les bases de Lewis. Puisque le potentiel chimique est une grandeur qui est négative, un acide de Lewis, qui est un accepteur d'électron, doit avoir un potentiel chimique très négatif. Inversement, une base de Lewis, qui est un donneur d'électrons, doit avoir un potentiel chimique proche de zéro. Un potentiel chimique négatif indique la stabilité moléculaire ou la difficulté de la molécule à se décomposer en ses propres éléments.

- L'électronégativité (χ)

Il rend compte de la propension d'un système moléculaire à attirer les électrons à lui.

$$\chi = -\mu \quad (2.57)$$

- La dureté absolue (η)

La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électrons, qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte. Il s'agit donc également d'une mesure de la stabilité d'une molécule au sens où plus la résistance à un transfert de charge est

élevée, moins ce dernier a de chance de se produire. La dureté caractérise la résistance du nuage d'électrons moléculaires à la déformation lors de petites perturbations.

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A) \quad (2.58)$$

- La mollesse (S)

La relation qui existe entre la dureté et la souplesse est donnée par

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (2.59)$$

Compte tenu du lien qui existe entre dureté chimique et souplesse globale, plus la souplesse globale d'un système moléculaire est élevée, moins il résiste à un transfert d'électrons, et donc moins il est stable.

- L'indice d'électrophilicité (ω)

Il exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire, c'est une mesure de son énergie de stabilisation d'une molécule suite à l'ajout d'une charge électronique externe ou de sa résistance pour échanger l'électron avec le système.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (2.60)$$

Plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile.

2.3.2. Méthodologie de détermination des propriétés non-linéaires

L'optique non linéaire traite des phénomènes résultant des changements induits par la lumière dans les propriétés optiques des matériaux. La théorie de polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité joue un rôle important dans la compréhension des larges variétés de phénomènes physiques. Ceci inclut l'optique non linéaire, la diffusion et les phénomènes induits par les interactions intermoléculaires. Il est aussi présent comme élément clé dans l'analyse rigoureuse des observations spectroscopiques. La polarisabilité et l'hyperpolarisabilité électrique apportent des contributions significatives dans les domaines nouveaux tels que la simulation moléculaire, la modélisation des processus fondamentaux et la recherche de nouveaux matériaux optiques. En tenant compte du champ électrique appliqué, la polarisabilité qui représente la dérivée seconde de l'énergie donne l'information sur la distribution des électrons dans la molécule. L'excitation rotationnelle d'une molécule polyatomique par la collision d'électrons est considérée comme causée par la polarisation d'interaction, aussi bien que par l'interaction électrostatique. La polarisabilité moléculaire

joue donc un rôle fondamental dans la détermination de la structure, les propriétés dynamiques et thermodynamiques d'un système. La détermination des propriétés atomiques et moléculaires dans un champ électrique ou magnétique externe constitue un véritable challenge dans le cadre de la physique et de la chimie théorique. Dans un atome ou une molécule, la plus faible réponse d'un nuage d'électrons à un champ électrique externe est décrite par sa polarisabilité [134]. Cette polarisabilité est très petite pour les noyaux comparés à la polarisabilité électronique et peut être négligée en toute sécurité [135]. La polarisabilité, désigne un phénomène causé par le moment des charges électriques de l'atome. Il est très sensible à la base utilisée, la corrélation électronique, aux effets relativistes, et à la structure vibrationnelle dans le cas de la molécule.

L'énergie d'interaction de la molécule soumise à un champ électrique extérieur peut s'exprimer par une expansion des moments multipolaires et permanents de leurs coefficients et est identifiée comme moment des multipôles et des polarisabilités. En 1998 Bishop [136], a montré que quand une molécule est placée en présence ou en absence d'un champ électrique externe, son énergie est altérée en accord avec les termes de l'équation :

$$\Delta E = -\mu_i E - \alpha_{ii} E^2 - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \dots \quad (2.61)$$

Dans cette expression, μ_i , α_{ij} , α_{ii} et β_{ijk} représente respectivement les composantes du moment dipolaire, de l'anisotropie de la polarisabilité, de la polarisabilité moyenne et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre. Ces paramètres sont très utilisés de nos jours pour décrire le caractère non linéaire des molécules organiques.

- Le moment dipolaire total d'une molécule est obtenu en utilisant l'équation [130]:

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (2.62)$$

- La polarisabilité moyenne qui représente la trace de la matrice de polarisabilité est définie par l'équation [130]:

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (2.63)$$

L'anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha$ est quant à elle donnée par l'expression [130]:

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\alpha_{xx} + \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} + \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} + \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xz}^2 + 6\alpha_{xy}^2 + 6\alpha_{yz}^2} \quad (2.64)$$

- L'hyper-polarisabilité de premier ordre est un tenseur de troisième rang qui peut être décrit par une matrice $3 \times 3 \times 3$. En raison de la symétrie de Kleinman[137], les 27 composants de la matrice 3D peuvent être réduits à 10 composants.

$$\beta_0 = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (2.65)$$

Avec

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (2.66)$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx} \quad (2.67)$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \quad (2.68)$$

2.3.3. Méthodologie de détermination des propriétés optiques

La polarisabilité moyenne et le moment dipolaires permettent d'obtenir les propriétés telles que : le champ moyen E , la densité de polarisation P , la susceptibilité électrique χ , la constante diélectrique ϵ_r , l'intensité du vecteur déplacement D et l'indice de réfraction η grâce aux formules suivantes [130]:

$$E = \frac{\mu}{\alpha_0} \quad (2.69)$$

$$P = \frac{\mu}{V} \quad (2.70)$$

Où $V = a^3$ est le volume

$$\chi = \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (2.71)$$

$$\epsilon_r = 1 + \chi \quad (2.72)$$

2.3.4. Méthodologie de détermination des propriétés thermodynamiques

Les équations utilisées pour calculer les propriétés thermodynamiques avec le programme de calcul utilisé sont équivalentes à celles rapportées dans la littérature [138]. Le point de départ est la détermination des contributions de la fonction de partition totale $q(V, T)$ du système moléculaire. La fonction de partition totale peut être utilisée pour déterminer l'entropie en utilisant la relation:

$$S = Nk_B + Nk_B \ln \left[\frac{q(V, T)}{N} \right] + Nk_B T \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_V \quad (2.73)$$

Où N est le nombre de molécules et k_B est la constante de Boltzmann. Dans le programme Gaussian, les valeurs molaires sont données. Le membre de droite de cette équation est divisé par $n = \frac{N}{N_A}$ où N_A est le nombre d'Avogadro. En remplaçant N_A et k_B par R (constante des gaz parfaits) et en considérant $N=1$, on obtient

$$S = R \left[\ln(q_t q_e q_r q_v e) + T \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_V \right] \quad (2.74)$$

L'énergie thermique interne E peut être également obtenue de la fonction de partition comme suit :

$$E = RT^2 \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_V \quad (2.75)$$

Ces deux équations sont utilisées pour calculer les différentes contributions translationnelles, électroniques, rotationnelles et vibrationnelles de certaines propriétés thermodynamiques.

2.3.4.1. Contributions translationnelles

La fonction de partition translationnelle est donnée par :

$$q_t = \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{3/2} V \quad (2.76)$$

Pour un gaz idéal, $PV = nRT = \left(\frac{N}{N_A} \right) N_A k_B T$ et $= \frac{k_B T}{P}$. Ainsi, la contribution translationnelle qui est implémentée dans le programme Gaussian correspond à 3 2

$$q_t = \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \frac{k_B T}{P} \quad (2.77)$$

L'entropie translationnelle calculée à partir de la fonction de partition translationnelle est

$$S_t = R \left(\ln q_t + \frac{5}{2} \right) \quad (2.78)$$

La contribution translationnelle à l'énergie thermique interne est

$$E_t = 3RT/2 \quad (2.79)$$

2.3.4.2. Contributions électroniques

La fonction de partition électronique usuelle est donnée par

$$q_e = \omega_0 e^{-\varepsilon_0/k_B T} + \omega_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} + \dots \quad (2.80)$$

Où ε_n est l'énergie du $n^{\text{ième}}$ niveau d'énergie et ω_n sa dégénérescence. Gaussian suppose que la première énergie d'excitation électronique est beaucoup plus grande que $k_B T$. Par conséquent, le premier état excité et les états excités supérieurs sont supposés inaccessibles à toute température. De plus, l'énergie de l'état fondamental est considérée égale à zéro. Ces hypothèses simplifient la fonction de partition électronique, laquelle est réduite à l'expression

$$q_e = \omega_0 \quad (2.81)$$

Qui est simplement la multiplicité de spin électronique de la molécule. L'entropie due au mouvement électronique est :

$$S_e = R(\ln q_e) \quad (2.82)$$

2.3.4.3. Contributions rotationnelles

Dans le cas général d'une molécule poly-atomique non-linéaire, la fonction de partition due au mouvement de rotation est la suivante :

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left[\frac{T^{3/2}}{(\theta_{r,x} \theta_{r,y} \theta_{r,z})^{1/2}} \right] \quad (2.83)$$

Où $\theta_r = h^2/8\pi^2 I k_B$ est la température caractéristique de la rotation $\theta_{r,x}$, $\theta_{r,y}$ ou $\theta_{r,z}$ dans

le plan x, y ou z) ; I est le moment d'inertie ; σ_r est le nombre de symétrie de la rotation. L'entropie due au mouvement de rotation est

$$S_r = R(\ln q_r + \frac{3}{2}) \quad (2.84)$$

La contribution à l'énergie thermique interne est :

$$E_r = 3RT/2 \quad (2.85)$$

Ainsi, la contribution moyenne à l'énergie thermique interne de chaque degré de liberté rotationnel est $RT/2$.

2.3.4.4. Contributions vibrationnelles

Dans ce cas, les contributions à la fonction de partition sont composées d'un produit des contributions de chaque mode vibratoire K . Chaque mode a une température vibratoire caractéristique $\theta_{v,K} = h\nu_K/k_B$. La contribution à la fonction de partition, d'un mode de vibration donné, utilisé par le programme Gaussian pour déterminer les contributions vibrationnelles des quantités thermodynamiques est la suivante :

$$q_{v,K} = \frac{e^{-\theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\theta_{v,K}/T}} \quad (2.86)$$

La fonction de partition vibrationnelle globale est

$$q_v = \prod_K \frac{e^{-\theta_{v,K}/2T}}{1 - e^{-\theta_{v,K}/T}} \quad (2.87)$$

La contribution d'entropie totale de la fonction de partition vibrationnelle est la suivante :

$$S_v = R \left[\ln q_v + T \left[\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right]_v \right] = R \sum_K \left[\frac{\theta_{v,K}/T}{e^{\theta_{v,K}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_{v,K}/T}) \right] \quad (2.88)$$

La contribution à l'énergie thermique interne résultante des vibrations moléculaires est

$$E_v = R \sum_K \theta_{v,K} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{1 - e^{-\theta_{v,K}/T}} \right) \quad (2.89)$$

L'entropie totale est finalement :

$$S_{tot} = S_t + S_e + S_r + S_v \quad (2.90)$$

Et l'énergie thermique interne totale est quant à elle :

$$E_{tot} = E_t + E + E_v \quad (2.91)$$

L'enthalpie totale H_{tot} et l'énergie libre de Gibbs totale G_{tot} sont déterminées par les relations

$$H_{tot} = \varepsilon_0 + H_m^0 \quad (2.92)$$

Et

$$G_{tot} = \varepsilon_0 + G_m^0 \quad (2.93)$$

Où E_0 est l'énergie électronique totale du système moléculaire, $H_m^0 = E_{tot} + k_B T$ est l'enthalpie standard (correction thermique de l'enthalpie) et $G_m^0 = H_m^0 - T S_{tot}$ est l'énergie libre de Gibbs standard (correction thermique de l'énergie libre de Gibbs)

La capacité calorifique est

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V}$$

2.3.5. Méthodologie de détermination des fréquences vibrationnelles des spectres IR et Raman

Dans le traitement par la mécanique quantique de l'oscillateur harmonique pour la détermination des modes normaux, l'équation de Schrödinger est résolue de façon auto cohérente pour trouver la géométrie d'équilibre de la molécule. Ceci conduit au minimum d'énergie potentielle de la molécule. Tout d'abord, une matrice Hessienne F_{cart} , dont les éléments matriciels sont les constantes de force, est construite en calculant la dérivée seconde de l'énergie par rapport aux déplacements des atomes en coordonnées cartésiennes comme suit :

$$F_{cart,ij} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \quad (2.94)$$

Où $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{3N}$ représentent respectivement les déplacements $\Delta x_1, \Delta y_1, \dots, \Delta z_N$ des atomes. La matrice Hessienne F_{cart} est une matrice de rang $3N \times 3N$.

Le programme Gaussian convertit ces constantes de force en coordonnées cartésiennes pondérées en masse comme suit :

$$F_{MWC,ij} = \frac{F_{cart,ij}}{\sqrt{m_i m_j}} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (2.95)$$

$q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}$ Représentent les coordonnées cartésiennes pondérés en masse et sont exprimées par les équations suivantes : Pour l'atome 1

$$q_1 = \sqrt{m_1 \xi_1} = \sqrt{m_1 \Delta x_1}, q_2 = \sqrt{m_1 \xi_2} = \sqrt{m_1 \Delta y_1}, q_3 = \sqrt{m_1 \xi_3} = \sqrt{m_1 \Delta z_1}$$

$$q_4 = \sqrt{m_2 \xi_4} = \sqrt{m_2 \Delta x_2}, q_5 = \sqrt{m_2 \xi_5} = \sqrt{m_2 \Delta y_2}, q_6 = \sqrt{m_2 \xi_6} = \sqrt{m_2 \Delta z_2}$$

Pour l'atome 2

$$q_{3N-2} = \sqrt{m_N \xi_{3N-2}} = \sqrt{m_N \Delta x_N}, q_{3N-1} = \sqrt{m_N \xi_{3N-1}} = \sqrt{m_N \Delta y_N}, q_{3N} = \sqrt{m_N \xi_{3N}} = \sqrt{m_N \Delta z_N}$$

pour l'atome N.

Les modes normaux sont déterminés à partir des valeurs propres de la matrice Hessienne F_{MWC} . Les valeurs propres sont obtenues en résolvant l'ensemble d'équations linéaires suivantes :

$$\sum_{j=1}^{3N} (F_{MWC,ij} - \delta_{ij} \lambda_j) l_{jk} = 0 \quad (2.96)$$

Ce déterminant est d'ordre $3N$ et son expansion conduit à un polynôme dont la plus grande puissance de λ_k est λ_k^{3N} ; donc l'équation déterminantale (séculaire) conduit à $3N$ racines de λ_k (dont certaines peuvent être identiques).

Les fréquences vibrationnelles harmoniques moléculaires sont calculées par l'équation

$$v_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi} \quad (2.97)$$

Les valeurs des fréquences sont converties en cm^{-1} en utilisant la relation

$v_k = \tilde{\nu}_k c$, où $\tilde{\nu}_k$ est le nombre d'onde et c est la vitesse de la lumière. La résolution

De l'équation $\lambda_k = 4\pi^2 \tilde{\nu}_k^2 c^2$, donne :

$$\tilde{\nu}_k = \frac{\lambda_k^{1/2}}{2\pi c} \quad (2.98)$$

Pour les valeurs propres négatives, le nombre d'onde $\tilde{\nu}_k$ est calculé en utilisant la valeur absolue de λ_k , puis le résultat est multiplié par -1 pour rendre la fréquence négative (correspondant à une fréquence imaginaire). Six des valeurs λ_k trouvées en résolvant l'équation (2.54) seront nulles, donnant six fréquences de valeur zéro, correspondant aux trois

degrés de liberté de translation et aux trois degrés de liberté de rotation de la molécule. En pratique, comme la géométrie d'équilibre n'est jamais retrouvée avec une précision infinie. On peut trouver six fréquences vibratoires avec des valeurs proches de zéro pour des molécules non linéaires. Les $3N-6$ fréquences vibrationnelles restantes sont les fréquences vibrationnelles harmoniques moléculaires. Le calcul de fréquence vibrationnelle doit être précédé d'une optimisation géométrique avec la même méthode et le même ensemble de bases.

2.4. Présentation du code de simulation Gaussian 09W et de visualisation GaussView05

2.4.1. Gaussian

GAUSSIAN [139] est un logiciel de chimie quantique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Il a été depuis, mis à jour plusieurs fois. Le nom provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie quantique. Gaussian 09W utilisé dans ce travail est l'avant-dernière version de la série gaussienne de programmes de structure électronique, utilisée par les chimistes, biochimistes, physiciens et autres scientifiques à travers le monde. Il fournit des capacités de pointe pour la modélisation de structure électronique. Ce programme peut effectuer des calculs selon plusieurs méthodes, comme Hartree-Fock, les méthodes post-Hartree-Fock (Møller-Plesset, coupled-clusters...), ou les fonctionnelles de la DFT (les fonctionnelles d'échange comme PBE, celles de corrélation comme LYP ou les fonctionnelles hybrides comme B3LYP). Gaussian est devenu rapidement un programme de calcul de structure électronique très populaire et largement utilisé.

Un seul fichier d'entrée est nécessaire pour le code gaussien 09. Ce fichier est détaillé ainsi qu'il suit :

- la première section « % section » comporte deux lignes : la première ligne est le nombre de processeurs utilisés pour le calcul, la deuxième ligne est la mémoire utilisée pour le calcul.
- Sur la deuxième section, « route section » on commence par le symbole « # », c'est la section d'itinéraire, qui contient le mot-clé utilisé dans le calcul gaussien, à savoir la

méthode et l'ensemble de base. Le mot-clé «P» après le symbole «#» demande au code de donner un fichier de sortie plus détaillé.

- Dans la troisième section « title section », on indique le nom du calcul
- La quatrième section « charge & multipl » contient deux nombres, le premier est la charge électronique totale, et le second est la multiplicité du système.
- La dernière section « molecules pecification » donne les coordonnées initiales des atomes dans la molécule. chaque atome du système est écrit par ses symboles atomiques, son numéro atomique et trois numéros de coordonnées cartésiennes initiales dans l'espace dans l'ordre correspondant sur une ligne.

Dans le fichier de sortie de Gaussian 09, les différents résultats commandés dans la deuxième section sont affichés. La construction du fichier d'entrée et la visualisation du fichier de sortie peut se faire plus facilement en utilisant des logiciels de visualisation tel que gaussview5 que nous décrirons dans la suite de notre travail.

Avant la détermination des propriétés d'un système moléculaire, il est important de passer par une optimisation géométrique. L'optimisation géométrique est le nom de la procédure qui tente de trouver la configuration d'énergie minimale de la molécule. La procédure calcule la fonction d'onde et l'énergie à une géométrie de départ, puis passe à la recherche d'une nouvelle géométrie d'énergie inférieure. Ceci est répété jusqu'à ce que la géométrie d'énergie la plus basse soit trouvée. Cette procédure calcule la force exercée sur chaque atome en évaluant le gradient (dérivée première) de l'énergie par rapport aux positions atomiques. Dans la dernière géométrie d'énergie minimale, la force exercée sur chaque atome est égale à zéro. Il est important de reconnaître que cette procédure ne trouvera pas nécessairement le minimum global, c'est-à-dire la géométrie dont l'énergie est la plus basse. De par sa nature, une recherche successive d'un minimum trouve un minimum local mais pas nécessairement le plus bas. En fait, la procédure d'optimisation s'arrête lorsqu'elle trouve un point stationnaire, c'est-à-dire un point où les forces exercées sur les atomes sont nulles, ce qui peut également être un point d'équilibre (c'est-à-dire une structure de transition) [140] Une fois l'optimisation géométrique terminée, la stabilité de cette dernière (forme optimale) peut être testée à l'aide d'un calcul de fréquence (dérivée seconde de l'énergie). La molécule sera dite stable s'il n'y a pas de fréquence imaginaire (fréquence négative).

2.4.2. GaussView

GaussView [141] est une interface graphique utilisée avec Gaussian. Il aide à la création de fichiers d'entrée de gaussian, permet à l'utilisateur d'exécuter des calculs de gaussian à partir d'une interface graphique sans avoir besoin d'utiliser une instruction de ligne de commande, et aide à l'interprétation du fichier de sortie de Gaussian (par exemple, vous pouvez l'utiliser pour tracer des propriétés, animer des vibrations, visualiser des spectres calculés, etc.).

Il offre trois avantages principaux aux utilisateurs de Gaussian :

- Grâce à sa fonction de visualisation avancée, GaussView permet concevoir rapidement des molécules même très grandes, puis de les faire pivoter, de les déplacer et de zoomer sur ces molécules à l'aide de simples opérations à la souris. Il peut également importer des formats de fichier moléculaire standard tel que les fichiers PDB et aussi de modifier les paramètres structuraux de la molécule.
- Il facilite la préparation d'un fichier d'entrée de calcul Gaussian et peut également permettre de lancer des calculs si le code Gaussian est installé sur le même ordinateur.
- Enfin, GaussView permet d'examiner les résultats de calculs Gaussian à l'aide de diverses techniques graphiques. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé GaussView principalement comme logiciel de visualisation et de modélisation.

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les méthodes utilisées, à savoir : les méthodes dites ab et la méthode DFT. Par la suite, après avoir présenté les fonctions de bases en générale et celles utilisées dans cette thèse en particulier, nous avons présenté les méthodologies de déterminations des principales propriétés présentes dans notre travail. Nous avons terminé ce chapitre en décrivant le code simulation Gaussian 09W que nous avons utilisé pour effectuer nos calculs et le logiciel Gaussview5 utilisé pour modéliser nos molécules et visualiser les résultats obtenus après simulation. Dans le chapitre suivant, nous présentons les systèmes moléculaires modélisés et analyserons les résultats obtenus des simulations.

CHAPITRE 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons et analysons les résultats obtenus après simulations sur la structure électronique, les propriétés optiques et thermodynamiques des structures moléculaires modélisées. Pour y parvenir, nous avons subdivisé ce chapitre en trois grandes parties. Dans la première partie, nous présentons les résultats des calculs sur l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]- prop-2-énoïque. Dans la deuxième partie, nous étudions de nouvelles structures modélisées en dopant le groupe d'ancrage de notre molécule par les atomes et molécules suivantes : Cl, Br, N, TiO₂. Dans la troisième partie, nous effectuons les mêmes calculs, cette fois en dopant le groupe donneur triphénylamine de l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]- prop-2-énoïque par l'atome de potassium.

3.1. Etude ab-initio et DFT des propriétés optoélectroniques et thermodynamiques de l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]- Prop-2-énoïque

3.1.1. Propriétés structurales

3.1.1.1. Structure optimisée.

La *figure 3-1* ci-dessous est celle de la molécule de l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]-prop-2-énoïque qui a été construite à l'aide du logiciel de visualisation GaussView 05 et optimisée à l'aide du code Gaussian 09W. Cette structure est celle obtenue en utilisant la méthode DFT/B3LYP car de toutes les méthodes c'est elle qui présente l'énergie totale la plus faible comme le montre le *tableau 3-1*. La valeur trouvée avec la B3LYP (-1107.98) est la plus proche de celle (-1108.19) obtenue dans la littérature [142].

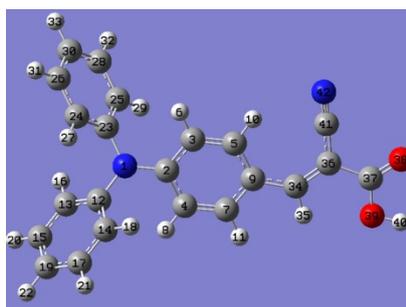


Figure 3-1 : structure optimisée

Tableau 3-1 Energies minimales RHF, B3LYP et WB97XD des molécules optimisées.

	RHF	B3LYP	WB97XD
Energie	-1101.11	-1107.98	-1107.60

3.1.1.2. Paramètres géométriques

Les longueurs de liaison sont données dans le *tableau 3-2*. Dans une précédente étude, la longueur de la liaison C-N dans le triphénylamine à base d'un calcul avec la B3LYP/6-31++G(d,p) est de 1.422 Å [143]. Dans ce travail on constate que les valeurs données par la RHF et la DFT/WB97XD des deux liaisons C-N portant uniquement le groupe phényle sont plus proches de cette valeur. La différence peut s'expliquer par l'utilisation d'une base différente et le fait que l'un des noyaux aromatiques soit différent des deux autres. D'autre part, les valeurs des trois liaisons C-N obtenues avec la B3LYP sont très proches de celles trouvées pour la même molécule, utilisant la même fonctionnelle mais des bases différentes [86]. Les longueurs de la liaison C-H obtenues par un calcul DFT oscillent entre 1.085 Å et 1.086 Å. Ces valeurs sont proches des 1.086 Å trouvés dans une précédente étude [143]. Les valeurs des longueurs des liaisons C=C dans le triphénylamine obtenues dans notre travail sont proches des 1.399 Å trouvés expérimentalement par Jos Oomens *et al.* [143]. La longueur de la double liaison C=C du groupe d'ancrage donnée par la B3LYP (1.37Å) est très proche de celle trouvée dans la littérature (1.369 Å)[144]. La longueur de la liaison C-C du groupe d'ancrage que nous avons trouvé avec la B3LYP est en accord avec celle trouvée dans la littérature avec des bases différentes [31]. Les longueurs de la liaison C=O et C-O obtenues avec les fonctionnelles B3LYP et WB97XD sont proches de celles trouvées dans la littérature [144]. Les longueurs de la liaison O-H obtenues avec la DFT sont plus proches de la valeur trouvée pour l'acide acrylique dans la littérature [145].

*Tableau 3-2 : Longueurs des liaisons (Å) entre atomes obtenues avec RHF, B3LYP et WB97XD) en utilisant la base 6-31+G***

Liaisons	RHF	B3LYP	WB97XD	Liaisons	RHF	B3LYP	WB97XD
R(N ₁ ,C ₂)	1.39	1.40	1.39	R(C ₁₇ ,C ₁₉)	1.39	1.40	1.39
R(N ₁ ,C ₁₂)	1.43	1.43	1.42	R(C ₁₇ ,H ₂₁)	1.08	1.09	1.09
R(N ₁ ,C ₂₃)	1.43	1.43	1.42	R(C ₁₉ ,H ₂₂)	1.08	1.09	1.09
R(C ₂ ,C ₃)	1.40	1.43	1.41	R(C ₂₃ ,C ₂₄)	1.39	1.40	1.40
R(C ₂ ,C ₄)	1.40	1.41	1.41	R(C ₂₃ ,C ₂₅)	1.39	1.40	1.40
R(C ₃ ,C ₅)	1.38	1.38	1.38	R(C ₂₄ ,C ₂₆)	1.39	1.40	1.39
R(C ₃ ,H ₆)	1.07	1.08	1.08	R(C ₂₄ ,H ₂₇)	1.07	1.09	1.09

Liaisons	RHF	B3LYP	WB97XD	Liaisons	RHF	B3LYP	WB97XD
R(C ₄ ,C ₇)	1.38	1.38	1.38	R(C ₂₅ ,C ₂₈)	1.39	1.40	1.39
R(C ₄ ,H ₈)	1.07	1.08	1.08	R(C ₂₅ ,H ₂₉)	1.06	1.09	1.09
R(C ₅ ,C ₉)	1.40	1.42	1.41	R(C ₂₆ ,C ₃₀)	1.39	1.40	1.39
R(C ₅ ,H ₁₀)	1.07	1.08	1.08	R(C ₂₆ ,H ₃₁)	1.08	1.09	1.09
R(C ₇ ,C ₉)	1.40	1.42	1.41	R(C ₂₈ ,C ₃₀)	1.39	1.40	1.39
R(C ₇ ,H ₁₁)	1.08	1.09	1.09	R(C ₂₈ ,H ₃₂)	1.08	1.09	1.09
R(C ₉ ,C ₃₄)	1.46	1.44	1.45	R(C ₃₀ ,H ₃₃)	1.08	1.09	1.09
R(C ₁₂ ,C ₁₃)	1.39	1.40	1.40	R(C ₃₄ ,H ₃₅)	1.07	1.09	1.09
R(C ₁₂ ,C ₁₄)	1.39	1.40	1.40	R(C ₃₄ ,C ₃₆)	1.35	1.37	1.36
R(C ₁₃ ,C ₁₅)	1.39	1.40	1.39	R(C ₃₆ ,C ₃₇)	1.48	1.48	1.48
R(C ₁₃ ,H ₁₆)	1.07	1.09	1.09	R(C ₃₆ ,C ₄₁)	1.44	1.43	1.43
R(C ₁₄ ,C ₁₇)	1.39	1.40	1.39	R(C ₃₇ ,O ₃₈)	1.19	1.22	1.21
R(C ₁₄ ,H ₁₈)	1.08	1.09	1.09	R(C ₃₇ ,O ₃₉)	1.33	1.36	1.35
R(C ₁₅ ,C ₁₉)	1.39	1.40	1.39	R(O ₃₉ ,H ₄₀)	0.95	0.97	0.97
R(C ₁₅ ,H ₂₀)	1.08	1.09	1.09	R(C ₄₁ ,N ₄₂)	1.14	1.16	1.16

Les angles de liaison sont regroupés dans le *tableau 3-3*. Les valeurs des angles CNC trouvées dans ce travail sont légèrement différentes de celles trouvées dans la littérature à base d'un calcul DFT/B3LYP [86]. On constate aussi que pour une majorité d'angles HCC des noyaux aromatiques, les valeurs données par les différentes méthodes sont presque identiques. Ces valeurs sont très proches de la valeur expérimentale obtenue sur le triphénylamine. De même, une grande partie des angles CCC des noyaux aromatiques ont des valeurs proches de 120° trouvé dans la littérature [146]. La structure de la molécule montre que les trois noyaux benzéniques ne sont pas coplanaires, ce qui est bénéfique pour la diminution de l'agrégation des molécules sur la surface de l'oxyde semi-conducteur et la recombinaison des électrons dans les cellules photovoltaïques [10].

Tableau 3-3 : Angles de liaison obtenues avec RHF, B3LYP et WB97XD en utilisant l'ensemble de base 6-31+G**.

ANGLES	RHF	B3LYP	WB97XD	ANGLES	RHF	B3LYP	WB97XD
A(C ₂ ,N ₁ ,C ₁₂)	121.12	121.04	120.82	A(C ₁₄ , C ₁₇ ,H ₂₁)	119.59	119.44	119.53
A(C ₂ ,N ₁ ,C ₂₃)	121.20	120.97	121.03	A(C ₁₉ ,C ₁₇ ,H ₂₁)	120.12	120.14	120.12
A(C ₁₂ ,N ₁ ,C ₂₃)	117.67	117.99	117.97	A(C ₁₅ ,C ₁₉ ,C ₁₇)	119.54	119.50	119.60
A(N ₁ ,C ₂ ,C ₃)	120.90	120.90	120.64	A(C ₁₅ ,C ₁₉ ,H ₂₂)	120.24	120.27	120.18
A(N ₁ ,C ₂ ,C ₄)	121.07	121.06	120.96	A(C ₁₅ ,C ₁₉ ,H ₂₂)	120.24	120.27	120.18
A(C ₃ ,C ₂ ,C ₄)	118.02	118.04	118.39	A(C ₁₇ , C ₁₉ ,H ₂₂)	120.22	120.23	120.21
A(C ₂ ,C ₃ ,C ₅)	121.14	121.22	121.02	A(N ₁ , C ₂₃ ,C ₂₄)	120.08	119.98	119.79
A(C ₂ ,C ₃ ,H ₆)	119.85	119.54	119.55	A(N ₁ , C ₂₃ ,C ₂₅)	120.35	120.44	120.46
A(C ₅ ,C ₃ ,H ₆)	119.00	119.24	119.43	A(C ₂₄ ,C ₂₃ ,C ₂₅)	119.56	119.56	119.73
A(C ₂ ,C ₄ ,C ₇)	120.22	120.32	120.12	A(C ₂₃ ,C ₂₄ ,C ₂₆)	120.13	120.05	119.96
A(C ₂ ,C ₄ ,H ₈)	120.23	119.85	119.89	A(C ₂₃ , C ₂₄ ,H ₂₇)	119.59	119.50	119.39
A(C ₇ , C ₄ ,H ₈)	119.55	119.82	119.99	A(C ₂₆ ,C ₂₄ ,H ₂₇)	120.28	120.44	120.65
A(C ₃ ,C ₅ ,C ₉)	121.29	121.27	121.09	A(C ₂₃ , C ₂₅ ,C ₂₈)	120.16	120.05	119.99
A(C ₃ ,C ₅ ,H ₁₀)	117.93	118.34	118.28	A(C ₂₃ , C ₂₅ ,H ₂₉)	119.58	119.6	119.61
A(C ₉ , C ₅ ,H ₁₀)	120.78	120.38	120.63	A(C ₂₈ ,C ₂₅ ,H ₂₉)	120.26	120.34	120.40
A(C ₄ ,C ₇ ,C ₉)	122.30	122.22	122.04	A(C ₂₄ , C ₂₆ ,C ₃₀)	120.32	120.40	120.39
A(C ₄ ,C ₇ ,H ₁₁)	118.32	118.79	118.74	A(C ₂₄ , C ₂₆ ,H ₃₁)	119.56	119.46	119.48
A(C ₉ ,C ₇ ,H ₁₁)	119.38	118.98	119.21	A(C ₃₀ ,C ₂₆ ,H ₃₁)	120.12	120.13	120.13
A(C ₅ , C ₉ ,C ₇)	117.03	116.93	117.33	A(C ₂₅ , C ₂₈ ,C ₃₀)	120.28	120.39	120.36
A(C ₅ , C ₉ ,C ₃₄)	126.03	125.8	125.56	A(C ₂₅ , C ₂₈ ,H ₃₂)	119.59	119.46	119.52
A(C ₇ ,C ₉ ,C ₃₄)	116.95	117.26	117.11	A(C ₃₀ ,C ₂₈ ,H ₃₂)	120.13	120.15	120.12
A(N ₁ , C ₁₂ ,C ₁₃)	120.17	120.02	120.01	A(C ₂₆ , C ₃₀ ,C ₂₈)	119.55	119.53	119.56
A(N ₁ , C ₁₂ ,C ₁₄)	120.29	120.46	120.20	A(C ₂₆ , C ₃₀ ,H ₃₃)	120.24	120.25	120.24
A(C ₁₃ ,C ₁₂ ,C ₁₄)	119.53	119.51	119.78	A(C ₂₈ ,C ₃₀ ,H ₃₃)	120.21	120.22	120.20
A(C ₁₂ ,C ₁₃ ,C ₁₅)	120.14	120.09	119.97	A(C ₉ ,C ₃₄ ,H ₃₅)	113.43	114.08	114.13
A(C ₁₂ ,C ₁₃ ,H ₁₆)	119.57	119.51	119.43	A(C ₉ , C ₃₄ , C ₃₆)	132.65	132.09	131.83
A(C ₁₅ ,C ₁₃ ,H ₁₆)	120.28	120.40	120.59	A(H ₃₅ ,C ₃₄ , C ₃₆)	113.92	113.83	114.04
A(C ₁₂ ,C ₁₄ ,C ₁₇)	120.17	120.07	119.94	A(C ₃₄ , C ₃₆ ,C ₃₇)	121.32	121.35	121.45
A(C ₁₂ ,C ₁₄ ,H ₁₈)	119.53	119.57	119.48	A(C ₃₄ , C ₃₆ ,C ₄₁)	124.30	124.20	124.17
A(C ₁₇ ,C ₁₄ ,H ₁₈)	120.30	120.36	120.57	A(C ₃₇ ,C ₃₆ ,C ₄₁)	114.39	114.45	114.38
A(C ₁₃ ,C ₁₅ ,C ₁₉)	120.32	120.41	120.34	A(C ₃₆ ,C ₃₇ ,O ₃₈)	124.16	124.69	124.41
A(C ₁₃ ,C ₁₅ ,H ₂₀)	119.56	119.46	119.48	A(C ₃₆ , C ₃₇ ,O ₃₉)	113.70	113.37	113.28
A(C ₁₉ ,C ₁₅ ,H ₂₀)	120.11	120.13	120.17	A(O ₃₈ ,C ₃₇ ,O ₃₉)	122.14	121.94	122.31
A(C ₁₄ ,C ₁₇ ,C ₁₉)	120.28	120.41	120.35	A(C ₃₇ ,O ₃₉ ,H ₄₀)	108.07	106.10	106.39

3.1.1.3. Analyse des fréquences vibrationnelles

Cette molécule possède 120 modes de vibration quelle que soit la méthode. Tous ces modes sont actifs dans l'infrarouge et le spectre de Raman. Les fréquences, les intensités infrarouges et les activités Raman sont données dans le *tableau 3.4*. L'examen de ce tableau montre que les fréquences calculées avec la HF sont plus élevées que celles calculées avec la DFT. Cette surestimation provient principalement du fait que l'énergie de corrélation est négligée dans le calcul avec la HF alors qu'elle est considérée avec la DFT. Toutes les fréquences obtenues sont positives, cela veut dire qu'il n'y a pas de fréquence imaginaire. Par conséquent, la molécule est stable. Les spectres infrarouges et Raman sont donnés par les *figures 3-2*.

L'analyse des vibrations que nous avons faites est celle donnée par la B3LYP. Dans certaines études expérimentales, l'étirement des liaisons CH des noyaux aromatiques se fait dans l'intervalle $3000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ [131]. Dans ce travail, nous avons fait cette observation dans l'intervalle $3182\text{-}3244.28\text{ cm}^{-1}$. Expérimentalement, dans le cyclohexane, les mouvements dans le plan et hors du plan des liaisons CH sont observés dans l'intervalle $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ et $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ [147]. Dans ce travail, les calculs avec la B3LYP nous ont donné l'intervalle $1021.22\text{-}1542.30\text{ cm}^{-1}$ pour les mouvements dans le plan et l'intervalle $770.92\text{-}1001.79\text{ cm}^{-1}$ hors du plan. On observe un fort étirement de la liaison O-H à la fréquence 3775.06 cm^{-1} . L'étirement de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ se fait à la fréquence 2324.86 cm^{-1} . Dans leurs travaux, Silverstein et al. [131] ont trouvé que les étirements pour la liaison C-N se faisaient dans l'intervalle $1266\text{-}1382\text{ cm}^{-1}$. Ces observations ont été faites dans l'intervalle $1288.95\text{-}1380.04\text{ cm}^{-1}$. Ce qui est bien en accord avec celles trouvées dans la littérature. L'étirement de la liaison C=O est observé à la fréquence 1786.03 cm^{-1} à la valeur de la fréquence observée dans la littérature [148]. Les étirements de la liaison C-O sont quant à eux observés dans la région $1070.88\text{-}1380.04\text{ cm}^{-1}$. Dans le noyau aromatique, les étirements des longueurs C=C se font dans la région $1579.06\text{-}1659.44\text{ cm}^{-1}$, le pic étant observé à $1614,89\text{ cm}^{-1}$.

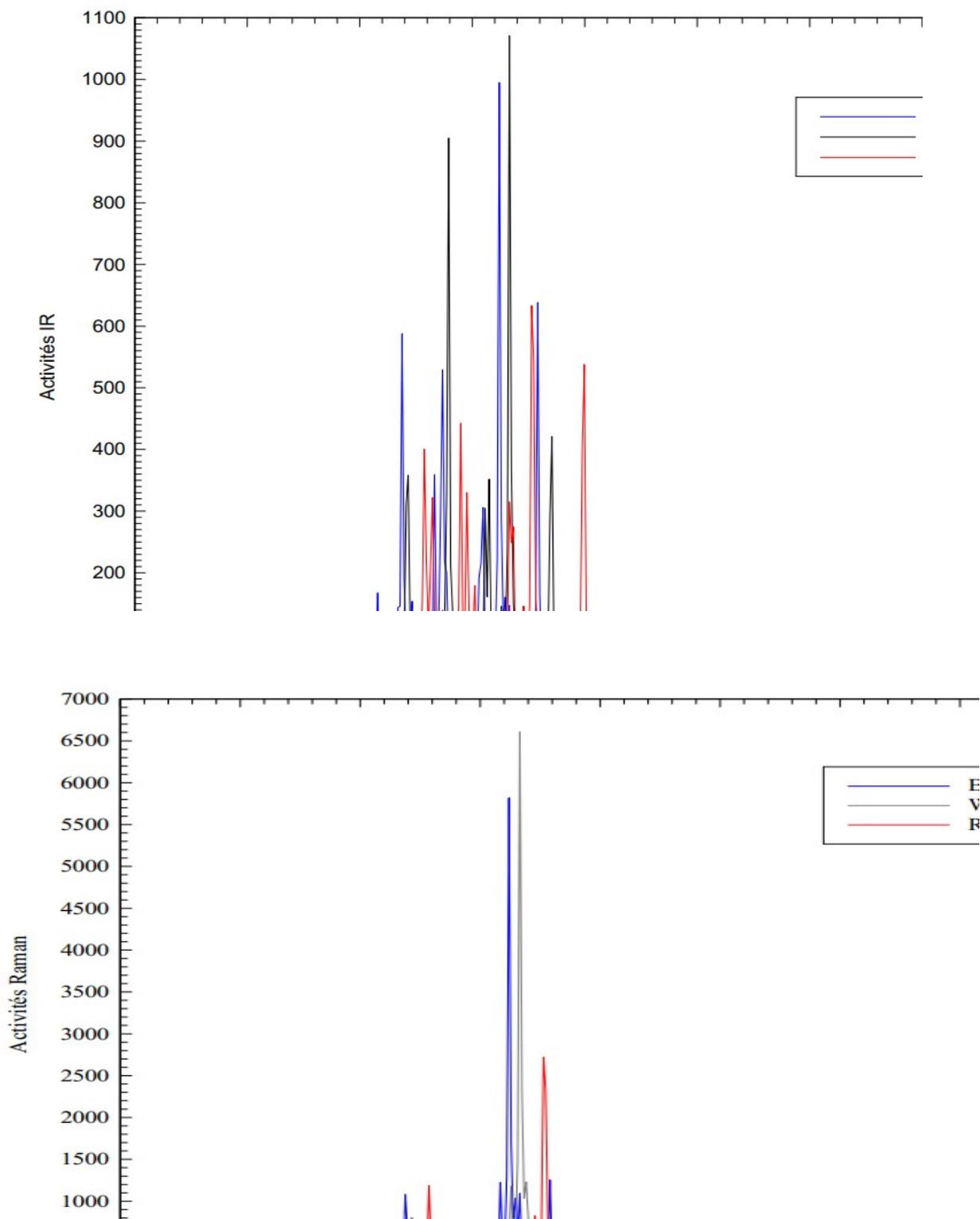


Figure 3-2 : Spectre infrarouge et Raman obtenu avec la B3LYP/6-31+G(d,p)

Tableau 3-4 : Fréquences, intensités infrarouge et activités Raman

FREQUENCES			INFRAROUGE			RAMAN			MOUVEMENT
HF	B3LYP	WB97X D	HF	B3LYP	WB97XD	HF	B3LYP	WB97X D	
15.71	20.92	22.75	4.9805	4.2203	4.6195	1.7227	2.4677	2.2226	$\gamma(w) C_4C_2N_1C_{12}$
26.46	27.56	30.82	0.2246	0.1284	0.3729	1.0148	1.0434	1.2557	$\gamma(w) C_2C_{12}C_{23} N_1 + \gamma(w) C_{34}C_5C_7 C_9$
34.17	32.11	32.87	3.1899	0.5862	0.3960	3.4350	4.7513	2.8848	$\gamma(w) C_{12}N_1C_{23}C_{24} + \gamma(w) C_{13}C_{12}N_1C_{23}$
37.08	44.55	45.59	0.3758	3.9881	4.2841	1.3608	10.6215	3.3008	$\gamma(w) C_{12}N_1C_{23}C_{24} + \gamma(w) C_{13}C_{12}N_1C_{23} + \gamma(w) C_{36}C_{34}C_9 C_5$
49.93	51.90	53.61	0.6544	0.6008	0.7009	2.5038	1.4339	1.1912	$\gamma(w) C_{12} N_1C_{23}C_{24} + \gamma(w) C_{13}C_{12}N_1C_{23}$
63.60	61.72	61.24	0.6067	0.1627	0.1321	8.5566	0.0616	0.1653	$\gamma(s) O_{39}C_{37}C_{36}C_{34} + \gamma(w) C_{23}C_{12}C_2 N_1$
65.62	65.53	66.88	0.4228	0.1400	0.2692	0.1910	15.1004	10.7342	$\gamma(w) N_1C_{24}C_{25}C_{23} + \gamma(w) C_{15}C_{13}C_{12} N_1 + \gamma(w) O_{39}C_{37}C_{36}C_{34} + \rho(w) C_{23}C_{12}N_1$
84.71	85.63	85.41	0.4092	0.7309	0.9071	6.7664	3.2560	3.6751	$\gamma(s) C_4C_7C_9C_{34} + \gamma(m) O_{39}C_{37}C_{36}C_{34} + \gamma(w) C_2C_{12}C_{23}N_1$
85.68	91.95	94.15	0.6851	0.2331	0.1760	0.4646	6.4188	7.4895	$\gamma(m) C_4C_2N_1 C_{12} + \gamma(w) C_{25}C_{23}N_1C_2 + \gamma(w) C_{15}C_{13}C_{12}N_1 + \gamma(w) C_{36}C_{34}C_9C_5$
108.86	102.59	104.31	3.4916	2.7162	2.7963	2.9786	4.7923	3.8907	$\rho(w) C_{37}C_{36}C_{34} + \rho(w) C_{34}C_9C_7 + \rho(w) C_2N_1C_{23} + \rho(m) C_{36}C_{34}C_9$
166.25	151.00	152.78	0.3873	0.5989	0.6230	4.1726	4.7645	4.4112	$\rho(m) C_{41}C_{36} C_{37} + \rho(m) N_{42}C_{41}C_{36}$
191.86	181.35	183.05	0.9965	1.5687	1.1742	0.7544	1.4693	1.0261	$\gamma(m) C_7C_4C_2N_1 + \gamma(m) C_{37}C_{36}C_{34}C_9 + \gamma(w) C_{41}C_{34}C_{37}C_{36}$
200.87	185.26	187.24	8.7858	5.9670	6.7841	2.0083	1.8714	2.3713	$\rho(w) C_{37}C_{36}C_{34} + \rho(w) N_{42}C_{41}C_{36}$
241.50	222.41	225.57	0.9385	0.9278	0.8779	2.2385	2.6029	2.1936	$P(w) C_4C_2 N_1 + \gamma(m) C_{15}C_{13}C_{12}N_1 + \gamma(w) C_{28}C_{25}C_{23}N_1$
276.54	250.96	256.08	2.7557	3.0605	3.3377	5.1609	3.5364	5.1432	$\gamma(w) C_{28}C_{30}C_{26}C_{24} + \gamma(w) C_{23}C_{24}C_{26} C_{30} + \rho(m) C_{12}N_1C_{23} + \rho(m) C_{13}C_{12}N_1$
283.65	265.79	266.84	0.0821	0.0312	0.0488	0.9705	1.2579	0.7807	$\rho(w) C_{37}C_{36}C_{34} + \rho(w) O_{38}C_{37}C_{36} + \gamma(w) C_{19}C_{15}C_{13}C_{12} + \gamma(w) C_{28}C_{30}C_{26}C_{24}$
295.66	278.44	279.00	0.4425	0.4952	0.4902	0.6323	1.9236	1.2756	$\gamma(w) C_{34}C_5C_7C_9 + \gamma(m) + \gamma(w) C_7C_4C_2N_1 + \gamma(w) N_{42}C_{41}C_{36}C_{34}$
330.04	312.23	318.99	1.6601	3.0687	2.4040	3.0387	11.6735	9.0872	$\rho(w) C_{13}C_{12}N_1 + \rho(w) C_{15}C_{13}C_{12} + \rho(w) N_1C_{23}C_{25}$
374.72	351.10	357.37	1.4565	0.5490	0.5080	2.2614	3.3640	2.7013	$\rho(w) C_{13}C_{12}N_1 + \rho(w) C_4C_2N_1 + \rho(w) C_7C_4C_2$
413.24	378.51	382.41	0.2185	1.0435	1.1172	3.3305	3.8415	3.4674	$\gamma(w) N_{42}C_{41}C_{36}C_{34} + \gamma(w) C_{34}C_5C_7C_9$
418.71	390.89	397.62	3.0867	3.6830	2.2989	4.0240	23.2041	7.4550	$\gamma(w) N_{42}C_{41}C_{36}C_{34} + \gamma(w) C_{34}C_5C_7C_9$
459.31	420.02	423.84	1.7227	1.8471	1.7387	1.1670	10.3400	3.4889	$\gamma(m) C_{13}C_{15}C_{19}C_{17} + \gamma(w) C_{28}C_{30}C_{26}C_{24} + \gamma(w) C_2C_4C_7 C_9$
459.56	422.13	424.85	0.9900	1.4441	3.5701	1.1548	20.6351	2.1723	$\gamma(w) C_{28}C_{30}C_{26}C_{24} + \gamma(m) C_{13}C_{15}C_{19}C_{17}$

FREQUENCES			INFRAROUGE			RAMAN			MOUVEMENT
HF	B3LYP	WB97X D	HF	B3LYP	WB97XD	HF	B3LYP	WB97X D	
464.12	427.98	430.13	4.5651	8.4680	5.4388	8.9863	18.4590	24.0917	$\gamma(m) C_4C_7C_9C_5 + \gamma(w) C_{13}C_{15}C_{19}C_{17} + \gamma(w) C_{28}C_{30}C_{26} C_{24}$
477.58	437.22	440.29	2.2476	1.4728	1.4630	1.1007	2.5750	0.9681	$\rho(s) O_{39}C_{37}C_{36} + \rho(w) N_{42}C_{41}C_{36} + \gamma(w) C_2C_{12}C_{23}N_1$
491.99	457.82	461.28	2.9277	2.4407	2.3002	0.4465	1.0253	4.9581	$\gamma(m) C_2C_{12}C_{23}N_1 + \gamma(w) C_4C_7C_9C_{34}$
544.53	496.15	502.39	38.0257	30.7678	31.7612	0.8378	18.5893	5.3958	$\rho(m) N_{42}C_{41}C_{36} + \rho(w) C_{37}C_{36}C_{41} + \rho(m) O_{38}C_{37}O_{39} + \mu-C_{36}C_{37}$
555.99	511.81	518.51	11.9627	8.3851	8.8454	0.4445	4.0932	1.4843	$\gamma(m) H_{40}O_{39}C_{37}C_{36} + \gamma(w) C_2C_4C_7C_9 + \gamma(w) C_{13}C_{15}C_{19}C_{17} + \gamma(w) C_{28} C_{30}C_{26}C_{24}$
566.33	521.63	529.08	25.4296	46.2811	47.8436	1.0129	4.5616	19.6168	$\gamma(m) C_{13}C_{15}C_{19}C_{17} + \gamma(w) C_{28}C_{30}C_{26}C_{24}$
572.16	530.16	534.34	52.1595	5.1291	9.4793	21.6335	0.5322	2.1988	$\gamma(m) H_{40}O_{39}C_{37}C_{36} + \gamma(w) C_{13}C_{15}C_{19} C_{17} + \gamma(w) C_{28}C_{30}C_{26}C_{24} + \gamma(w) C_2C_{12}C_{23}N_1 + \gamma(w) C_2C_4C_7C_9$
587.63	550.57	554.35	123.520	116.944	119.1415	1.6171	4.2566	2.6203	$\gamma(s) H_{40}O_{39}C_{37}C_{36} + \gamma(w) C_2 C_4C_7 C_9$
			2	4					
668.39	616.29	623.33	2.1780	10.1526	8.7106	14.1605	5.6920	5.9856	$\gamma(s) H_{40}O_{39}C_{37}C_{36} + \gamma(m) N_{42}C_{41}C_{36}C_{34}$
668.73	618.77	626.26	2.3865	2.8044	3.0497	7.0164	11.3954	17.3606	$\gamma(w) C_{13}C_{15}C_{19} C_{17} + \gamma(w) C_{28}C_{30}C_{26}C_{24} + \rho(w) C_5C_9C_7 + \rho(w) C_4C_2C_3$
673.02	628.78	633.38	0.1996	0.3343	0.3825	10.2338	13.5581	11.4858	$\rho(w) C_{15}C_{13}C_{12} + \rho(w) C_{24}C_{26}C_{30} + \rho(w) C_{23}C_{25}C_{28} + \rho(w) C_{14}C_{17}C_{19}$
678.75	630.89	635.95	2.7200	3.2544	2.7774	6.3501	5.5864	5.4391	$\rho(w) C_{25}C_{28}C_{30} + \rho(w) C_{28}C_{24}C_{26} + \rho(m) C_{14}C_{17}C_{19} + \rho(w) C_{15}C_{13}C_{12}$
683.00	635.88	642.93	6.1442	4.0163	4.1615	1.9642	2.7006	4.1066	$\rho(w) C_{24}C_{26}C_{30} + \rho(w) C_{23}C_{25}C_{28} + \rho(w) C_{19}C_{15}C_{13} + \rho(w) C_{12}C_{14}C_{17} + \gamma(w) C_2C_4C_7 C_9$
694.18	646.36	653.49	8.0307	8.0479	7.3253	9.0051	11.8278	10.3951	$\rho(m) C_3C_5C_9 + \rho(m) C_7C_4C_2$
745.51	682.13	693.22	92.2663	78.0438	84.5119	27.1226	28.1477	32.1117	$\rho(s) O_{38}C_{37}O_{39}$
772.21	706.76	719.07	35.6751	33.7481	33.3214	0.0076	0.0437	0.0605	$\gamma(m) C_{23}C_{24}C_{26}C_{30} + \gamma(m) C_{12}C_{13}C_{15}C_{30}$
777.67	709.48	722.11	105.357	70.3557	74.4619	0.7034	2.5882	0.5397	$\gamma(m) C_{23}C_{24}C_{26} C_{30} + \gamma(m) C_{12}C_{13}C_{15}C_{30}$
			8						
779.12	723.54	734.23	9.6400	5.5197	6.2731	18.0971	26.2374	25.2398	$\rho(m) O_{38}C_{37}O_{39} + \rho(w) C_5C_9C_7 + \rho(w) C_4C_2C_3 + \rho(w) C_{24}C_{23}C_{25} + \rho(w) C_{17}C_{19}C_{15} + \rho(w) C_{13}C_{12} C_{14} + \rho(w) C_{26}C_{30}C_{28}$
803.39	737.07	747.72	11.1361	10.3561	10.9315	7.9718	4.5171	6.5193	$\gamma(w) C_2C_4C_7C_9 + \gamma(m) C_7C_9C_{34}H_{35}$
844.53	770.92	783.74	5.3010	34.1595	26.8588	31.1930	4.0579	1.1141	$\omega-A(m)CH \text{ bond } (C_{26}H_{31}; C_{30}H_{33}; C_{28}H_{32} + C_{15}H_{20}; C_{19}H_{22}; C_{17}H_{21})$
852.38	772.12	787.17	49.2588	43.0043	55.4857	2.3144	0.9164	2.4505	$\gamma- (s) H_{40}O_{39} C_{37}C_{36} + \gamma- (m) C_{37}C_{36} C_{34} H_{35} + \gamma- (w) C_2 C_4C_7 C_9 + \omega-A(w)CH \text{ bond } (C_{26}H_{31}; C_{30}H_{33}; C_{28}H_{32} + C_{15}H_{20}; C_{19}H_{22}; C_{17}H_{21})$

FREQUENCES			INFRAROUGE			RAMAN			MOUVEMENT
HF	B3LYP	WB97X D	HF	B3LYP	WB97XD	HF	B3LYP	WB97X D	
859.22	774.20	790.59	1.7489	0.5669	5.8244	7.3634	3.5956	10.1647	ω -A(m)CH bond ($C_{26}H_{31}$; $C_{30}H_{33}$; $C_{28}H_{32}$ + $C_{15}H_{20}$; $C_{19}H_{22}$; $C_{17}H_{21}$)
860.44	796.71	804.49	49.1416	0.5240	3.1246	2.5479	80.3457	30.7047	ρ (m) $C_{41}C_{36}C_{34}$ + ρ (w) C_5C_{9+} ρ (w) $H_{40}O_{39}C_{37}$
922.95	832.41	852.95	9.7583	9.1231	10.0356	179464	12.3011	11.2142	ω -A (s)CH bond (C_5H_{10} et C_3H_6) et (C_7H_{11} et C_4H_8)
929.73	847.29	865.46	12.5311	7.3387	14.3532	7.5861	5.1692	1.8462	ω - A(m)CH bond (C_5H_{10} et C_3H_6) + ω -A (m) CH bond ($C_{24}H_{27}$ et $C_{26}H_{31}$) et ($C_{25}H_{29}$ et $C_{28}H_{32}$) + ω -A(s)CH bond ($C_{13}H_{16}$ et $C_{15}H_{20}$) et ($C_{14}H_{18}$ et $C_{17}H_{21}$)
940.01	852.17	872.28	36.2260	1.4150	19.3055	0.0720	29.2468	12.3493	ω -A(m) CH bond ($C_{24}H_{27}$ et $C_{26}H_{31}$) et ($C_{25}H_{29}$ et $C_{28}H_{32}$) + ω -A(s) CH bond ($C_{13}H_{16}$ et $C_{15}H_{20}$ + $C_{14}H_{18}$ et $C_{17}H_{21}$) + ω -A (w)CH bond (C_7H_{11} et C_4H_8)
950.25	855.48	876.30	3.9302	23.3258	1.8900	4.5528	7.2962	1.3438	ω -A(s) CH bond ($C_{24}H_{27}$ et $C_{26}H_{31}$ + et $C_{28}H_{32}$)+ ω -A CH bond((C_5H_{10} et C_3H_6)(s) et (C_7H_{11} et C_4H_8)(w)) + ω -A(w) CH bond ($C_{24}H_{27}$ et $C_{26}H_{31}$ + $C_{25}H_{29}$ et $C_{28}H_{32}$)
950.31	868.94	879.10	6.0103	8.2263	6.7242	2.0432	59.3171	43.4832	ρ (w) $H_{40}O_{39}C_{37}$ + ρ (w) $C_4C_2C_3$ + μ -sym(w)(C_9C_{34} + C_9C_7 + C_9C_5)
994.71	913.55	932.78	0.0463	0.0837	0.0751	21.6829	14.4834	12.1656	t-A(m) CH bond ($C_{13}H_{16}$; $C_{14}H_{18}$ et $C_{19}H_{22}$) + t-A(m)CH bond ($C_{24}H_{27}$; $C_{25}H_{29}$ et $C_{30}H_{33}$)
1000.94	920.05	938.97	2.3170	1.7882	2.0190	4.1974	0.1752	0.4623	t-A(w)CH bond ($C_{13}H_{16}$; $C_{14}H_{18}$ et $C_{19}H_{22}$) + t-A(w) CH bond ($C_{24}H_{27}$; $C_{25}H_{29}$ et $C_{30}H_{33}$) + ρ (w) $C_{17}C_{19}C_{15}$ + ρ (w) $C_{26}C_{30}C_{28}$ + γ - (w) $C_2C_{12}C_{23}N_1$
1045.11	942.25	960.26	1.8172	0.7760	1.2684	0.8709	1.4141	1.3940	t-A(w) CH bond ($C_{13}H_{16}$; $C_{14}H_{18}$ et $C_{19}H_{22}$) + t-A(w) CH bond ($C_{24}H_{27}$; $C_{25}H_{29}$ et $C_{30}H_{33}$) + ρ (w) $C_{17}C_{19}C_{15}$ + ρ (w) $C_{26}C_{30}C_{28}$ + γ - (w) $C_2C_{12}C_{23}N_1$
1053.84	948.57	967.31	2.3027	2.5640	1.6968	12.7544	8.0178	17.2598	t-A(w)CH bond($C_{13}H_{16}$; $C_{14}H_{18}$ et $C_{19}H_{22}$) + t-A(w) CH bond ($C_{24}H_{27}$; $C_{25}H_{29}$ et $C_{30}H_{33}$) + ρ (w) $C_7C_9C_5$ + μ -sym(w) (C_4C_2 et C_3C_2)
1078.84	961.32	983.58	0.6212	2.1255	1.7609	1.3096	1.0105	1.6939	t-(s) CC bond (C_4C_8 ; $C_{34}C_{35}$ et C_7C_{11})
1088.30	983.88	1006.62	2.8667	0.3513	0.3060	170.5971	0.8106	0.3815	t-A(m) CH bond ($C_{13}H_{16}$ et $C_{15}H_{20}$) et ($C_{14}H_{18}$ et $C_{17}H_{21}$) +t-A(w) CH bond ($C_{24}H_{27}$ et $C_{26}H_{31}$) et ($C_{25}H_{29}$ et $C_{28}H_{32}$)
1089.39	984.91	1010.86	0.1446	0.8675	0.7603	14.7823	3.3709	1.2142	t-A(m) CH bond ($C_{24}H_{27}$ et $C_{26}H_{31}$) et ($C_{25}H_{29}$ et $C_{28}H_{32}$) + t-A(w) CH bond ($C_{13}H_{16}$ et $C_{15}H_{20}$) et ($C_{14}H_{18}$ et $C_{17}H_{21}$)
1099.75	988.20	1011.80	9.2179	4.7478	4.7248	28.3108	3.3435	5.9219	t-(m) CH (C_4C_8 et $C_{34}C_{35}$; C_7C_{11})
1106.45	996.01	1015.64	0.0348	1.2565	1.7178	0.3862	0.3518	1.8830	t-A (s) CH bond (C_5H_{10} et C_3H_6)
1107.16	1001.13	1024.50	0.0429	0.0299	0.8676	2.2700	0.6629	93.5127	t-(m)all CH bond of benzene ring ($C_{13}H_{16}$; $C_{14}H_{18}$; $C_{19}H_{22}$ et $C_{15}H_{20}$ et $C_{17}H_{21}$)

Résultats et discussions

FREQUENCES			INFRAROUGE			RAMAN			MOUVEMENT
HF	B3LYP	WB97X D	HF	B3LYP	WB97XD	HF	B3LYP	WB97X D	
1114.99	1001.79	1024.56	4.0666	0.0181	0.0009	11.5298	1.1062	0.7335	t-A(m)CH bond (C ₂₄ H ₂₇ ; C ₂₅ H ₂₉ ; C ₃₀ H ₃₃ et C ₂₆ H ₃₁ ; C ₂₈ H ₃₂)
1118.30	1014.41	1026.05	0.2667	1.9358	0.9407	1.8068	249.2346	101.0258	ρ(m) C ₁₃ C ₁₂ C ₁₄ +ρ(m) C ₁₄ C ₁₇ C ₁₉ +ρ(m) C ₁₉ C ₁₅ C ₁₃ + ρ(w) C ₂₄ C ₂₃ C ₂₅ + ρ(w) C ₂₅ C ₂₈ C ₃₀ + ρ(w) C ₃₀ C ₂₆ C ₂₄
1121.79	1014.86	1027.22	4.5232	0.2813	0.1412	25.7505	49.9816	1.5290	ρ(m) C ₂₄ C ₂₃ C ₂₅ + ρ(m) C ₂₅ C ₂₈ C ₃₀ + ρ(m) C ₃₀ C ₂₆ C ₂₄ +ρ(w) C ₁₃ C ₁₂ C ₁₄ +ρ(w) C ₁₄ C ₁₇ C ₁₉ +ρ(w) C ₁₉ C ₁₅ C ₁₃
1123.33	1021.22	1036.18	0.0364	1.2324	1.0643	0.5073	5.9108	17.2464	r-A(m) CH bond (C ₅ H ₁₀ et C ₃ H ₆ + C ₇ H ₁₁ et C ₄ H ₈) + μ-asym(w)CC bond (C ₉ C ₅ ; C ₉ C ₇ et C ₂ C ₃ ; C ₂ C ₄)
1123.65	1048.78	1064.27	0.8141	4.5451	1.0505	2.1052	52.4839	54.0146	r-A(m) CH bond (C ₁₃ H ₁₆ et C ₁₅ H ₂₀ +C ₁₄ H ₁₈ et C ₁₇ H ₂₁) + r-A(w) CH bond (C ₂₄ H ₂₇ et C ₂₆ H ₃₁ +C ₂₅ H ₂₉ et C ₂₈ H ₃₂) + μ-sym CC(m)bond (C ₁₉ C ₁₇ et C ₁₉ C ₁₅) + μ-sym(w)CC bond (C ₃₀ C ₂₆ et C ₃₀ C ₂₈)
1124.12	1050.69	1066.65	7.3402	8.3075	9.3524	1.7578	6.1913	3.6738	r-A(m) CH bond (C ₂₄ H ₂₇ et C ₂₆ H ₃₁ +C ₂₅ H ₂₉ et C ₂₈ H ₃₂) + r-A(w) CH bond (C ₁₃ H ₁₆ et C ₁₅ H ₂₀ +C ₁₄ H ₁₈ et C ₁₇ H ₂₁) + μ-sym(w)CC bond (C ₁₉ C ₁₇ et C ₁₉ C ₁₅) + μ-sym(m)CC bond (C ₃₀ C ₂₆ et C ₃₀ C ₂₈)
1173.10	1070.88	1102.57	76.1060	197.446	106.9817	15.3133	183.7760	65.2464	r(s) C ₃₅ C ₃₄ C ₃₆ + μ(m)C ₃₆ C ₃₇ + μ(m) C ₄₁ C ₃₆ + μ(s)O ₃₉ C ₃₇
1174.53	1104.35	1119.88	11.7576	10.1728	11.5424	1.7486	0.5816	1.0325	ρ-A(m)CH bond (C ₁₃ H ₁₆ et C ₁₅ H ₂₀ + C ₁₄ H ₁₈ et C ₁₇ H ₂₁) + r-(m) (C ₁₉ H ₂₂ et C ₁₅ H ₂₀) + ρ-A(w) CH bond (C ₂₄ H ₂₇ et C ₂₆ H ₃₁ + C ₂₅ H ₂₉ et C ₂₈ H ₃₂) + r(w)(C ₂₆ H ₃₁ et C ₃₀ H ₃₃)
1175.54	1105.96	1121.84	1.9607	1.8582	2.5968	0.2073	1.6410	1.1372	ρ-A(m) CH bond of (C ₂₄ H ₂₇ et C ₂₆ H ₃₁ + C ₂₅ H ₂₉ et C ₂₈ H ₃₂) + r-(m) (C ₂₆ H ₃₁ et C ₃₀ H ₃₃) + ρ-A(w) CH bond (C ₁₃ H ₁₆ et C ₁₅ H ₂₀ + C ₁₄ H ₁₈ et C ₁₇ H ₂₁) + r(w) (C ₁₉ H ₂₂ et C ₁₅ H ₂₀)
1202.97	1162.69	1179.81	5.6804	102.519	32.7019	6.9498	139.4572	32.4017	ρ-A(m)CH bond (C ₅ H ₁₀ et C ₃ H ₆ + C ₇ H ₁₁ et C ₄ H ₈) + ρ(w) H ₄₀ O ₃₉ C ₃₇
1214.15	1182.30	1192.66	6.8996	517.937	3.5247	6.5553	850.7542	5.5770	r- (m) C ₃₅ C ₃₄ C ₃₆ + ρ-(m) H ₄₀ O ₃₉ C ₃₇ + ρ- CH(w) bond (C ₇ H ₁₁ et C ₄ H ₈) + ρ-A(w)CH bond (C ₁₄ H ₁₈ et C ₁₇ H ₂₁ + C ₁₉ H ₂₂ et C ₁₅ H ₂₀)
1245.68	1183.59	1195.46	1.9116	81.8325	0.7983	4.4615	174.3451	5.2649	ρ-A(w)CH bond (C ₁₉ H ₂₂ et C ₁₅ H ₂₀ + C ₁₄ H ₁₈ et C ₁₇ H ₂₁) + ρ-A(w)CH bond (C ₂₄ H ₂₇ et C ₂₆ H ₃₁ + C ₂₅ H ₂₉ et C ₂₈ H ₃₂) + ρ(w) H ₄₀ O ₃₉ C ₃₇
1278.53	1184.45	1204.26	372.533	6.8343	580.4814	1256.840	39.7384	1102.501	ρ-A(w)CH bond (C ₁₉ H ₂₂ et C ₁₅ H ₂₀ + C ₁₄ H ₁₈ et C ₁₇ H ₂₁) + ρ-A(w) CH bond (C ₂₄ H ₂₇ et C ₂₆ H ₃₁ + C ₂₅ H ₂₉ et C ₂₈ H ₃₂)

FREQUENCES			INFRAROUGE			RAMAN			MOUVEMENT
HF	B3LYP	WB97X D	HF	B3LYP	WB97XD	HF	B3LYP	WB97X D	
1285.87	1193.15	1211.09	47.1363	2.5575	0.9651	52.3246	372.2373	103.2947	ρ -A(w)CH bond (C ₁₃ H ₁₆ etC ₁₅ H ₂₀ + C ₁₄ H ₁₈ etC ₁₇ H ₂₁) + ρ -A (w) CH bond (C ₂₄ H ₂₇ etC ₂₆ H ₃₁ + C ₂₅ H ₂₉ etC ₂₈ H ₃₂) + μ -sym(m) (N ₁ C ₁₂ ; N ₁ C ₂₃ ; N ₁ C ₂)
1286.98	1198.97	1214.12	108.720	3.1952	2.0943	158.9079	35.6509	17.2806	ρ -A(m)CH bond (C ₁₃ H ₁₆ etC ₁₅ H ₂₀ + C ₁₄ H ₁₈ etC ₁₇ H ₂₁) + ρ -A(m)CH bond (C ₂₄ H ₂₇ etC ₂₆ H ₃₁ + C ₂₅ H ₂₉ etC ₂₈ H ₃₂)
1293.38	1206.81	1225.63	35.1426	33.0339	86.3659	22.4998	219.2536	650.5130	μ -sym(w) (N ₁ C ₁₂ ; N ₁ C ₂₃ ; N ₁ C ₂) + ρ (w) H ₂₁ C ₁₇ C ₁₉ + ρ (w) H ₂₀ C ₁₅ C ₁₉ + ρ (w) H ₃₁ C ₂₆ C ₃₀ + ρ (w) H ₃₂ C ₂₈ C ₃₀
1312.81	1223.03	1239.72	323.582	203.942	123.6202	491.1972	229.9665	211.3976	ρ -A(m)CH bond (C ₅ H ₁₀ etC ₃ H ₆ + C ₇ H ₁₁ etC ₄ H ₈) + ρ (w) H ₄₀ O ₃₉ C ₃₇
1319.49	1265.89	1274.40	125.722	66.7020	65.2325	4.3390	334.8025	450.5167	ρ (w)H ₄₀ O ₃₉ C ₃₇ + μ -asym(m) (C ₃₄ C ₉ et C ₇ C ₉) + ρ (w) H ₁₁ C ₇ C ₉ + ρ (w) H ₁₀ C ₅ C ₉
1325.87	1288.95	1324.28	24.4219	92.7725	7.3984	2.3163	395.5310	31.6027	μ -asym(m) (N ₁ C ₁₂ et N ₁ C ₂₃) + ρ (w) H ₆ C ₃ C ₂ + ρ (w) H ₈ C ₄ C ₂
1331.45	1318.37	1326.34	6.2657	1.5325	65.1528	21.7622	8.6283	188.6454	r-A(m)CH bond (C ₂₄ H ₂₇ etC ₂₆ H ₃₁ + C ₂₅ H ₂₉ etC ₂₈ H ₃₂ + C ₁₃ H ₁₆ etC ₁₅ H ₂₀ + C ₁₄ H ₁₈ etC ₁₇ H ₂₁) + μ -asym(w) CC bond (C ₁₂ C ₁₄ et C ₁₂ C ₁₃ + C ₂₄ C ₂₃ ; C ₂₅ C ₂₃)
1358.31	1325.78	1341.16	186.188	337.624	122.2372	527.2974	76.9987	98.6830	μ - N ₁ C ₂ (m) + r-A(w)CH bond of (C ₁₃ H ₁₆ etC ₁₅ H ₂₀ + C ₁₄ H ₁₈ etC ₁₇ H ₂₁) + r-A(w)CH bond of (C ₂₄ H ₂₇ etC ₂₆ H ₃₁ + C ₂₅ H ₂₉ etC ₂₈ H ₃₂)
1412.36	1345.90	1356.62	113.530	7.4227	43.1186	88.9853	22.8323	192.8767	r-A(m)CH bond(C ₅ H ₁₀ etC ₃ H ₆) et (C ₇ H ₁₁ etC ₄ H ₈) + μ (w) C ₅ C ₉ + ρ (s) H ₄₀ O ₃₉ C ₃₇
1441.80	1356.57	1366.01	444.154	289.884	7.5772	232.0356	130.4717	17.5155	μ -asym(m)all CC bond on benzènering(N ₁ C ₂ ; N ₁ C ₂₃) + μ (m)C ₂ N ₁ + ρ (m) H ₁₁ C ₇ C ₄ + ρ (w) H ₄₀ O ₃₉ C ₃₇
1457.93	1358.45	1368.36	0.5958	26.0253	25.8001	8.1608	9.2209	49.2280	r-A(m)all CH bond (C ₁₃ H ₁₆ ; C ₁₅ H ₂₀ ; C ₁₄ H ₁₈ ;C ₁₇ H ₂₁ ;C ₁₉ H ₂₂)+ r-A(m)all CH bond (C ₂₄ H ₂₇ ;C ₂₆ H ₃₁ ; C ₂₅ H ₂₉ ;C ₂₈ H ₃₂ ; C ₃₀ H ₃₃)
1469.01	1362.44	1379.82	109.938	233.916	52.3347	79.3627	93.7700	62.7613	r-A(w)all CH bond (C ₅ H ₁₀ etC ₃ H ₆ + C ₇ H ₁₁ etC ₄ H ₈) +r-A(m)all CH bond (C ₁₃ H ₁₆ ; C ₁₅ H ₂₀ ; C ₁₄ H ₁₈ ;C ₁₇ H ₂₁ ;C ₁₉ H ₂₂)
1472.71	1365.27	1387.81	263.331	182.976	913.0614	59.0578	41.0771	727.6503	r-A(m)all CH bond (C ₂₄ H ₂₇ ;C ₂₆ H ₃₁ ; C ₂₅ H ₂₉ ;C ₂₈ H ₃₂ ; C ₃₀ H ₃₃) + ρ (w) H ₁₀ C ₅ C ₉ + ρ (w) H ₆ C ₃ C ₂

FREQUENCES			INFRAROUGE			RAMAN			MOUVEMENT
HF	B3LYP	WB97X D	HF	B3LYP	WB97XD	HF	B3LYP	WB97X D	
			8	7					
1503.13	1380.04	1405.96	218.915	141.671	69.6324	208.5839	489.5900	161.1882	$\rho(m)H_{40}O_{39}C_{37}^+ \rho(m)H_{35}C_{34}C_9 + \mu(m) C_{36}C_{37} + \mu(m) O_{39}C_{37}$
			7	3					
1542.73	1420.86	1435.11	65.6434	3.4562	40.3649	43.8687	76.2040	75.5920	$\rho(s) H_{35}C_{34}C_{36}$
1580.64	1473.43	1488.70	94.1749	78.1583	69.8508	259.2095	269.7538	195.7671	$\rho-A(w)CH \text{ bond } (C_5H_{10} \text{ et } C_3H_6 + C_7H_{11} \text{ et } C_4H_8) + \mu\text{-asym}(C_7C_{14} \text{ et } C_3C_5)$
1604.34	1486.55	1505.18	15.8984	27.6810	13.6432	26.1921	84.3853	42.9517	$\rho(w)HCC (H_{33}C_{30}C_{28}; H_{31}C_{26}C_{30}; H_{22}C_{19}C_{17}; H_{32}C_{28}C_{30}; H_{21}C_{17}C_{14}; H_{20}C_{15}C_{19})$
1607.06	1490.77	1510.50	2.2323	5.9750	12.2340	4.1473	2.9000	22.1676	$\beta(w)HCC (H_{33}C_{30}C_{28}; H_{31}C_{26}C_{30}; H_{22}C_{19}C_{17}; H_{32}C_{28}C_{30}; H_{21}C_{17}C_{14}; H_{20}C_{15}C_{19})$
1657.71	1527.76	1551.12	183.492	157.356	177.9189	66.8180	59.2749	53.8259	$r-A(m)CH \text{ bond } (C_{13}H_{16} \text{ et } C_{15}H_{20} + C_{14}H_{18} \text{ et } C_{17}H_{21})$
			3	8					
1660.29	1528.91	1553.37	105.064	125.993	119.3998	8.7902	20.9776	52.2533	$r-A(m) CH \text{ bond } (C_{24}H_{27} \text{ et } C_{26}H_{31} + C_{25}H_{29} \text{ et } C_{28}H_{32})$
			0	1					
1673.66	1542.30	1569.58	383.876	564.095	323.8847	8107.261	21.3066	23.2259	$r-A(m)CH \text{ bond } (C_5H_{10} \text{ et } C_3H_6 + C_7H_{11} \text{ et } C_4H_8)$
			9	9		2			
1725.72	1579.06	1620.58	175.339	108.103	153.4048	1071.932	1138.221	1340.233	$\mu\text{-asym}(m)CC \text{ bond } (C_{36}C_{34}; C_9C_5; C_2C_4 \text{ et } C_2C_3; C_9C_7)$
			3	4		9	7	7	
1762.53	1614.89	1660.01	1017.13	998.606	1048.863	4368.087	5844.590	6478.698	$\mu(m)C_{36}C_{34}^+ \mu\text{-asym}(w) CC \text{ bond } (C_9C_7; C_2C_3 \text{ et } C_4C_7; C_5C_3)$
			60	5	2	9	3	7	
1771.56	1627.35	1665.60	36.0662	18.7788	74.8082	104.8492	55.0642	343.8792	$\mu\text{-asym}(m)CC \text{ bond } (C_{12}C_{13} \text{ et } C_{12}C_{14} + C_{19}C_{17} \text{ et } C_{19}C_{15} + C_{28}C_{30} \text{ et } C_{26}C_{30} + C_{25}C_{23} \text{ et } C_{23}C_{24})$
1775.08	1632.02	1670.64	11.5465	0.8302	16.0984	112.5198	92.8560	255.4706	$\mu\text{-asym}(m)CC \text{ bond } (C_{12}C_{13} \text{ et } C_{12}C_{14} + C_{19}C_{17} \text{ et } C_{19}C_{15} + C_{28}C_{30} \text{ et } C_{26}C_{30} + C_{25}C_{23} \text{ et } C_{23}C_{24})$
1789.42	1640.53	1681.28	65.4534	58.2823	74.8127	136.4405	458.9628	285.0959	$\mu\text{-asym}(m)CC \text{ bond } (C_{17}C_{14}; C_{15}C_{13} \text{ et } C_{24}C_{26}; C_{25}C_{28})$
1793.14	1644.25	1686.32	19.5621	73.8596	7.7883	423.4221	377.4748	728.7666	$\mu\text{-asym}(m)CC \text{ bond } (C_{36}C_{34}; C_3C_5; C_4C_7 \text{ et } C_{14}C_{17} C_{13}C_{15}; C_{24}C_{26}; C_{25}C_{28})$
1803.27	1659.44	1698.60	12.4820	120.460	40.8090	296.2752	940.4776	583.3919	$\mu\text{-sym}(m)CC \text{ bond } (C_{36}C_{34}; C_3C_5; C_4C_7; C_{14}C_{17} C_{13}C_{15}; C_{24}C_{26}; C_{25}C_{28})$
			2						
1989.25	1786.03	1845.18	835.839	641.906	626.3706	326.7947	1256.411	747.9269	$\mu(m)C_{37}O_{38}^+ \rho(m)C_{37}O_{39}H_{40}$
			9	3			2		

FREQUENCES			INFRAROUGE			RAMAN			MOUVEMENT
HF	B3LYP	WB97X D	HF	B3LYP	WB97XD	HF	B3LYP	WB97X D	
2587.71	2324.86	2378.13	66.5799	51.5514	44.4747	326.0723	702.1654	513.5175	μ (s) C ₄₁ N ₄₂
3345.22	3182.00	3208.57	2.5374	7.9960	6.7681	26.4857	48.5150	43.4825	μ - asym C ₄ H ₈ (w) et C ₇ H ₁₁ (s) + μ (w) C ₃₄ H ₃₅
3345.91	3184.28	3208.78	2.7548	3.6055	7.3672	29.9495	27.6909	42.7023	μ -A-asym(m)CH bond (C ₁₉ H ₂₂ ; C ₁₄ H ₁₈ ; C ₁₃ H ₁₆ et C ₁₅ H ₂₀ ; C ₁₇ H ₂₁)
3346.88	3185.33	3215.09	10.4660	2.8266	1.9640	46.1631	29.8780	103.5998	μ -A-asym(m)CH bond (C ₂₈ H ₃₂ ; C ₃₀ H ₃₃ ; C ₂₅ H ₂₉ et C ₂₄ H ₂₇ ; C ₂₆ H ₃₁)
3354.26	3191.61	3216.44	3.7757	5.8925	1.2382	134.7357	155.2353	29.8244	μ -A-asym(m) CH bond(C ₁₇ H ₂₁ et C ₁₄ H ₁₈ + C ₁₃ H ₁₆ et C ₁₅ H ₂₀)
3354.72	3192.76	3224.02	5.4212	5.4501	1.4643	102.8121	142.4015	59.2224	μ -A-asym(m)CH bond (C ₂₄ H ₂₇ et C ₂₆ H ₃₁ + C ₂₈ H ₃₂ et C ₂₅ H ₂₉)
3365.24	3196.70	3224.94	25.9499	0.7235	2.0063	62.0930	78.6828	118.1113	μ (s) C ₃₄ H ₃₅
3365.48	3202.76	3225.68	21.8464	19.4108	10.2548	56.3040	105.9014	89.1218	μ -A-asym(m)CH bond (C ₁₄ H ₁₈ ; C ₁₃ H ₁₆ et C ₁₉ H ₂₂)
3372.49	3203.52	3230.94	13.0307	17.4100	12.2927	26.7407	93.5019	17.9741	μ -A-asym (m) CH bond (;C ₂₅ H ₂₉ ; C ₂₄ H ₂₇ et C ₃₀ H ₃₃)
3372.73	3207.99	3231.52	21.5623	10.7890	18.3078	16.6632	11.7794	72.2144	μ -A-asym(m)CH bond (C ₁₄ H ₁₈ ; C ₁₇ H ₂₁ ; C ₁₉ H ₂₂ et C ₁₃ H ₁₆ ; C ₁₅ H ₂₀)
3378.79	3309.06	3239.49	8.4821	10.7184	15.8593	306.1561	9.8595	29.9526	μ -A-asym(m)CH bond (C ₂₈ H ₃₂ ; C ₃₀ H ₃₃ ; C ₂₅ H ₂₉ et C ₂₄ H ₂₇ ; C ₂₆ H ₃₁)
3379.14	3213.09	3240.17	8.2500	8.4173	14.9246	264.4438	323.1518	342.5394	μ -A-sym(m)CH bond (C ₁₄ H ₁₈ ; C ₁₇ H ₂₁ ; C ₁₃ H ₁₆ ; C ₁₅ H ₂₀ ; C ₁₉ H ₂₂)
3381.67	3213.97	3240.38	0.8926	6.9254	1.2925	53.4594	323.0142	52.1556	μ -A-sym(m)CH bond (C ₂₈ H ₃₂ ; C ₃₀ H ₃₃ ; C ₂₄ H ₂₇ ; C ₂₆ H ₃₁ ; C ₂₅ H ₂₉)
3391.92	3218.93	3245.75	5.8554	3.2659	9.2473	63.3506	72.3726	344.9429	μ -asym C ₃ H ₆ (s) et C ₅ H ₁₀ (w)
3394.72	3221.93	3250.32	8.1750	5.7347	5.3426	89.3886	97.6603	90.0455	μ -sym C ₄ H ₈ (s) et C ₇ H ₁₁ (w)
3423.29	3244.28	3274.16	2.5988	3.9496	4.1957	30.5733	30.7145	30.5889	μ -sym C ₅ H ₁₀ (s) et C ₃ H ₆ (w)
4131.42	3775.06	3860.47	220.733	151.263	162.2943	105.5335	170.6005	140.4375	μ -O ₃₉ H ₄₀ (s)
			2	2					

μ - stretching ; β - bending ; γ - Out of plane deformation ; t- twisting ; ρ - scissoring ; r-rocking ; ω -wagging ; A- on bezen ring ; w-weak ; vw-very weak ; m-medium ; s-strong.

3.1.2. Energies et analyse des orbitales moléculaires

Les énergies HOMO et LUMO ont été utilisées pour déterminer les paramètres suivants : le gap, le potentiel chimique, la dureté absolue, la mollesse et l'électronégativité de la molécule. Les différentes valeurs sont regroupées dans le *tableau 3-5*.

Le gap obtenu en utilisant la fonctionnelle B3LYP (3.14 eV) est proche de ceux trouvés dans la littérature en utilisant les base 6-31G** ; 6-311G** ; 6-311 ++G** [86]. La valeur faible de ce gap est celle des semi-conducteurs. Par conséquent, la méthode adéquate pour étudier les propriétés semi-conductrices de cette molécule est la DFT/B3LYP. En raison de la faible valeur du gap, cette molécule est prédisposée à posséder de bonnes propriétés d'optiques non linéaires. En effet, les molécules avec un petit gap peuvent être stables, mais sont généralement très réactives. De plus, comme les composés avec de petites valeurs du gap Homo-Lumo peuvent être excités par de petites énergies, ils pourraient avoir d'intéressants phénomènes non linéaires.

Le niveau d'énergie de la LUMO (-2.65eV) obtenu avec la B3LYP est situé au-dessus du bas de la bande de conduction du TiO₂ (-4.0eV) ; ce qui suggère une facile injection d'un électron du colorant excité vers la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur. Le niveau d'énergie de la HOMO est en dessous du potentiel redox d'un électrolyte tel que le couple I/I₃⁻ (-4.8eV). Ceci réduit le phénomène de recombinaison et facilite le retour du colorant dans son état fondamental si les deux sont utilisés comme colorant et électrolyte dans une DSSC. L'analyse des orbitales moléculaires données par la *figure 3-3* montre que quelle que soit la méthode, la densité électronique de la LUMO est localisée sur le groupe d'ancrage, ce qui facilite l'injection de l'électron sur la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur. La densité électronique de la HOMO quant à elle est délocalisée sur toute la molécule, exceptée sur le groupement d'acide carboxylique.

Les paramètres de réactivité chimiques sont aussi dérivés des énergies HOMO et LUMO. La dureté représente la résistance d'un matériau à un transfert de charge intramoléculaire. La faible valeur de la dureté obtenue avec la B3LYP traduit un transfert de charge important et un rendement de conversion plus élevé. Les différentes observations faites ci-dessus font de cette molécule un bon colorant pour les DSSC.

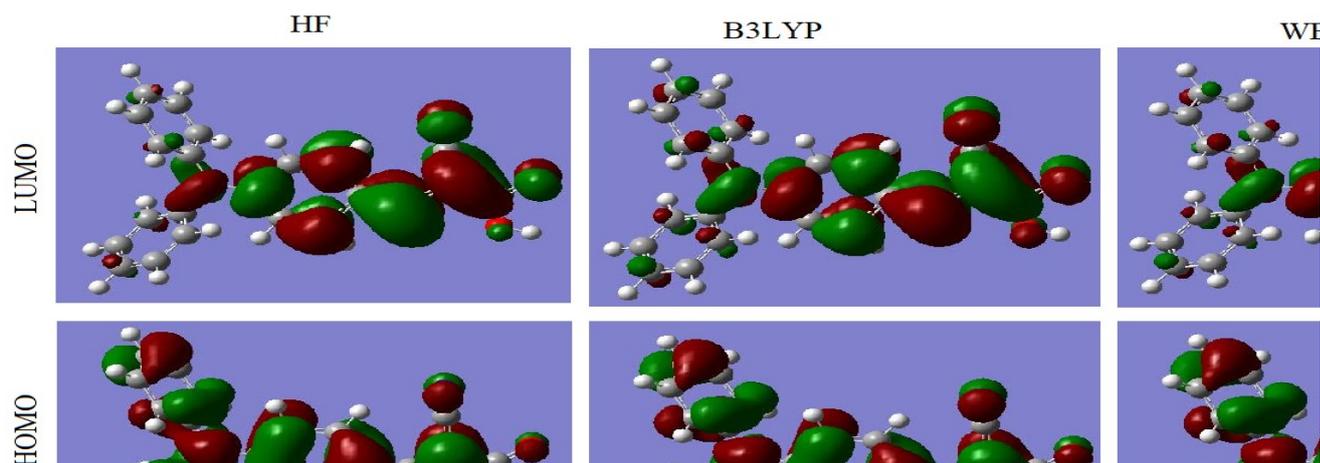


Figure 3-3 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO

Tableau 3-5 : Gap (eV), potentiel chimique (μ), dureté absolue (η), mollesse (S), électronégativité (χ), indice électrophile de la molécule (ω)

Propriétés	RHF	B3LYP	WB97XD
Energie HOMO (eV)	-7.82	-5.79	-7.49
Energie LUMO (eV)	1.04	-2.65	-0.91
Gap (eV)	8.86	3.14	6.58
Potentiel chimique (μ)	-3.39	-4.22	-4.20
La dureté absolue (η)	4.43	1.57	3.29
La mollesse (S)	0.23	0.64	0.30
L'électronégativité (χ)	3.39	4.22	4.20
L'indice électrophile (ω)	1.30	5.68	2.68

3.1.3. Propriétés d'optique non linéaire

L'optique non linéaire étudie les phénomènes résultant des changements induits par la lumière dans les propriétés optiques des matériaux. Les différentes valeurs de la polarisabilité moyenne, de l'anisotropie, du moment dipolaire et de l'hyper-polarisabilité de premier ordre sont données dans le *tableau 3-6*. La polarisabilité donne des informations sur la distribution des électrons dans la molécule. Les valeurs de la polarisabilité moyenne et l'anisotropie sont plus élevées dans les calculs à base de la méthode DFT/B3LYP et minimale avec la RHF. Le moment dipolaire est une mesure de la distribution des charges dans la molécule. La plus grande valeur du moment dipolaire total est obtenue avec la B3LYP. Cette valeur maximale

($2.98 \times 10^{-29} \text{C.m}$) est supérieure à celle de l'urée ($0.51 \times 10^{-29} \text{C.m}$) obtenue par la B3LYP[147]. L'urée étant l'une des molécules de référence utilisée dans l'étude des propriétés ONL des systèmes moléculaires, cette grande valeur du moment dipolaire démontre une grande importance des propriétés optiques non linéaires.

La détermination théorique de l'hyper-polarisabilité d'une molécule est très utile dans la compréhension de la relation entre la structure moléculaire et les propriétés optiques non linéaire. La plus grande valeur de l'hyper-polarisabilité β_0 ($3650.54 \times 10^{-52} \text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$) obtenu avec la B3LYP est supérieure à celle de l'Urée ($28.96 \times 10^{-52} \text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$)[149]. De même que pour le moment dipolaire, de grandes valeurs de β_0 suggèrent une application potentielle de cette molécule dans le développement de matériaux non linéaires.

Tableau 3-6 : Polarisabilité moyenne ($\alpha_0 \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$); anisotropie ($\Delta\alpha \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$), moment dipolaire ($\mu_{\text{tot}} \times 10^{-29} \text{C.m}$) et Hyper-polarisabilité ($\beta_0 \times 10^{-52} \text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$) de l'acide 2-cyano-3-[4 (diphénylamino) phényl]acrylique obtenues avec RHF, B3LYP et WB97XD) en utilisant la base 6-31+G(d,p).

Paramètres	RHF	B3LYP	WB97XD
α_0	462.89	558.70	514.80
$\Delta\alpha$	288.40	480.82	393.82
μ_{tot}	2.89	2.98	2.75
β_0	1218.16	3650.54	2510.28

3.1.4. Propriétés optoélectroniques

Le moment dipolaire et la polarisabilité ont été utilisés pour calculer les propriétés optoélectroniques regroupées dans le *tableau 3-7*. Il s'agit : du champ moyen (E_{ch}) ; la densité de polarisation (P) ; la susceptibilité électrique (χ) ; la constante diélectrique (ϵ_r) et l'indice de réfraction (η). Les valeurs du champ, de la densité de polarisation, de la susceptibilité diélectrique et de l'indice de réfraction obtenues par le calcul DFT sont à 10^{-1} près égales. Hormis celles du vecteur déplacement et du champ moyen, toutes les autres valeurs obtenues avec la DFT sont supérieures à celles obtenues à base de la HF. L'indice de réfraction est linéairement lié à la susceptibilité électrique et à la constante diélectrique. L'indice de réfraction est un indicateur de la manière avec laquelle les différentes longueurs d'onde de la lumière se propagent à travers un milieu transparent. Il augmente avec la polarisabilité. Les matériaux à haut indice de réfraction présentent généralement un indice de réfraction

supérieur à 1,50. Quelle que soit la méthode, l'indice de réfraction est supérieur à 1,5. La plus grande valeur (2.04) est obtenue avec la DFT. Ces valeurs élevées de l'indice de réfraction et par conséquent de la susceptibilité électrique et à la constante diélectrique montrent que cette molécule peut être utilisée dans les innovations en matière de technologie photonique, d'optique linéaire et non linéaire telles que les diodes électroluminescentes (LED) et les diodes électroluminescentes organiques (OLED).

Tableau 3-7 : Volume $V(m^3)$, champ moyen $E(V m^{-1})$, densité de polarisation $P(Cm^{-2})$, susceptibilité électrique χ , constante diélectrique ϵ_r , vecteur déplacement $D(C^2m^2J^{-2})$ et indice de réfraction η .

Méthode	$V \times 10^{-28} m^3$	$E_{ch} \times 10^9$	P	χ	ϵ_r	η	D
RHF	1.961	6.24	0.15	2.71	3.71	1.93	0.20
B3LYP	2.054	5.33	0.15	3.18	4.18	2.04	0.20
WB97XD	1.823	5.34	0.15	3.17	4.17	2.04	0.20

3.1.5. Propriétés thermodynamiques

L'énergie vibratoire du point zéro, la somme électronique avec la correction d'énergie du point zéro, la correction d'énergie thermique, la correction d'enthalpie, l'énergie libre thermique, l'énergie thermique, la capacité calorifique et l'entropie sont regroupés dans le tableau 3.8. Les valeurs des énergies obtenues avec HF sont supérieures à celles obtenues avec la DFT, exception faite de l'entropie et de la capacité calorifique où l'inverse est observé. L'énergie vibratoire du point zéro est une correction de l'énergie électronique qui prend en compte les effets des vibrations moléculaires qui persistent au zéro absolu. Cette énergie est plus faible avec la B3LYP. La valeur de l'entropie obtenue avec la B3LYP (160.954 Cal/Mol. Kelvin) est supérieure aux valeurs obtenues avec les autres méthodes. Cette valeur montre qu'il y'a plus de désordre dans la molécule, donc une facilité à libérer des électrons. De même, la capacité calorifique est particulièrement plus élevée avec la B3LYP, elle représente l'énergie nécessaire pour élever la température d'un kelvin.

Tableau 3-8 : Energie vibratoire du point zéro (ZPVE), somme électronique avec la correction d'énergie du point zéro(E_0), correction d'énergie thermique(W), correction d'enthalpie (H), énergie libre thermique(F) et énergie thermique (E_{th}), en Kcal/mol. Capacité calorifique (C_v) et entropie (S) en Cal/Mol. Kelvin.

METHODE	ZPVE	$E_0 \times 10^3$	$W \times 10^3$	$H \times 10^3$	$F \times 10^3$	E_{Th}	C_v	S
RHF	218.942	-690.737	-690.724	-690.724	-690.771	231.742	77.765	157.464
B3LYP	204.188	-695.067	-695.053	-695.053	-695.101	217.793	84.062	160.954
WB97XD	207.087	-694.825	-694.811	-694.811	-694.858	220.528	82.846	159.521

L'analyse des différentes propriétés ci-dessus étudiées justifie l'utilisation de cette molécule comme colorant dans les cellules solaires à colorant et une potentielle application dans d'autres domaines tels que l'optique non linéaire et l'optique linéaire.

3.2. Etude DFT de l'influence du dopage sur le groupe accepteur de l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]- Prop-2-énoïque

3.2.1. Propriétés structurales

3.2.1.1. Structure optimisée

Dans cette partie, l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]- Prop-2-énoïque(L0) a été dopé sur son groupe d'ancrage. Ainsi les molécules LBr, LCl, N1, et TiO21 sont obtenues de L0 en remplaçant le radical cyano respectivement par le Brome, le Chlore, l'azote et le dioxyde de titane. Tandis que N2 et TiO22 sont obtenus en substituant l'atome d'hydrogène du groupe d'ancrage par l'azote et le dioxyde de titane. Dans certains cas des hydrogènes sont ajoutés pour conserver le caractère d'électro-neutralité de la molécule. La *figure 3-4* nous présente les structures optimisées des différentes molécules. Les différents calculs ont été implémentés avec la méthode B3LYP/6-31+G (d,p).

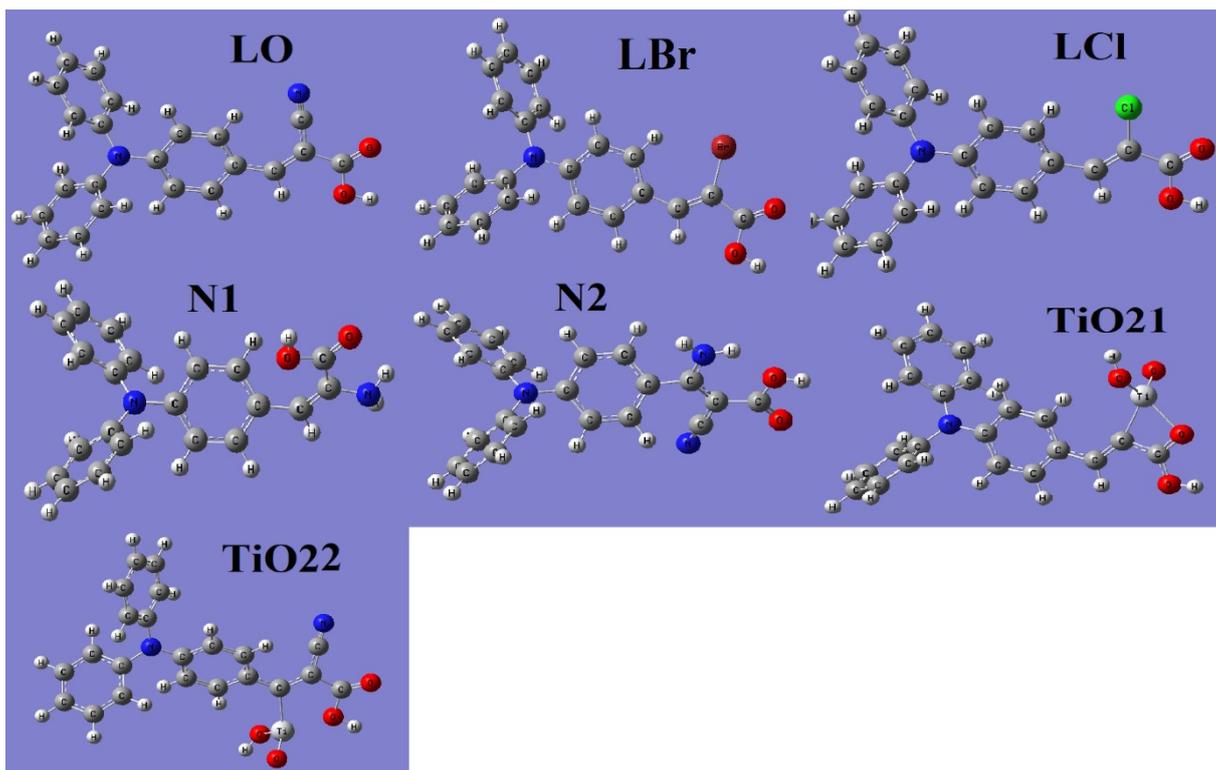


Figure 3-4 : Structures optimisées de L0, LCl, LBr, N1, N2, TiO21et TiO22 obtenues avec la méthode DFT / B3LYP / 6-31+G (d,p).

3.2.1.2. Paramètres géométriques

Dans le *tableau 3-9*, on peut observer l'influence du dopage sur les longueurs et les angles des liaisons contenues dans le groupe donneur triphénylamine. Dans l'ensemble, les longueurs du groupe donneur sont légèrement affectées par le dopage, car elles sont 10^{-1} près égales dans les différentes molécules. Mais de façon plus approfondie, on remarque que, à l'exception de TiO22 et N1, les longueurs de liaison C=C dans le groupement donneur triphénylamine des autres molécules sont égales aux valeurs trouvées dans la littérature pour L0 en utilisant B3LYP/6-31G (d,p)[23]. Cependant, les différences sont un peu plus visibles entre molécules sur le noyau aromatique relié au groupe d'ancrage. Concernant les angles de liaison, les différences sont visibles à partir du noyau aromatique qui lie le donneur triphénylamine au groupe d'ancrage.

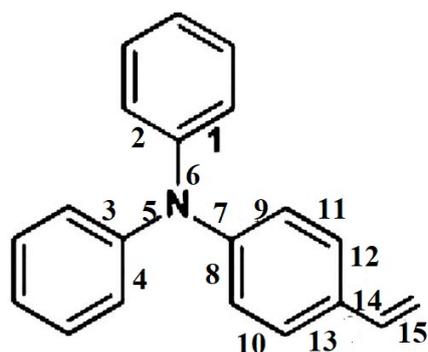


Tableau 3-9 :L: Longueur des liaisons (Å) ; A: angles de liaison (°) ; les valeurs entre parenthèse sont celles de L0 trouvées dans la littérature [86].

Paramètres	L0	LBr	LCl	N1	N2	TiO21	TiO22
L(1) (1.402)	1.40	1.40	1.40	1.41	1.40	1.40	1.39
L(2)	1.40	1.40	1.40	1.41	1.40	1.40	1.39
L(3)	1.40	1.40	1.40	1.41	1.40	1.40	1.39
L(4)	1.40	1.40	1.40	1.41	1.40	1.40	1.39
L(5)	1.43	1.43	1.43	1.42	1.43	1.43	1.43
L(6) (1.430)	1.43	1.43	1.43	1.42	1.43	1.43	1.43
L(7) (1.399)	1.40	1.41	1.41	1.42	1.41	1.40	1.39
L(8)	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.40
L(9) (1.419)	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.40
L(10)	1.38	1.39	1.39	1.39	1.39	1.39	1.38
L(11)	1.38	1.39	1.39	1.39	1.39	1.38	1.38
L(12) (1.422)	1.42	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.40
L(13)	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.41	1.40
L(14) (1.442)	1.44	1.45	1.45	1.47	1.48	1.45	1.46
L(15) (1.379)	1.37	1.36	1.36	1.36	1.40	1.36	1.36
A(16)(120.5)	120.51	120.62	120.49	120.52	120.47	120.54	120.43
A(26)	119.95	120.05	120.16	120.48	120.22	120.07	120.09
A(35)	119.98	120.15	120.17	120.45	120.12	120.18	120.19
A(45)	120.52	120.49	120.52	120.57	120.52	120.42	120.34
A(56)	117.98	118.44	118.63	119.71	118.70	118.40	117.99
A(57)	121.04	120.69	120.75	120.25	120.60	120.72	120.97
A(67)(121.0)	120.98	120.86	120.62	120.03	120.69	120.88	121.04
A(78)	121.05	120.97	121.04	120.94	120.80	120.94	121.06

Paramètres	L0	LBr	LCI	N1	N2	TiO21	TiO22
A(79)(120.9)	120.89	121.03	120.93	120.80	120.96	120.76	120.89
A(810)	120.30	120.33	120.35	120.84	120.58	120.34	120.30
A(911)	121.20	121.25	121.24	120.43	120.86	120.78	120.97
A(1013)	122.23	122.36	122.29	121.56	121.22	121.87	122.27
A(1112)	121.25	121.35	121.33	121.94	121.03	121.46	121.58
A(1213)	116.95	116.72	116.75	116.93	118.08	117.25	116.76
A(1214)(125.7)	125.74	126.66	126.44	118.39	121.80	123.21	124.76
A(1314)	117.30	116.62	116.81	124.51	120.09	119.54	118.43
A(1415)(132.0)	132.04	134.62	134.05	132.67	122.19	126.97	125.21

3.2.2. Energies et analyse des orbitales moléculaires

L'analyse des résultats du *tableau 3-10* nous permet de constater que les énergies LUMO de toutes ces molécules sont au-dessus de l'énergie du bas de la bande de conduction du dioxyde de titane (TiO₂), tandis les énergies HOMO sont en dessous du potentiel d'oxydoréduction du couple I/I₃. Les valeurs du gap obtenu pour **TiO21** (2.98 eV) et **TiO22** (2.90 eV) sont inférieures au gap de L0 (3.14 eV) ce qui a pour conséquence de favoriser l'effet bathochrome. Les duretés absolues obtenues en dopant avec le dioxyde de titane sont plus petites que celle de L0, particulièrement pour **TiO22**. Inversement, la mollesse de **TiO22** est la plus élevée. Etant plus molle, cette molécule est susceptible de présenter une résistance plus faible au transfert de charge intermoléculaire et par conséquent de favoriser un rendement de conversion plus grand si elle est utilisée dans une DSSC.

Tableau 3-10: Gap (eV), potentiel chimique (μ), dureté absolue (η), mollesse (S), électronégativité (χ), indice électrophile de la molécule (ω) obtenues avec la B3LYP/6-31+G(d,p).

Molécule	LO	LBr	LCI	N1	N2	TiO21	TiO22
Propriétés							
Energie HOMO (eV)	-5.79	-5.55	-5.55	-5.11	-5.65	-5.55	-5.77
Energie LUMO (eV)	-2.65	-2.21	-2.21	-1.87	-1.95	-2.57	-2.87
Gap (eV)	3.14	3.34	3.34	3.24	3.70	2.98	2.90
Potentiel chimique μ	-4.22	-3.88	-3.88	-3.48	-3.80	-4.06	-4.32

Molécule	LO	LBr	LCI	N1	N2	TiO21	TiO22
Propriétés							
Dureté absolue (η)	1.57	1.67	1.67	1.62	1.85	1.49	1.45
mollesse (S)	0.64	0.60	0.60	0.62	0.54	0.67	0.69
Electronégativité χ	4.22	3.88	3.88	3.49	3.80	4.06	4.32
Indice d'électrophile (ω)	5.68	4.51	4.52	3.75	3.90	5.54	2.84

L'analyse des orbitales moléculaires représentées par la *figure 3-8* est celle des deux molécules ayant un gap inférieur à celui de L0. On peut observer sur cette figure que la densité électronique de la LUMO de TiO22 est localisée sur l'extrémité de la partie d'ancrage ce qui facilite l'injection d'un électron dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur. La densité électronique de la HOMO est quant à elle délocalisée sur l'ensemble de la molécule hormis l'extrémité de la partie d'ancrage, ce qui limite la recombinaison des électrons.

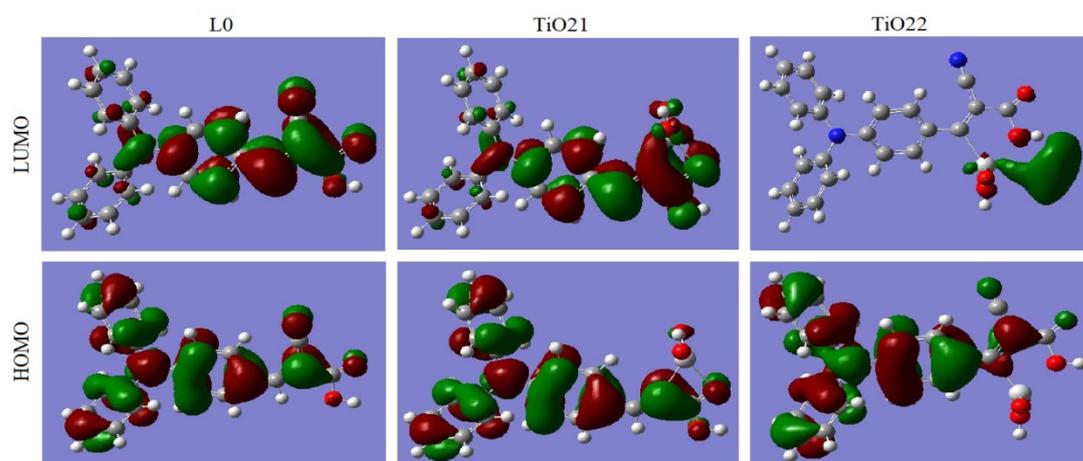


Figure 3-5 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de L0, TiO21 et TiO22 obtenus avec la B3LYP/6-31+G(d,p).

3.2.3. Propriétés d'optique non linéaire

Seules les valeurs de la polarisabilité moyenne et l'anisotropie obtenues en dopant L0 avec le TiO₂ sont supérieures à celles de la molécule de départ L0. Notre molécule de départ présente la plus grande valeur du moment dipolaire. Toutefois, il faut noter que les moments dipolaires des autres molécules sont aussi supérieurs à celui de l'urée pris comme référence dans l'étude des propriétés optiques non linéaires des systèmes moléculaires. Cette grande

valeur du moment dipolaire démontre une grande importance des propriétés optiques non linéaires.

On constate que, les valeurs de la première hyper-polarisabilité obtenues pour TiO21 et TiO22 sont nettement supérieures à celle de L0, particulièrement celle de TiO22. De même que le moment dipolaire total, de grandes valeurs de l'hyper-polarisabilité pour ces deux molécules suggèrent des applications potentielles de ces systèmes moléculaires dans le développement de matériaux d'optique non linéaires.

*Tableau 3-11: Polarisabilité moyenne ($\alpha_0 \times 10^{-41} C^2 m^2 J^{-1}$), anisotropie ($\Delta\alpha \times 10^{-41} C^2 m^2 J^{-1}$), moment dipolaire ($\mu_{tot} \times 10^{-29} C.m$) et l'hyper-polarisabilité ($\beta_0 \times 10^{-52} C^3 m^2 J^{-2}$) obtenus avec la B3LYP/6-31 + G **.*

Molécule	LO	LBr	LCl	N1	N2	TiO21	TiO22
Propriétés							
$\alpha_0 \times 10^{-41}$	558.70	557.06	543.45	521.51	524.13	615.07	631.93
$\Delta\alpha \times 10^{-41}$	480.83	457.45	450.82	355.03	277.17	507.12	499.02
$\mu_{tot} \times 10^{-29}$	2.98	2.01	1.98	0.55	2.91	1.77	2.26
$\beta_0 \times 10^{-52} (C^3 m^2 J^{-2})$	3650.54	3154.45	3182.14	1437.63	1654.89	4666.13	4674.78

3.2.4. Propriétés optoélectroniques

Dans le *tableau 3-12*, on peut observer que les résultats des paramètres calculés sont différents lorsque nous passons d'une molécule à une autre. Cependant, cette différence est faible entre les molécules LBr et LCl, certainement en raison de leurs propriétés chimiques similaires puisque le brome et le chlore appartiennent au même groupe dans le tableau périodique des éléments. En comparaison avec L0, seul N2 présente des valeurs plus faibles de l'indice de réfraction, du vecteur déplacement, de la susceptibilité électrique et de la constante diélectrique. Quelle que soit la molécule, l'indice de réfraction est supérieur à 1,5. Ces valeurs élevées de l'indice de réfraction, de la susceptibilité électrique et le constant diélectrique montrent que ces molécules peuvent être utilisées dans les dispositifs d'optique linéaire et non linéaire et dans les dispositifs photoniques.

Tableau 3-12: Volume V , champ électrique moyen E , densité de polarisation P , susceptibilité électrique χ , constante diélectrique ϵ_r , vecteur déplacement D et indice de réfraction η .

Molécule	L0	LBr	LCI	N1	N2	TiO21	TiO22
Propriétés							
$V \times 10^{-28} \text{ (m}^3\text{)}$	2.05	1.79	1.80	1.83	1.88	1.75	2.15
$E \times 10^9 \text{ (V.m}^{-1}\text{)}$	5.33	3.61	3.64	1.05	5.55	2.88	3.58
$P \text{ (Cm}^{-2}\text{)}$	0.15	0.11	0.11	0.03	0.15	0.10	0.11
χ	3.18	3.44	3.41	3.23	3.05	3.92	3.47
ϵ_r	4.18	4.44	4.41	4.23	4.05	4.92	4.47
η	2.04	2.11	2.10	2.06	2.01	2.22	2.11
D	0.20	0.14	0.14	0.04	0.20	0.13	0.14

3.2.5. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont présentées dans le *tableau 3-13*. Les valeurs des différentes énergies varient en fonction de la molécule. TiO22 présente la plus grande entropie, ce qui implique un désordre plus important et plus de facilité à libérer des électrons. Cette observation est bien en accord avec celle donnée après analyse du gap. La capacité calorifique de TiO22 est la plus élevée, ce qui montre qu'elle est moins sensible à une variation de la température, car il faut fournir une plus grande énergie pour augmenter sa température d'un kelvin.

Tableau 3-13: Energie vibratoire du point zéro (ZPVE), énergie thermique (E_{th}), en Kcal/mol. Capacité calorifique (C_v) et entropie (S) en Cal/Mol. Kelvin.

Molécule	LO	LBr	LCI	N1	N2	TiO21	TiO22
Propriétés							
ZPVE (Kcal.mol ⁻¹)	204.18829	199.20713	199.04629	215.28768	214.88368	208.52522	207.13638
E_{Th} (Kcal.mol ⁻¹)	217.793	212.437	212.297	228.687	229.254	223.914	223.762
C_V (Kcal.mol ⁻¹)	84.062	81.620	81.828	84.038	89.422	93.452	100.084
S (Kcal.mol ⁻¹)	160.954	159.621	159.558	159.071	165.857	175.766	184.947

L'analyse faite ci-dessus montre que parmi les molécules obtenues en dopant le groupe d'ancrage de L0, la molécule TiO22 est celle qui présente les meilleures propriétés lui permettant de pouvoir être utilisé comme substitut de L0 dans les DSSC et les matériaux d'optique non linéaire.

3.3. Etude ab-initio et DFT de l'influence du dopage au potassium sur le groupe donneur de l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]- Prop-2-énoïque

3.3.1. Propriétés structurales

Les molécules LK(1) et LK(2) sont obtenues de l'acide 2-cyano-3-[4 (diphénylamino) phényl]acrylique (L0) en effectuant un dopage par substitution d'un atome d'hydrogène sur un noyau aromatique par un atome de potassium. Les résultats obtenus de ces deux molécules seront comparés à ceux de la molécule initiale L0.

3.3.1.1. Structure optimisée

Les structures optimisées des molécules obtenues par la /B3LYP/ 6-311G(d,p) sont présentées sur la *figure 3-6*. Le choix a été fait sur la base des énergies minimales des structures moléculaires optimisées présentées dans le *tableau 3-14*. L'énergie la plus basse pour chacune des molécules est obtenue en utilisant B3LYP/6-311G(d,p). L'énergie obtenue pour L0 est en total accord avec celle obtenue dans la littérature avec la même méthode [142].

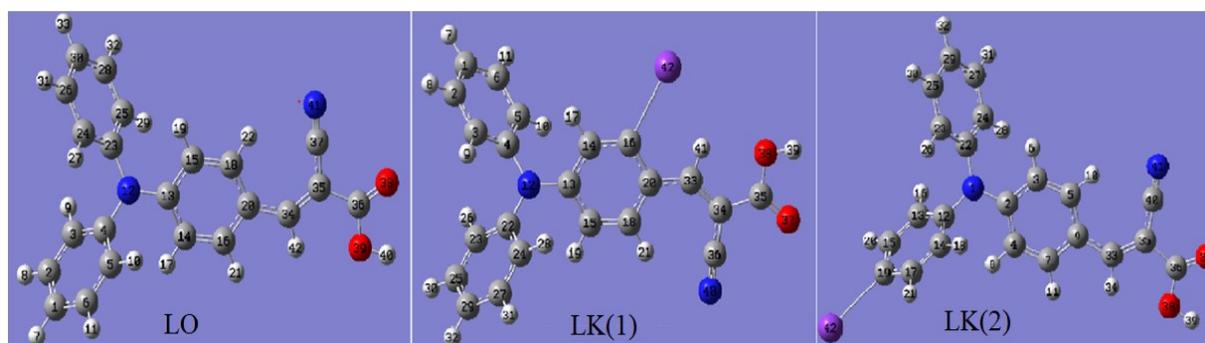


Figure 3-6 : Structures optimisées des molécules obtenues avec la B3LYP/6-311G(dp)

Tableau 3-14 : Énergies minimales des molécules optimisées.

Mol.	Energies (a.u)			
	RHF/6-31G(d,p)	RHF/6-311G(d,p)	B3LYP/6-31G(d,p)	B3LYP/6-311G(d,p)
L0	-1101.08	-1101.29	-1107.94	-1108.19
LK(1)	-1699.58	-1699.83	-1707.21	-1707.50
LK(2)	-1699.57	-1699.82	-1707.21	-1707.50

3.3.1.2. Paramètres géométriques

Les tableaux 3-15 et 3-16 regroupent respectivement les longueurs et les angles des liaisons communs aux trois molécules. Les paramètres géométriques de L0 sont très proches de ceux obtenus dans les paragraphes précédents en utilisant des bases différentes. On constate que de façon générale, les valeurs obtenues pour chaque molécule avec la DFT, sont supérieures à celles obtenues avec la RHF. Le dopage avec le potassium influence beaucoup plus les longueurs des liaisons du groupe donneur. Tandis que le groupe d'ancrage de LK(1) subit l'influence du dopage, celui de LK(2) n'est que très peu affecté. Certaines liaisons comme celles contenues la fonction acide carboxylique par contre, ne subissent aucun changement quelle que soit la molécule. C'est le cas par exemple de la liaison OH qui garde les valeurs 0.95 Å avec la HF et 0,97 Å avec la DFT. On peut aussi citer la liaison C≡N qui a la valeur 1.13 Å (avec la HF) et 1.16 Å (avec la DFT).

On constate aussi que les effets du dopage sont aussi perceptibles sur les angles des liaisons. On peut toutefois remarquer que de même que pour les longueurs des liaisons, les valeurs obtenues avec LK(2) sont plus proches de celles de L0. Les géométries optimisées des molécules montrent que les trois noyaux aromatiques du trihénylamine des nouvelles molécules ne sont pas coplanaires, ce qui est bénéfique pour la diminution de l'agrégation des molécules sur la surface de l'oxyde semi-conducteur et la recombinaison des électrons dans les cellules photovoltaïques.

Tableau 3-15 :R : longueur des liaisons (Å) et A : angles de liaison (°) obtenus en utilisant la base 6-311G(d,p)

L0			LK(1)			LK(2)		
Liaisons	RHF	B3LYP	Liaisons	RHF	B3LYP	Liaisons	RHF	B3LYP
R(C ₁ ,C ₂)	1.38	1.39	R(C ₁ ,C ₂)	1.38	1.39	R(N ₁ ,C ₂)	1.38	1.39
R(C ₁ ,C ₆)	1.39	1.39	R(C ₁ ,C ₆)	1.39	1.40	R(N ₁ ,C ₁₂)	1.44	1.44
R(C ₁ ,H ₇)	1.06	1.08	R(C ₁ ,H ₇)	1.08	1.08	R(N ₁ ,C ₂₂)	1.43	1.43
R(C ₂ ,C ₃)	1.39	1.39	R(C ₂ ,C ₃)	1.39	1.39	R(C ₂ ,C ₃)	1.41	1.42
R(C ₂ ,H ₈)	1.08	1.08	R(C ₂ ,H ₈)	1.07	1.09	R(C ₂ ,C ₄)	1.40	1.41
R(C ₃ ,C ₄)	1.39	1.40	R(C ₃ ,C ₄)	1.39	1.40	R(C ₃ ,C ₅)	1.37	1.38
R(C ₃ ,H ₉)	1.08	1.08	R(C ₃ ,H ₉)	1.07	1.08	R(C ₃ ,H ₆)	1.07	1.08
R(C ₄ ,C ₅)	1.39	1.40	R(C ₄ ,C ₅)	1.39	1.40	R(C ₄ ,C ₇)	1.37	1.38
R(C ₄ ,N ₁₂)	1.43	1.43	R(C ₄ ,N ₁₂)	1.42	1.42	R(C ₄ ,H ₈)	1.07	1.08
R(C ₅ ,C ₆)	1.38	1.39	R(C ₅ ,C ₆)	1.38	1.39	R(C ₅ ,C ₉)	1.40	1.42
R(C ₅ ,H ₁₀)	1.08	1.08	R(C ₅ ,H ₁₀)	1.07	1.08	R(C ₅ ,H ₁₀)	1.07	1.08
R(C ₆ ,H ₁₁)	1.08	1.08	R(C ₆ ,H ₁₁)	1.08	1.09	R(C ₇ ,C ₉)	1.40	1.42
R(N ₁₂ ,C ₁₃)	1.39	1.40	R(N ₁₂ ,C ₁₃)	1.41	1.41	R(C ₇ ,H ₁₁)	1.08	1.09
R(N ₁₂ ,C ₂₃)	1.43	1.43	R(N ₁₂ ,C ₂₃)	1.42	1.42	R(C ₉ ,C ₃₃)	1.45	1.44
R(C ₁₃ ,C ₁₄)	1.40	1.41	R(C ₁₃ ,C ₁₄)	1.39	1.41	R(C ₁₂ ,C ₁₃)	1.38	1.40
R(C ₁₃ ,C ₁₅)	1.40	1.41	R(C ₁₃ ,C ₁₅)	1.40	1.41	R(C ₁₂ ,C ₁₄)	1.39	1.40
R(C ₁₄ ,C ₁₆)	1.38	1.38	R(C ₁₄ ,C ₁₆)	1.40	1.40	R(C ₁₃ ,C ₁₅)	1.39	1.40
R(C ₁₄ ,H ₁₇)	1.07	1.08	R(C ₁₄ ,H ₁₇)	1.08	1.09	R(C ₁₃ ,H ₁₆)	1.08	1.09
R(C ₁₅ ,C ₁₈)	1.37	1.38	R(C ₁₅ ,C ₁₈)	1.37	1.38	R(C ₁₄ ,C ₁₇)	1.39	1.40
R(C ₁₅ ,H ₁₉)	1.07	1.08	R(C ₁₅ ,H ₁₉)	1.07	1.08	R(C ₁₄ ,H ₁₈)	1.08	1.09
R(C ₁₆ ,C ₂₀)	1.40	1.41	R(C ₁₆ ,C ₂₀)	1.42	1.44	R(C ₁₅ ,C ₁₉)	1.41	1.41
R(C ₁₆ ,H ₂₁)	1.08	1.09	R(C ₁₆ ,K ₄₂)	2.71	2.70	R(C ₁₅ ,H ₂₀)	1.08	1.09
R(C ₁₈ ,C ₂₀)	1.40	1.41	R(C ₁₈ ,C ₂₀)	1.41	1.42	R(C ₁₇ ,C ₁₉)	1.41	1.41
R(C ₁₈ ,H ₂₂)	1.07	1.08	R(C ₁₈ ,H ₂₁)	1.07	1.08	R(C ₁₇ ,H ₂₁)	1.08	1.09
R(C ₂₀ ,C ₃₄)	1.46	1.44	R(C ₂₀ ,C ₃₃)	1.45	1.44	R(C ₁₉ ,K ₄₂)	2.72	2.67
R(C ₂₃ ,C ₂₄)	1.39	1.40	R(C ₂₂ ,C ₂₃)	1.39	1.40	R(C ₂₂ ,C ₂₃)	1.39	1.40
R(C ₂₃ ,C ₂₅)	K1.39	1.40	R(C ₂₂ ,C ₂₄)	1.39	1.40	R(C ₂₂ ,C ₂₄)	1.39	1.40
R(C ₂₄ ,C ₂₆)	1.38	1.39	R(C ₂₃ ,C ₂₅)	1.38	1.39	R(C ₂₃ ,C ₂₅)	1.38	1.39
R(C ₂₄ ,H ₂₇)	1.08	1.08	R(C ₂₃ ,H ₂₆)	1.08	1.08	R(C ₂₃ ,H ₂₆)	1.07	1.08
R(C ₂₅ ,C ₂₈)	1.38	1.39	R(C ₂₄ ,C ₂₇)	1.38	1.39	R(C ₂₄ ,C ₂₇)	1.38	1.39
R(C ₂₅ ,H ₂₉)	1.08	1.08	R(C ₂₄ ,H ₂₈)	1.07	1.08	R(C ₂₄ ,H ₂₈)	1.08	1.08
R(C ₂₆ ,C ₃₀)	1.38	1.39	R(C ₂₅ ,C ₂₉)	1.39	1.39	R(C ₂₅ ,C ₂₉)	1.39	1.39
R(C ₂₆ ,H ₃₁)	1.08	1.08	R(C ₂₅ ,H ₃₀)	1.08	1.08	R(C ₂₅ ,H ₃₀)	1.08	1.08
R(C ₂₈ ,C ₃₀)	1.39	1.39	R(C ₂₇ ,C ₂₉)	1.39	1.39	R(C ₂₇ ,C ₂₉)	1.39	1.39
R(C ₂₈ ,H ₃₂)	1.08	1.08	R(C ₂₇ ,H ₃₁)	1.08	1.08	R(C ₂₇ ,H ₃₁)	1.08	1.08
R(C ₃₀ ,H ₃₃)	1.08	1.08	R(C ₂₉ ,H ₃₂)	1.08	1.08	R(C ₂₉ ,H ₃₂)	1.08	1.08

Liaisons	L0		LK(1)			LK(2)		
	RHF	B3LYP	Liaisons	RHF	B3LYP	Liaisons	RHF	B3LYP
R(C ₃₄ ,C ₃₅)	1.34	1.37	R(C ₃₃ ,C ₃₄)	1.35	1.37	R(C ₃₃ ,C ₃₄)	1.07	1.09
R(C ₃₄ ,H ₄₂)	1.07	1.09	R(C ₃₃ ,H ₄₁)	1.07	1.08	R(C ₃₃ ,C ₃₅)	1.35	1.37
R(C ₃₅ ,C ₃₆)	1.48	1.48	R(C ₃₄ ,C ₃₅)	1.47	1.47	R(C ₃₅ ,C ₃₆)	1.48	1.48
R(C ₃₅ ,C ₃₇)	1.44	1.43	R(C ₃₄ ,C ₃₆)	1.44	1.42	R(C ₃₅ ,C ₄₀)	1.44	1.43
R(C ₃₆ ,O ₃₈)	1.18	1.21	R(C ₃₅ ,O ₃₇)	1.19	1.21	R(C ₃₆ ,O ₃₇)	1.18	1.21
R(C ₃₆ ,O ₃₉)	1.33	1.36	R(C ₃₅ ,O ₃₈)	1.34	1.38	R(C ₃₆ ,O ₃₈)	1.33	1.36
R(C ₃₇ ,N ₄₁)	1.13	1.16	R(C ₃₆ ,N ₄₀)	1.13	1.16	R(C ₄₀ ,N ₄₁)	1.13	1.16
R(O ₃₉ ,H ₄₀)	0.95	0.97	R(O ₃₈ ,H ₃₉)	0.95	0.97	R(O ₃₈ ,H ₃₉)	0.95	0.97

Tableau 3-16 : Angles de liaison obtenus en utilisant la base 6-311G(d,p)

	L0		LK(1)		LK(2)	
	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP	RHF	B3LYP
Angles de liaison						
A1	119.55	119.55	119.29	119.30	119.48	119.39
A2	119.53	119.50	119.12	119.04	119.34	119.22
A3	119.54	119.53	119.18	119.24	113.16	113.80
A4	119.51	119.46	118.94	118.95	118.80	119.15
A5	118.03	117.97	118.73	118.81	117.59	117.61
A6	117.03	116.89	121.37	121.14	116.70	116.65
A7	132.72	132.15	134.60	134.84	133.02	132.41
A8	124.37	124.30	121.26	120.98	121.35	121.34
A9	117.72	117.89	118.83	118.94	117.24	117.49
A10	121.10	121.07	120.44	120.47	121.15	120.45
A11	121.18	121.03	120.62	120.59	121.61	122.07

3.3.1.3. Analyse de fréquence vibrationnelle

Un calcul de fréquence a été effectué pour ces molécules et chacune d'entre elles possède 120 modes de vibration. Tous ces modes sont actifs dans les spectres infrarouges et Raman. Les spectres Raman et IR des molécules étudiées sont présentés sur les *figures 3-7, 3-8 et 3-9*. Ces spectres sont obtenus en utilisant les méthodes HF et DFT avec la base 6-311G (d, p).

Aucune fréquence imaginaire n'a été observée sur ces spectres vibrationnels. Ceci montre que toutes ces molécules sont stables. A partir des spectres infrarouges et Raman, on observe que pour une base donnée, les fréquences obtenues avec la méthode DFT sont inférieures à celles obtenues avec la HF.

Une sélection de quelques modes vibrationnels des molécules dopées a été étudiée et comparée à celle de L0 et est présentée dans le *tableau 3.17*. On constate que les fréquences de vibration de la molécule LK(2) sont plus proches de celles de la molécule initiale. Par exemple, l'étirement de la liaison O-H, de l'acide carboxylique qui est de 3779,16 cm⁻¹ dans L0, se fait à 3781,15 cm⁻¹ dans le LK (2) et à 3776,15 cm⁻¹ dans le LK (1). L'étirement de la liaison C-O qui intervient à la fréquence 1069.42 cm⁻¹ dans L0, est fait à la fréquence 1065.52 cm⁻¹ dans le LK (2) et à 1041.44 Cm⁻¹ dans le LK (1). La fréquence de déformation de l'angle C-O-H dans le plan est la même pour L0 et LK (2) (1381 cm⁻¹) mais différente pour LK (1) (1366.13 cm⁻¹). Dans certaines études expérimentales, la région d'étirement des liaisons C-H des cycles aromatiques est de 3000-3200 cm⁻¹ [148,131]. Pour nos molécules, ce mouvement a lieu dans l'intervalle 3069,15-3225,15 cm⁻¹. Les spectres infrarouges et Raman des molécules semblent être similaires, ce qui signifie qu'on retrouve les mêmes groupes fonctionnels dans les différentes molécules, la légère différence étant due à la présence de l'atome de potassium.

Tableau 3-17: Fréquences vibrationnelles et mouvements associés obtenus avec la DFT/6-311G (d,p).

L0	Fréquences vibrationnelles		Mouvements Vibratoires
	LK(1)	LK(2)	
3779.16	3776.15	3781.15	O-H stretching
3165,50-3225.15	3103.43-3202.85	3069.15-3222.77	C-H stretching
2327.39	2321.90	2323.50	C≡N stretching
1799.62	1791.24	1793.21	C=O stretching
1613.00	1572.13	1606.93	C=C stretching
1361.71	1357.68	1365.13	rocking C-H
1190.53	1154.90	1221.18	scissoring C-H
1069.42	1041.44	1065.52	C-O stretching
1282.36-1318.02	1275.83-1296.11	1221.78-1275.40	C-N stretching
1016.62	1024.82	1016.19	C=C=C bending

1380.53	1366.13	1380.70	C-O-H bending
	197.53	194.87	C-K stretching
	19.76	20.43	C-K out of plane deformation

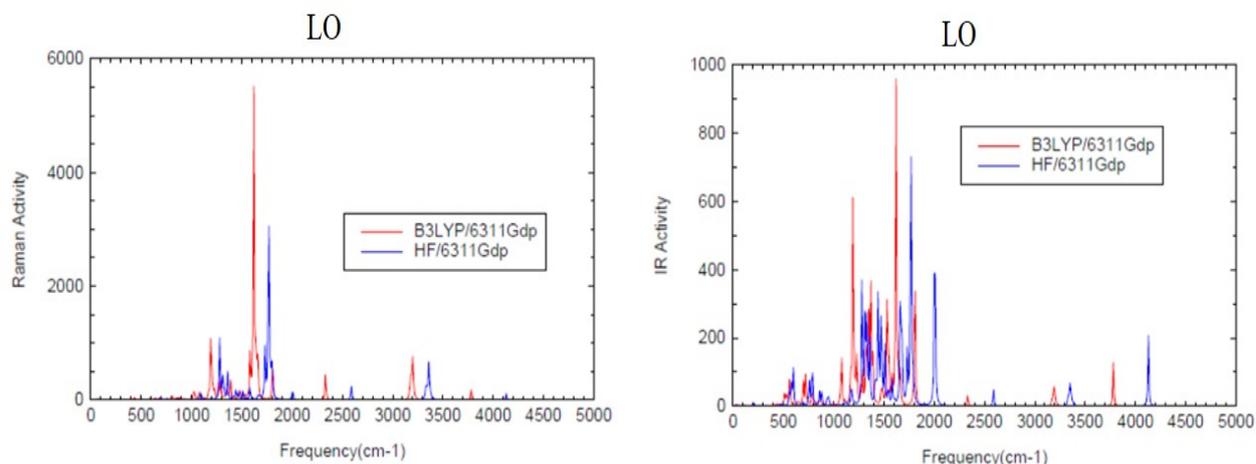


Figure 3-7 : Spectres infrarouge et Raman de L0 obtenus avec la 6-311Gdp

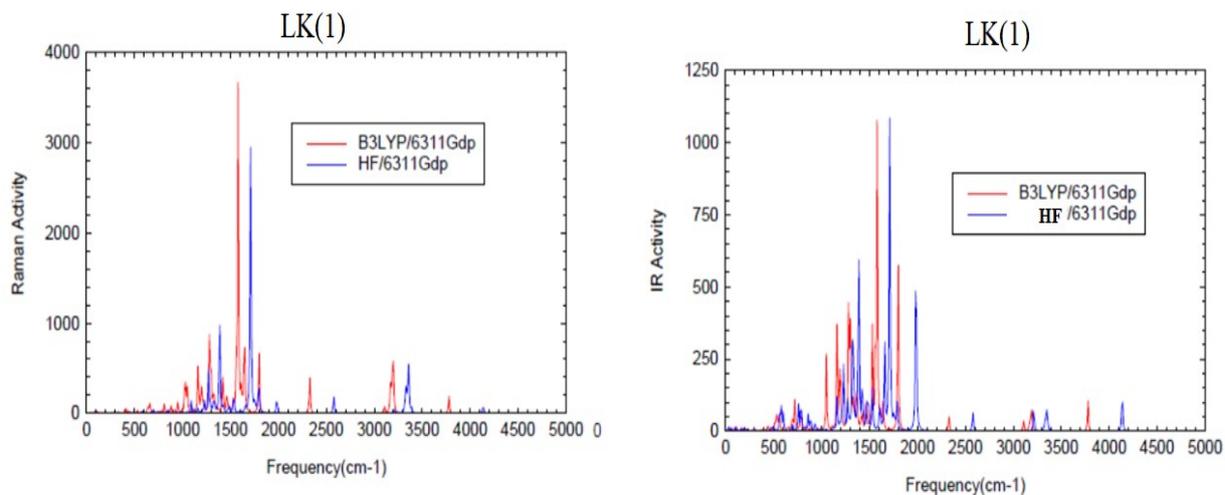


Figure 3-8: spectres infrarouge et Raman de LK(1) obtenus avec la 6-311Gdp

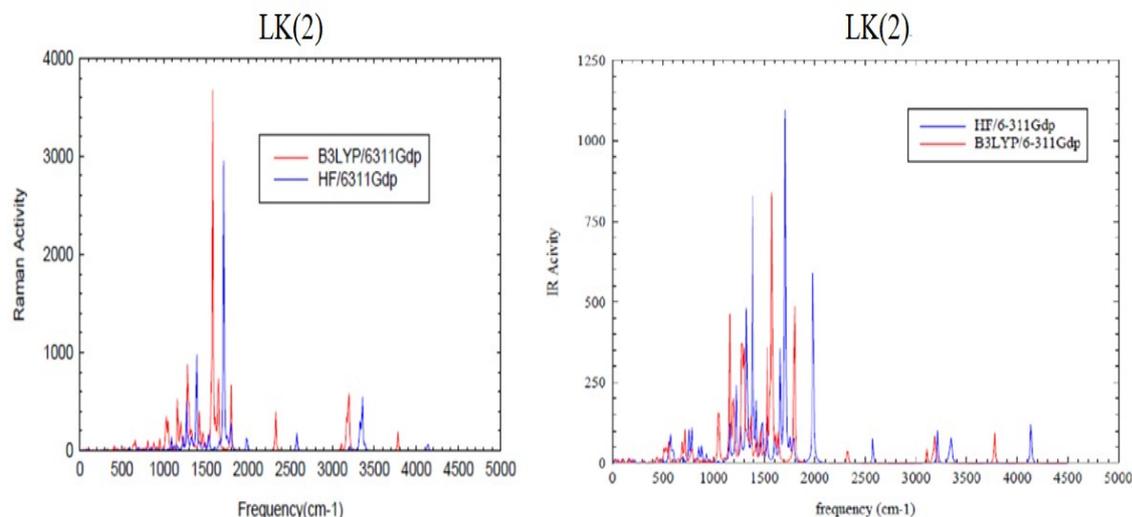


Figure 3-9 : Spectres infrarouge et Raman LK(2) obtenus avec la 6-311Gdp

3.3.2. Energies, orbitales moléculaires et paramètres de réactivité chimique

Les résultats obtenus par les méthodes HF et DFT avec les ensembles de base 6-31G(d,p) et 6-311G (d, p) sont donnés dans le *tableau 3-18*. La plus petite valeur du gap pour chaque molécule est obtenue avec la B3LYP/6-31G(d,p). Ces valeurs du gap sont plus faibles dans les molécules dopées, soit 2,842 eV pour LK (1) et 2,758 eV pour LK (2). L'énergie des photons dans le domaine visible est comprise dans la région 1,6 - 3,1 eV. Cependant, pour qu'un photon soit absorbé, son énergie doit être au moins égale à la bande interdite du colorant. Cela signifie que les nouvelles molécules (surtout la molécule LK (2)) ont un spectre d'absorption visible plus large que L0. De plus, ces valeurs de gap sont inférieures à celles obtenues après dopage de la molécule avec le TiO₂ dans les paragraphes précédents. La molécule LK (2) donne le plus petit gap, la plus petite dureté et donc la plus grande mollesse. Cela montre sa facilité à libérer des électrons.

Tableau 3-18: Energie HOMO-LUMO et paramètres de réactivité chimique obtenus en utilisant la HF et la DFT avec les bases 6-31G (d, p) et 6-311G (d, p).

		RHF/6- 31G(d,p)	RHF/6- 311G(d,p)	B3LYP/6- 31G(d,p)	B3LYP/6- 311G(d,p)
L0	Energie HOMO (eV)	-7.608	-7.763	-5.475	-5.722
	Energie LUMO (eV)	1.379	1.229	-2.281	-2.496
	Gap (eV)	8.907	8.992	3.194	3.226
	Potentiel chimique μ	-3.115	-3.267	-3.878	-4.109

	RHF/6- 31G(d,p)	RHF/6- 311G(d,p)	B3LYP/6- 31G(d,p)	B3LYP/6- 311G(d,p)
Dureté absolue (η)	4.494	4.496	1.597	1.613
mollesse (S)	0.223	0.222	0.626	0.620
Electronégativité χ	3.115	3.267	3.878	4.109
Indice d'électrophile (ω)	1.080	1.187	4.708	5.234
LK(1) Energie HOMO (eV)	-6.725	-6.901	-4.681	-4.915
Energie LUMO (eV)	-0.553	-0.523	-1.839	-1.841
Gap (eV)	6.172	6.378	2.842	3.074
Potentiel chimique μ	-3.639	-3.712	-3.260	-3.378
Dureté absolue (η)	3.086	3.189	1.421	1.537
mollesse (S)	0.324	0.314	0.704	0.651
Electronégativité χ	3.639	3.712	3.260	3.378
Indice d'électrophile (ω)	2.146	2.160	3.739	3.712
LK(2) Energie HOMO (eV)	-6.760	-6.963	-4.655	-4.850
Energie LUMO (eV)	-0.536	-0.519	-1.897	-2.000
Gap (eV)	6.224	6.444	2.758	2.850
Potentiel chimique μ	-3.648	-3.741	-3.276	-3.425
Dureté absolue (η)	3.112	3.222	1.379	1.425
mollesse (S)	0.321	0.310	0.725	0.701
Electronégativité χ	3.648	3.741	3.276	3.425
Indice d'électrophile (ω)	2.138	2.172	3.891	4.116

Les figures 3-10, 3-11 et 3-12 donnent les dispositions des orbitales frontières HOMO et LUMO des différentes molécules obtenues par les méthodes HF et DFT avec les ensembles de base 6-31G (d, p) et 6-311G (d, p). On peut observer que sur L0 et LK(1), la densité électronique de la HOMO est fortement délocalisée sur toute la molécule alors que LUMO, n'a aucune contribution des groupes amino-phényles et la densité électronique a été déplacée vers le groupe d'ancrage de la molécule. Ceci semble donc très favorable à une bonne injection de charge du colorant à l'état excité vers le semi-conducteur auquel il est attaché. Une légère différence est observée dans la HOMO de LK(2) où la contribution des groupes

aminophényles est faible en raison de la présence du potassium. Les énergies HOMO et LUMO de LK (1) sont respectivement -4,681 eV et -1,839 eV tandis que celles de LK (2) sont respectivement -4,655 eV et -1,897 eV. Pour une bonne injection de l'électron dans le semi-conducteur, les LUMO et HOMO du colorant doivent être plus élevés que ceux du semi-conducteur. Par exemple, la bande de valence du TiO₂-Anatase est de -7,6 eV et sa bande de conduction est d'environ -4,4 eV [86]. Ceci nous permet de dire que nos nouvelles molécules peuvent plus facilement injecter l'électron dans la bande de conduction du TiO₂.

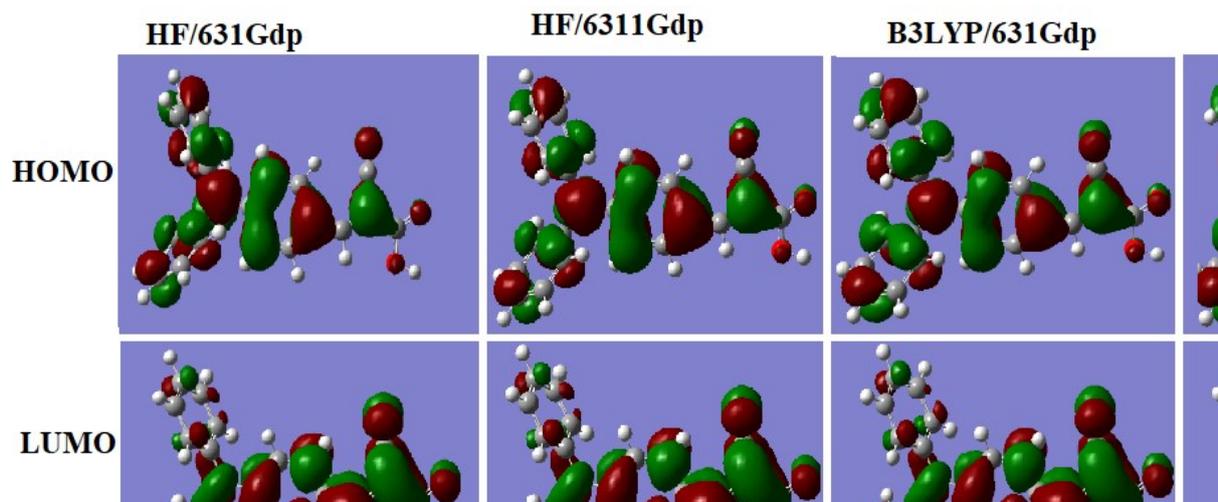


Figure 3-10: Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de L0

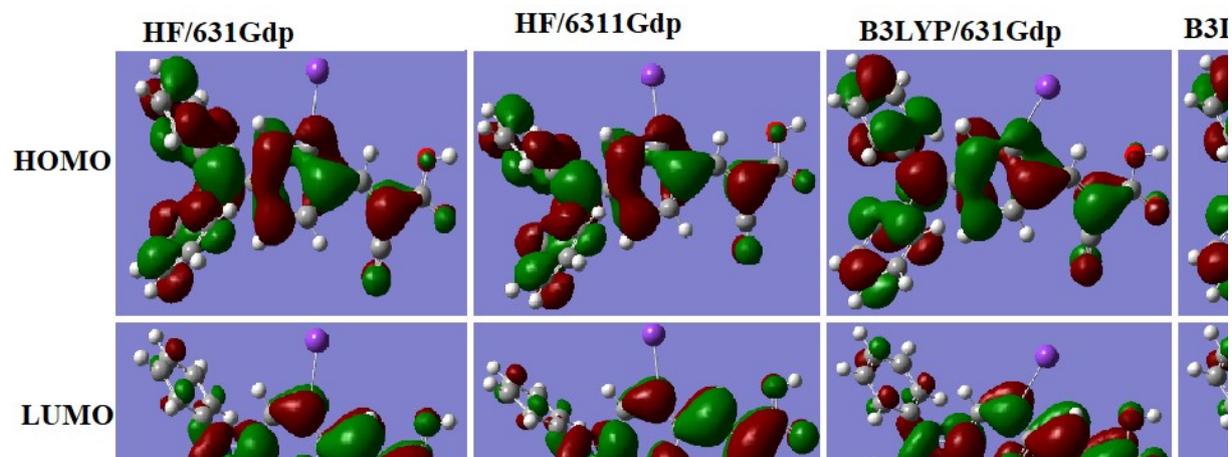


Figure 3-11 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de LK(1)

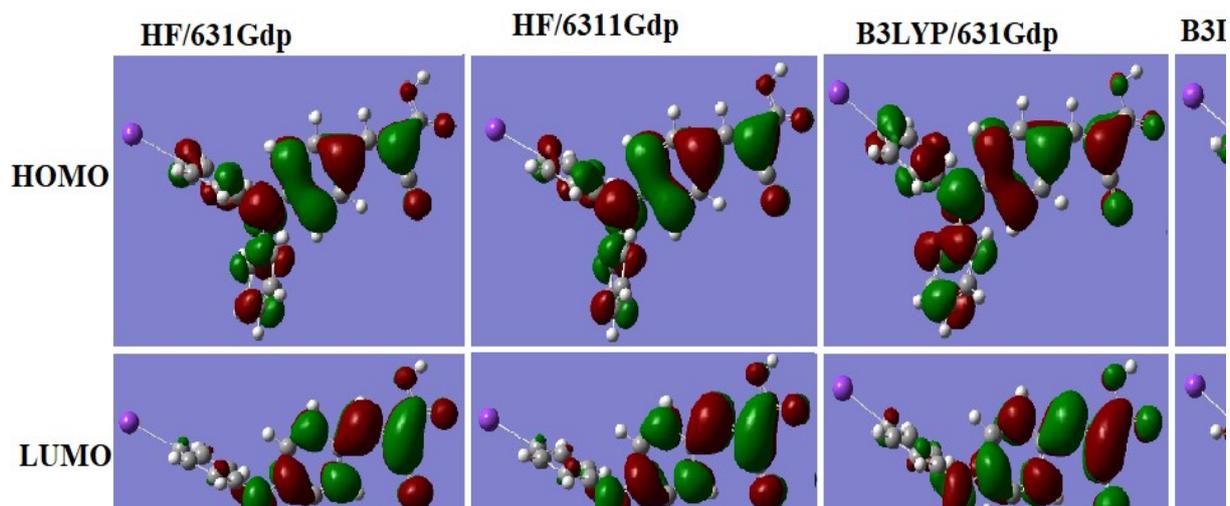


Figure 3-12: Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de LK(2)

3.3.3. Propriétés d'optique non linéaire

Les propriétés optiques non linéaires de ces trois molécules sont présentées dans le *tableau 3-19*. Les valeurs du moment dipolaire et de l'hyper-polarisabilité pour LK(1) sont respectivement de $4,714 \times 10^{-29} \text{Cm}$ et $5617,290 \times 10^{-52} \text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$ tandis que celles de LK(2) sont respectivement $6,641 \times 10^{-29} \text{Cm}$ et $5743,281 \times 10^{-52} \text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$. Ces valeurs sont supérieures à celles L0. La même observation est faite quelle que soit la méthode et la base.

La réfractivité molaire A est une mesure de la polarisabilité totale d'une mole d'une substance. Elle dépend de la température, de l'indice de réfraction et de la pression [150]. Dans nos résultats, elle augmente avec le dopage et lorsqu'on passe de la HF à la DFT. Si nous prenons le cas de B3LYP/6-31G(d,p), la réfractivité molaire passe de $1,247 \times 10^{-14}$ pour L0 à $1,555 \times 10^{-14}$ pour LK(2). Les valeurs élevées de la polarisabilité moyenne, du moment dipolaire, de la première hyper-polarisabilité et de la réfractivité molaire de ces deux molécules en particulier LK(2), montrent qu'elles possèdent de bonnes propriétés d'optiques non linéaires par rapport à L0.

Tableau 3-19: Polarisation moyenne ($\alpha_0 \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$), anisotropie ($\Delta\alpha \times 10^{-41} \text{C}^2 \text{m}^2 \text{J}^{-1}$), moment dipolaire ($\mu_{\text{tot}} \times 10^{-29} \text{C.m}$) et Hyper-polarisabilité ($\beta_0 \times 10^{-52} \text{C}^3 \text{m}^2 \text{J}^{-2}$) de l'acide 2-cyano-3-[4 (diphénylamino) phényl]acrylique obtenus avec RHF, B3LYP et WB97XD en utilisant la base 6-31+G(d,p).

Mol.	Prop.	RHF/6- 31G(d,p)	RHF/6- 311G(d,p)	B3LYP/6- 31G(d,p)	B3LYP/6- 311G(d,p)
L0	α_0	410.975	429.155	494.585	512.719
	$\Delta\alpha$	289.073	286.826	473.149	464.726
	μ_{tot}	2.802	2.787	2.782	2.812
	β_0	1217.663	1159.323	3388.453	3208.426
	A	1.036	1.082	1.247	1.293
LK(1)	α_0	442.968	459.642	565.849	572.919
	$\Delta\alpha$	287.749	287.270	465.929	461.635
	μ_{tot}	5.813	5.732	4.714	4.772
	β_0	1278.175	1100.662	5617.290	4628.185
	A	1.117	1.159	1.427	1.445
LK(2)	α_0	462.766	476.393	616.814	612.836
	$\Delta\alpha$	346.065	335.064	617.204	579.507
	μ_{tot}	7.182	7.119	6.641	6.727
	β_0	1456.856	1278.216	5743.281	4521.253
	A	1.167	1.201	1.555	1.545

3.3.4. Propriétés optoélectroniques

La polarisabilité moyenne et le moment dipolaire ont été utilisés pour déterminer les propriétés optoélectroniques contenues dans le *tableau 3-20*. La susceptibilité électrique, la constante diélectrique et l'indice de réfraction étant linéairement liés, l'augmentation de l'un entraîne l'augmentation des autres. L'indice de réfraction obtenu pour LK(2) est supérieur à celui obtenu pour L0. La susceptibilité électrique et la constante diélectrique sont également plus élevées dans le LK (2) mais plus faibles dans le LK (1). Cependant, toutes ces valeurs de l'indice de réfraction sont supérieures à 1.5 Les valeurs élevées de l'indice de réfraction, de la susceptibilité électrique et de la constante diélectrique font de la molécule LK(2) un bon candidat pour une future application dans le domaine de l'optique linéaire et non linéaire.

Tableau 3-20 : Champ moyen $E(V m^{-1})$, densité de polarisation $P(Cm^{-2})$, susceptibilité électrique χ , constante diélectrique ϵ_r , vecteur déplacement $D(C^2 m^2 J^{-2})$ et indice de réfraction η .

Molécule	Propriétés	$E_{ch} \times 10^1$ 0	P	χ	ϵ_r	η	D
	Méthode						
L0	RHF/6-31G(d,p)	0.682	0.167	2.766	3.766	1.941	0.227
	RHF/6-311G(d,p)	0.649	0.168	2.924	3.924	1.981	0.225
	B3LYP/6-31G(d,p)	0.563	0.158	3.170	4.170	2.042	0.206
	B3LYP/6-311G(d,p)	0.548	0.158	3.256	4.256	2.063	0.207
LK(1)	RHF/6-31G(d,p)	1.312	0.306	2.634	3.634	1.906	0.422
	RHF/6-311G(d,p)	1.247	0.261	2.364	3.364	1.834	0.371
	B3LYP/6-31G(d,p)	0.833	0.200	2.712	3.712	1.927	0.274
	B3LYP/6-311G(d,p)	0.829	0.202	2.752	3.752	1.937	0.275
LK(2)	RHF/6-31G(d,p)	1.551	0.466	3.393	4.393	2.096	0.603
	RHF/6-311G(d,p)	1.494	0.380	2.873	3.873	1.968	0.512
	B3LYP/6-31G(d,p)	1.077	0.344	3.607	4.607	2.146	0.439
	B3LYP/6-311G(d,p)	1.098	0.335	3.446	4.446	2.109	0.132

3.3.5. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés calculées pour ces trois molécules avec les méthodes HF et DFT sont présentées dans le *tableau 3-21*. On constate que hormis l'énergie vibrationnelle du point zéro qui a diminué, les valeurs de tous les autres paramètres calculés ont augmenté quelle que soit la méthode par rapport à notre molécule initiale. Cependant, les résultats obtenus pour les deux molécules dopées sont très proches. Ceci nous permet de dire que le dopage au potassium a un effet remarquable sur les propriétés thermochimiques, mais que la variation de la position du potassium affecte légèrement ces propriétés. Lorsque nous examinons les valeurs d'entropie des molécules LK(1) et LK(2), nous pouvons constater qu'elles sont très grandes par rapport à celles de L0. Cela signifie qu'il y a plus de désordre dans ces molécules, et qu'il est plus facile de libérer les électrons.

Tableau 3-21: Energie vibratoire du point zéro (ZPVE) et énergie thermique (E_{th}) en Kcal/mol. Capacité calorifique (Cv) et entropie (S) en Cal/Mol. Kelvin.

L0				
Méthode	ZPVE	E _{Th}	C _V	S
RHF/6-31G(d,p)	219.408	232.174	77.534	157.335
RHF/6-311G(d,p)	218.131	230.925	77.833	157.507
B3LYP/6-31G(d,p)	204.619	218.192	83.887	160.687
B3LYP/6-311G(d,p)	203.826	217.392	83.883	160.747
LK(1)				
Méthode	ZPVE	E _{Th}	C _V	S
RHF/6-31G(d,p)	210.612	224.813	82.913	173.763
RHF/6-311G(d,p)	209.424	223.643	83.194	173.334
B3LYP/6-31G(d,p)	196.400	211.390	89.246	175.379
B3LYP/6-311G(d,p)	195.578	210.571	89.287	175.633
LK(2)				
Méthode	ZPVE	E _{Th}	C _V	S
RHF/6-31G(d,p)	210.768	224.932	82.839	172.021
RHF/6-311G(d,p)	209.553	223.753	83.130	172.504
B3LYP/6-31G(d,p)	196.548	211.511	89.083	175.298
B3LYP/6-311G(d,p)	195.718	210.696	89.115	175.989

Dans ce chapitre, Il était question de présenter les résultats des propriétés optoélectroniques, structurales et thermodynamiques de l'acide 2-cyano-3-[4-(diphenylamino)phenyl]prop-2-enoïque d'une part et des molécules dérivées de cet acide par dopage du groupe d'ancrage et du groupe donneur dopé. Nous avons utilisé pour cette étude, les méthodes ab initio HF et DFT avec de nombreuses bases. Il ressort de cette étude que le dopage avec le dioxyde de titane ou avec l'atome de potassium améliore considérablement les propriétés étudiées. Ainsi, de l'analyse de la valeur du gap, des orbitales HOMO-LUMO et des propriétés thermodynamiques de ces molécules, il ressort que la molécule L0 présente de bonnes propriétés lui permettant d'être utilisée dans les cellules solaires à colorant. Ses propriétés d'optiques non linéaires et optoélectroniques font de cette molécule, un bon candidat pour des applications dans le domaine de l'optique linéaire et non linéaire et dans le photonique. Toutefois, grâce au dopage moléculaire, de nouvelles molécules se présentent comme de potentiels substitués de l'acide 2-cyano-3-[4-(diphenylamino)phenyl]prop-2-enoïque dans les DSSC et dans ses autres domaines d'application.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le principal objectif de ce travail de thèse était de modéliser et de caractériser des colorants novateurs à travers l'étude de la structure électronique, des propriétés optiques et thermodynamiques de la molécule acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]prop-2-énoïque pour une utilisation dans les cellules solaires à colorant.

Dans le premier chapitre nous avons présenté les bases de conversion de l'énergie photovoltaïque. Par ailleurs, nous avons fait une revue de la technologie et du marché du photovoltaïque dans laquelle nous avons parlé des trois générations de cellules photovoltaïques actuellement développées et des rendements de conversion maximales dans chaque génération. Nous avons ensuite fait une description de la cellule solaire à colorant après avoir parlé de son principe de fonctionnement. Ce qui nous a permis de montrer l'importance du colorant et sa place dans la cellule. Une revue de la littérature a par ailleurs été faite sur les types de colorant en général et sur notre molécule en particulier. Nous avons listé les molécules ayant permis d'obtenir les rendements de conversions maximales pour chaque type et la méthode de caractérisation théorique. Pour terminer, nous avons fait un résumé sur le dopage et nous avons cité quelques applications du colorant.

Dans le second chapitre, nous avons présenté et décrit les deux grandes méthodes de modélisation basées sur la mécanique quantique à savoir les méthodes dites *ab initio* (Hartree-Fock) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons ensuite présenté la méthodologie de détermination des propriétés électroniques (orbitales moléculaires et gap d'énergie HOMO-LUMO, des descripteurs moléculaires quantiques de réactivité (affinité électronique, potentiel d'ionisation, électronégativité, potentiel chimique, dureté, mollesse et indice d'électrophilicité), des propriétés optiques, des fréquences vibrationnelles des spectres infrarouges et Raman, des propriétés non-linéaires (polarisabilité, moment dipolaire et hyperpolarisabilité), des propriétés thermodynamiques. Nous avons terminé ce chapitre en présentant le code de simulation numérique Gaussian 09W ainsi que le logiciel de modélisation et visualisation GaussView 5.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté et analysé les résultats des simulations des structures moléculaires modélisées. Ce chapitre a été subdivisé en trois grandes parties. Premièrement, nous avons fait une étude *ab-initio* et DFT des propriétés optoélectroniques et thermodynamiques de l'acide 2-cyano-3-[4-(diphénylamino)phényl]- Prop-2-énoïque.

L'analyse des paramètres géométriques montre que les résultats obtenus avec la DFT/B3LYP se rapprochent le plus de ceux obtenus dans la littérature. Quelle que soit la méthode, aucune fréquence imaginaire n'a été observée dans les spectres vibrationnels, ceci confirme que le colorant modélisé est stable. L'analyse des fréquences vibratoires confirme les différentes fonctions chimiques présentes dans la molécule. La valeur du gap obtenue avec la B3LYP à partir des énergies HOMO et LUMO montre que notre molécule est un semi-conducteur. La position des niveaux d'énergie HOMO et LUMO par rapport à la bande de conduction de l'oxyde métallique et au potentiel d'oxydoréduction de l'électrolyte justifie l'utilisation de cette molécule par des chercheurs dans des DSSC. Les résultats obtenus pour les propriétés optiques et non linéaires valident aussi le choix des chercheurs d'utiliser la molécule dans des dispositifs d'optique linéaire et d'optique non linéaire. Deuxièmement, nous avons fait une étude DFT de l'influence du dopage du groupe d'ancrage sur la structure électronique, les propriétés optiques et thermodynamiques de notre molécule. L'analyse des paramètres géométriques montrent que le dopage du groupe d'ancrage/accepteur n'affecte pas énormément les longueurs des liaisons dans le groupement donneur triphénylamine. On peut toutefois noter que, les longueurs de liaison du groupe donneur de TiO₂1 sont plus proches de celles de L0 tandis que les angles de liaison de TiO₂2 sont plus proches de ceux de L0. Les valeurs du gap obtenues pour TiO₂1 (2.98 eV) et TiO₂2 (2.90 eV) sont plus petites que celles de L0 (3.14) ce qui fait de ces molécules de meilleurs semi-conducteurs. Ces gaps plus faibles montrent que ces molécules peuvent être excitées par de petites énergies et auront pour cela une bande d'absorption plus grande dans le visible, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'efficacité de conversion en cas d'utilisation dans une DSSC. TiO₂2 présente le gap le plus petit et les meilleurs paramètres de réactivité chimique, ce qui fait de lui un meilleur substituant pour L0 dans les cellules solaires à colorant. De même que pour les paramètres précédents, les deux molécules dopées au dioxyde de titane présentent les meilleures propriétés optoélectroniques et optiques non linéaires (à l'exception du moment dipolaire) que la molécule initiale. Ces paramètres sont encore meilleurs pour TiO₂2. Le tableau des propriétés thermodynamiques, montre que l'entropie est supérieure dans les deux molécules dopées au TiO₂, ce qui témoigne d'un désordre plus élevé et donc d'une facilité à libérer les électrons. La capacité calorifique élevée de ces deux molécules fait savoir qu'il faut plus d'énergie pour faire varier la température de ces colorants. Pour terminer ce chapitre, nous avons effectué le dopage par substitution par un atome de potassium sur le groupement donneur triphénylamine. L'analyse vibrationnelle effectuée en phase gazeuse, nous a permis de confirmer la stabilité de nos molécules car, aucune fréquence négative n'a été observée. Cette

analyse vibrationnelle confirme les groupes fonctionnels présents dans les différentes molécules. Les énergies minimales plus faibles dans LK(1) et LK(2) montrent que ces deux molécules obtenues après dopage sont plus stables que L0. Les gaps obtenus pour les molécules dopées sont plus petits que pour L0. Mieux encore, les valeurs obtenues pour LK(2) sont plus petites que celles obtenues pour TiO₂ dans la deuxième partie des résultats. Les énergies LUMO des deux molécules dopées sont au-dessus de la bande de conduction du dioxyde de titane, tandis que les énergies HOMO de ces deux molécules sont en dessous du potentiel d'oxydoréduction de l'électrolyte I⁻/I₃⁻. Ce qui fait d'eux de bons candidats pour les cellules solaires à colorant. De l'analyse des paramètres de réactivité chimique, il en ressort que LK (2) est la molécule la plus molle, ce qui est en accord avec son gap plus petit. Concernant les paramètres optoélectroniques, LK(2) présente une susceptibilité électrique, une constante diélectrique et un indice de réfraction plus grands que pour L0. Les valeurs de la polarisabilité moyenne, du moment dipolaire, de l'hyper-polarisabilité, de la capacité calorifique et de l'enthalpie sont plus élevées dans les molécules dopées, particulièrement dans LK(2).

Les résultats obtenus montrent que l'acide 2-cyano-3- [4- (diphénylamino) phényl]prop-2-énoïque est une molécule pouvant être utilisée aussi bien dans les cellules solaires à colorant que dans d'autres domaines tels que le photonique, l'optique linéaire et non linéaire. Par ailleurs, du dopage chimique réalisé sur les différentes parties de la molécule, trois potentiels colorants à savoir LK(1), LK(2) et TiO₂ s'avèrent être de bons potentiels substitués de notre molécule initiale dans ses différents domaines d'application. Toutefois, nous envisageons de poursuivre ces travaux sur les points suivants :

- Faire une caractérisation théorique de ces nouvelles molécules en déterminant les propriétés photovoltaïques (l'efficacité de la collecte de lumière, le courant de circuit ouvert, la force d'injection des électrons...);
- Effectuer la fonctionnalisation des nano feuilles de Nitrure de carbone graphitiques (g-C₃N₄NSs) par l'acide 2-cyano-3-[4 (diphénylamino) phényl] prop-2-énoïque pour son utilisation dans les DSSC.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G.P. Beretta, "World energy consumption and resources: an outlook for the rest of the century," *International journal of environmental technology and management*, vol. 7, no 1-2, p. 99-112, 2007
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel, "A low-cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [3] M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 4, pp. 145-153, 2003.
- [4] 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, "Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency," *Science*, vol. 334, no. 6056, pp. 629-634, 2011.
- [5] S. Ramkumar, S. Manoharan, S. Anandan, "Synthesis of D-(π -A)₂ organic chromophores for dye-sensitized solar cells," *Dyes and Pigments*, vol. 94, pp. 503-511, 2012.
- [6] S. Ramkumar, S. Anandan, "Synthesis of bianchored metal free organic dyes for dye sensitized solar cells," *Dyes and Pigments*, vol. 97, pp. 397-404, 2013.
- [7] D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, "A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells," *Chem. Commun.*, pp. 2245-2247, 2006.
- [8] T. Marinado, D. P. Hagberg, M. Hedlund, T. Edvinsson, E. M. J. Johansson, G. Boschloo, H. Rensmo, T. Brinck, L. Sun, A. Hagfeldt, "Rhodanine dyes for dye-sensitized solar cells: spectroscopy, energy levels and photovoltaic performance," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, pp.133-141, 2009.
- [9] M. Liang, W. Xu, F. Cai, P. Chen, B. Peng, J. Chen, Z. Li, "New Triphenylamine-Based Organic Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, pp. 4465-4472, 2007.
- [10] W. Xu, B. Peng, J. Chen, M. Liang, F. Cai, "New Triphenylamine-Based Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 874-880, 2008.
- [11] S. Shafiee, E. Topal, "When will fossil fuel reserves be diminished?," *Energy policy*, vol. 37, no 1, pp. 181-189, 2009.
- [12] <https://ourworldindata.org/grapher/modern-renewable-energy-consumption>
- [13] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 52)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 26, no 7, pp. 427-436, 2018.

- [14] E. Bequerel, “ Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumière solaire, au moyen des courants électriques, ” CR Acad. Sci, vol. 9, no 145, 1839.
- [15] A. Einstein, “Übereinen die Erzeugung und Verwandlung des LichtesbetreffendenheuristischenGesichtspunkt,”*Annalen der physik*, vol. 322, no. 6, p. 132-148, 1905.
- [16] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, “A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power,” *Journal of Applied Physics*, vol. 25, no 5, pp. 676-677, 1954.
- [17] <https://actu.epfl.ch/news/des-panneaux-solaires-qui-font-aussi-office-d-ante/>
- [18] R. M. Swanson, “A vision for crystalline silicon photovoltaics,” *Progress in photovoltaics: Research and Applications*, vol. 14, no 5, pp. 443-453, 2006.
- [19]<https://www2.pvlighthouse.com.au/calculators/solar%20spectrum%20calculator/solar%20spectrum%20calculator.aspx>
- [20] C. Riordan, R. Hulstron, “What is an air mass 1.5 spectrum?(Solar cell performance calculations),” In *:IEEE Conference on Photovoltaic Specialists*. IEEE, p. 1085-1088, 1990.
- [21] R. Demadrille, N. Delbosc, Y. Kervella, M. Firon, R. De Bettignies, M. Billon, P. Rannou, A. Pron, “Conjugated alternating copolymer of dialkylquaterthiophene and fluorenone: synthesis, characterisation and photovoltaic properties,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 17, no 44, p. 4661-4669, 2007.
- [22] NREL. Best research-cell efficiencies, 2021.
- [23] <http://www.solar-kit.com/Panneau-solaire-polycristallin-ou-monocristallin>
- [24] <https://www.futura-sciences.com/planete/dossiers/developpement-durable-cellules-photovoltaiques-coeur-panneaux-solaires-1688/page/9/>
- [25] N. S. Lewis, “Toward cost-effective solar energy use,” *science*, vol. 315, no 5813, p. 798-801, 2007.
- [26] A. Mishra, P. Bäuerle, “Small molecule organic semiconductors on the move: promises for future solar energy technology,” *AngewandteChemie International Edition* Vol. 51, no 9, pp. 2020-2067, 2012.
- [27] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, “Polymersolarcells,” *Nature Photon*, vol. 6, p. 153,2012.
- [28] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, “2.5% efficient organic plastic solar cells,”*Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 841, 2001.
- [29] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H. L. Yip, T. K. Lau, et al “Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core,” *Joule*, vol. 3, no 4, p. 1140-1151, 2019.

- [30] H. S. Jung, J-K. Lee, "Dye sensitized solar cells for economically viable photovoltaic systems," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, 1682, 2013.
- [31] <https://www.slideshare.net/swissnexSF/the-science-behind-dyesensitized-solar-cells>
- [32] Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, "Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%," *Japanese journal of applied physics*, vol. 45, no 7L, p. L638, 2006.
- [33] M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, M. Grätzel, "Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no 48, p. 16835-16847, 2005.
- [34] H. Tributsch, M. Calvin, "Electrochemistry of excited molecules: photo-electrochemical reactions of chlorophylls," *Photochemistry and Photobiology*, vol. 14, no 2, p. 95-112, 1971.
- [35] D.J. Kwak, B.H. Moon, D.K. Lee, C.S. Park, Y.M. Sung, "Comparison of Transparent Conductive Indium Tin Oxide, Titanium-Doped Indium Oxide, and Fluorine-Doped Tin Oxide Films for Dye-Sensitized Solar Cell Application," *Journal of Electrical Engineering & Technology*, vol. 6, p. 684-687, 2011.
- [36] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, "Dye-sensitized solar cells: a brief overview," *Solar energy*, vol. 85, no 6, p. 1172-1178 2011.
- [37] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, "ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells," *Advanced Materials*, vol. 21, no 41, p. 4087-4108, 2009.
- [38] S. Chappel, A. Zaban, "Nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells: improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO₂ colloids," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 71, no 2, p. 141-152, 2002.
- [39] N. Metri, X. Sallenave, C. Plesse, L. Beouch, P. H. Aubert, F. Goubard, C. Chevrot, G. Sini, "Processable star-shaped molecules with triphenylamine core as hole-transporting materials: experimental and theoretical approach," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116 no 5, p. 3765-3772, 2012.
- [40] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, "Dye-sensitized solar cells," *Chem. Rev.* vol. 110, no 11, p. 6595-6663, 2010
- [41] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, "Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 177, no 1, p. 347-414, 1998.
- [42] Z. TEBBY, "Cellules solaires hybrides organiques-inorganiques sur support souple," Thèse de doctorat, Bordeaux 1, 2008.

- [43] T. Daeneke, T.-H. Kwon, A. B. Holmes, N. W. Duffy, U. Bach, L. Spiccia, "High-efficiency dye-sensitized solar cells with ferrocene-based electrolytes," *Nature Chem.*, vol. 3, no 3, p. 211-215, 2011.
- [44] H. N. Tsao, C. Yi, T. Moehl, J. H. Yum, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Cyclopentadithiophene Bridged Donor-Acceptor Dyes Achieve High Power Conversion Efficiencies in Dye-Sensitized Solar Cells Based on the tris-Cobalt Bipyridine Redox Couple," *ChemSusChem*, 2011, vol. 4, no 5, p. 591-594, 2011.
- [45] C. Teng, X. Yang, C. Yuan, C. Li, R. Chen, H. Tian, S. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, "Two novel carbazole dyes for dye-sensitized solar cells with open-circuit voltages up to 1 V based on Br⁻/Br₃⁻ electrolytes," *Org. Lett.*, vol. 11, no 23, p. 5542-5545, 2009.
- [46] K. Fredin, M. Gorlov, H. Pettersson, A. Hagfeldt, L. Kloo, G. Boschloo, "On the influence of anions in binary ionic liquid electrolytes for monolithic dye-sensitized solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no 35, p. 13261-13266, 2007.
- [47] W. Kubo, K. Murakoshi, T. Kitamura, Y. Wada, K. Hanabusa, H. Shirai, S. Yanagida, "Fabrication of quasi-solid-state dye-sensitized TiO₂ solar cells using low molecular weight gelators," *Chem. Lett.*, vol. 27, no 12, p. 1241-1242, 1998.
- [48] C. T. Hsiao, Y. Lu, S& T. Y. Tsai, "Pyrolytic Carbon from an Aromatic Precursor and Its Application as a Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells" *Chemistry-A European Journal*, vol. 17, no 4, pp. 1358-1364, 2011.
- [49] G. R. Li, F. Wang, Q. W. Jiang, X. P. Gao, P. W. Shen, Carbon nanotubes with titanium nitride as a low-cost counter-electrode material for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no 21, pp. 3653-3656 2010.
- [50] M. Grätzel, "Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells," *Acc. Chem. Res.* vol. 42, no 11, p. 1788-1798, 2009.
- [51] S. Ferrere, B. A. Gregg, "Large increases in photocurrents and solar conversion efficiencies by UV illumination of dye sensitized solar cells," *J. Phys. Chem. B* vol. 105, no 32, p. 7602-7605, 2001.
- [52] T. Ripolles-Sanchis, B.-C. Guo, H-P Wu, T.-Y. Pan, H.-W. Lee, S. R. Raga, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, C.-Y. Yeh, E. W.-G. Diau, "Design and characterization of alkoxy-wrapped push-pull porphyrins for dye-sensitized solar cells," *Chem. Commun.* vol. 48, no 36, p. 4368-4370, 2012.
- [53] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, M. Grätzel, "Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on atrithiocyanato-ruthenium complex," *Chem. Comm.* no 18, p. 1705-1706, 1997.

- [54] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shlover, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, "Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells," *J. Am. Chem. Soc.* vol. 123, no 8, p. 1613-1624, 2001.
- [55] Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, P. Wang, "Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(hexylthio) thiophene conjugated bipyridine," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no 15, p. 6290-6297, 2009.
- [56] C.-Y. Chen, M. Wang, J.-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-h. Ngoc-le, J.-D. Decoppet, J.-H. Tsai, C. Grätzel, C.-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, "Highly Efficient Light-Harvesting Ruthenium Sensitizer for Thin-Film Dye-Sensitized Solar Cells," *ACS Nano*, vol. 3, no 10, p. 3103-3109, 2009.
- [57] 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 sensitizers," *Nat. Chem.*, vol. 6, no 3, p. 242-247, 2014
- [58] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J.-i. Fujisawa, M. Hanaya, "Highly-efficient Dye-sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-anchor and Carboxy-anchor Dyes," *Chem. Commun.*, vol. 51, no 88, p. 15894-15897, 2015.
- [59] T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, "High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no 39, p. 12218-12219, 2004.
- [60] 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*, vol. 111, no 19, p. 7224-7230, 2007.
- [61] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, M. Takata, H. Miura, S. Uchida, M. Grätzel, "High-efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO₂ electrode thickness," *Adv. Mater.*, vol. 18, no 9, p. 1202-1205, 2006.
- [62] S. Ito, H. Miura, S. Uchida, M. Takata, K. Sumioka, P. Liska, P. Comte, P. Pechy, M. Grätzel, "High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye," *Chem. Commun.*, no 41, p. 5194-5196, 2008.
- [63] M. Liang, J. Chen, "Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells" *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no 8, p. 3453-3488, 2013.

- [64] T. Kitamura, M. Ikeda, K. Shigaki, T. Inoue, N. A. Anderson, X. Ai, T. Lian, S. Yanagida, "Phenyl-conjugated oligoene sensitizers for TiO₂ solar cells" *Chem. Mater.*, vol. 16, no 9, p. 1806-1812, 2004.
- [65] C. Teng, X. Yang, C. Yang, H. Tian, S. Li, X. Wang, A. Hagfeldt, L. Sun, "Influence of triple bonds as π -spacer units in metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no 25, p. 11305-11313, 2010.
- [66] D. P. Hagberg, T. Marinado, K. M. Karlsson, K. Nonomura, P. Qin, G. Boschloo, T. Brinck, A. Hagfeldt, L. Sun, "Tuning the HOMO and LUMO energy levels of organic chromophores for dye sensitized solar cells," *J. Org. Chem.* vol. 72, no 25, p. 9550-9556, 2007.
- [67] 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.* vol. 27, no 5, p. 783-785, 2003.
- [68] W.-H. Liu, I-C.Wu, C.-H.Lai, C.-H.Lai, P.-T.Chou, Y.-T.Li, C.-L.Chen, Y.-Y.Hsu, Y. Chi, "Simple organic molecules bearing a 3, 4-ethylenedioxythiophene linker for efficient dye-sensitized solar cells," *Chem. Commun.* no 41, p. 5152-5154, 2008.
- [70] H. Tian, X. Yang, R. Chen, R. Zhang, A. Hagfeldt, L. Sun, "Effect of different dye baths and dye-structures on the performance of dye-sensitized solar cells based on triphenylaminedyes," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no 29, p. 11023-11033, 2008.
- [71] H. Im, S. Kim, C. Park, S.-H.Jang, C.-J.Kim, K. Kim, N.-G.Park, C. Kim, "High performance organic photosensitizers for dye-sensitized solar cells," *Chem. Commun.* vol. 46, no 8, p. 1335-1337, 2010.
- [72] J.-I. Nishida, T. Masuko, Y. cui, K. Hara, H. Shibuya, M. Ihara, T. Hosoyama, R. Goto, S. Mori, Y. Yamashita, "Molecular Design of Organic Dye toward Retardation of Charge Recombination at Semiconductor/Dye/Electrolyte Interface: Introduction of Twisted π -Linker" *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, 17920–17925, 2010
- [73] K. R. Justin-Thomas, Y.-C.Hsu, J. T. Lin, K.-M.Lee, K.-C. Ho, C.-H. Lai, Y.-M.Cheng, P.-T.Chou, "2, 3-Disubstituted thiophene-based organic dyes for solar cells," *Chem. Mater.* vol. 20, no 5, p. 1830-1840, 2008.
- [74] T.-H. Kwon, V. Armel, A. Nattestad, D. R. McFarlane, U. Bach, S. J. Lind, K. C. Gordon, W. Tang, D. J. Jones, A. B. Holmes, "Dithienothiophene (DTT)-based dyes for dye-sensitized solar cells: synthesis of 2, 6-dibromo-DTT," *J. Org. Chem.*, vol. 76, no 10, p. 4088-4093, 2011.

- [75] E. Kozma, I. Concina, A. Braga, L. Borgese, L. E. Depero, A. Vomiero, G. Sberveglieri, M. Catellani, "Metal-free organic sensitizers with a sterically hindered thiophene unit for efficient dye-sensitized solar cells," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no 36, p. 13785-13788, 2011.
- [76] X. Lu, Q. Feng, T. Lan, G. Zhou, Z.-S. Wang, "Molecular engineering of quinoxaline-based organic sensitizers for highly efficient and stable dye-sensitized solar cells," *Chem. Mater.*, vol. 24, no 16, p. 3179-3187, 2012.
- [77] Z. J. Ning, Q. Zhang, W. J. Wu, H. C. Pei, B. Liu, H. Tian, "Starburst triarylamine based dyes for efficient dye-sensitized solar cells," *J. Org. Chem.*, vol. 73, no 10, p. 3791-3797, 2008.
- [78] S. Kim, J. K. Lee, S. O. Kang, J. Ko, J. H. Yum, S. Frantacci, F. D. Angelis, D. D. Censo, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "Molecular engineering of organic sensitizers for solar cell applications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no 51, p. 16701-16707, 2006.
- [79] H. Choi, I. Raabe, D. Kim, F. Teocoli, C. Kim, K. Song, J. H. Yum, J. Ko, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, "High molar extinction coefficient organic sensitizers for efficient dye-sensitized solar cells," *Chem. Eur. J.*, vol. 16, no 4, p. 1193-1201, 2010.
- [80] G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P. Wang, "High efficiency and stable dye-sensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary π -conjugated spacer," *Chem. Commun.*, no 16, p. 2198-2200, 2009.
- [81] W. Zeng, Y. Cao, Y. Bai, Y. Wang, Y. Shi, M. Zhang, F. Wang, C. Pan, P. Wang, "Efficient dye-sensitized solar cells with an organic photosensitizer featuring orderly conjugated ethylenedioxythiophene and dithienosilole blocks" *Chem. Mater.* vol. 22, no 5, p. 1915-1925, 2010.
- [82] D. Joly, L. Pelleja, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, "A robust organic dye for dye sensitized solar cells based on iodine/iodide electrolytes combining high efficiency and outstanding stability," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 4033, 2014.
- [83] X. Zhao, J. Liu, H. Wang, Y. Zou, S. Li, S. Zhang, H. Zhou, J. Wu, Y. Tian, "Synthesis, crystal structures and two-photon absorption properties of triphenylaminecyanoacetic acid derivative and its organooxotin complexes," *Dalton Transactions*, vol. 44, no 2, p. 701-709, 2015.
- [84] M. Afroz, H. Dehghani, "Significant improvement of photocurrent in dye-sensitized solar cells by incorporation thiophene into electrolyte as an inexpensive and efficient additive," *Organic Electronics*, vol. 29, p. 57-65, 2016.

- [85] V. Mallam, S. Baral, S. Gyawali, R. P. Oda, H. Elbohy, J. Nepal, Q. Qiao², M. F. Baroughi, B. A. Logue, "Functionalized carboxylate deposition for rapid sensitization of dye-sensitized solar cells," *Sol. Energy*, vol. 126, p. 128–136, 2016.
- [86] B. Peng, S. Yang, L. Li, F. Cheng, J. Chen "A density functional theory and time-dependent density functional theory investigation on the anchor comparison of triarylamine-based dyes," *The Journal of chemical physics*, vol. 132, no 3, pp. 034305, 2010.
- [87] S. Ramkumar, P. Manidurai, "Tuning the Physical Properties of Organic Sensitizers by Replacing Triphenylamine with New Donors for Dye Sensitized Solar Cells - A Theoretical Approach," vol. 173, pp. 425-431, 2017.
- [88] M. Pastore, F. De Angelis, "Computational modelling of TiO₂ surfaces sensitized by organic dyes with different anchoring groups: adsorption modes, electronic structure and implication for electron injection/recombination," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no 2, pp. 920-928, 2012.
- [89] L. Y. Lin, C. H. Tsai, K. T. Wong, T. W. Huang, C. C. Wu, S. H. Chou, F. Lin, S. H. Chen, A. I. Tsai, "Efficient organic DSSC sensitizers bearing an electron-deficient pyrimidine as an effective π -spacer," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no 16, pp. 5950-5958, 2011.
- [90] S. P. Anthony, S. Varughese, S. M. Draper, "Switching and tuning organic solid-state luminescence via a supramolecular approach," *Chemical Communications*, no 48, p. 7500-7502, 2009.
- [91] S. P. Anthony, C. Delaney, S. Varughese, L. Wang, S. M. Draper, "Supramolecular luminescent system based on 2-cyano-3 (4-(diphenylamino) phenyl) acrylic acid: Chiral luminescent host for selective CH₃ CN sensor," *CrystEngComm*, vol. 13, no 22, p. 6706-6711, 2011.
- [92] C. Zhang, J. Liu, X. Liu, S. Xu, "D- π -A-type triphenylamine dye covalent-functionalized gC₃N₄ for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution," *Catalysis Science & Technology*, vol. 10, no 6, p. 1609-1618, 2020.
- [93] L. L. Estrella, S. H. Lee, D. H. Kim, "New semi-rigid triphenylamine donor moiety for D- π -A sensitizer: Theoretical and experimental investigations for DSSCs," *Dyes and Pigments*, vol. 165, p. 1-10, 2019.
- [94] 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," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1066, p. 94-99, 2015.
- [95] G. Huseynova, "Molecular chemical doping for improvement of performance in organic field effect transistors," *Material Sci & Eng.*, vol. 3, no 5, p. 147-153, 2019.

- [96] D. X. Long, M. Karakawa, Y. Y. Noh, “An improvement of performance in n-channel organic field effect transistors with N-phenyl [60] fulleropyrrolidines by molecular doping,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no 34, p. 23904-23909, 2016.
- [97] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, and A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, G. MacDiarmid, “*Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene,*” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no 17, pp.1098–1101, 1977.
- [98]<https://juanbisquert.wordpress.com/2014/04/08/dye-solar-cell-facade-at-swisstech-covention-center-at-epfl-by-solaronix/>
- [99]https://www.solarnovus.com/learning-from-nature-dye-sensitized-solar-cells_N1598.html
- [100] <https://gcell.com/product/gratzel-solar-backpack-2>
- [101] H.Yersin, Wiley-VCH, Weinheim, 2008. K. Müllen, K. Müllen, U. Scherf (ed.). *Organic light emitting devices: synthesis, properties and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [102] I. D. W. Samuel and G. A. Turnbull, “Organic semiconductor lasers,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no 4, p. 1272-1295, 2007.
- [103] B. Valeur, Wiley VCH: Weinheim, Germany, 2001.
- [104] <https://www.pocket-lint.com/fr-fr/televiseur/analyses/lg/149560>
- [105] <https://www.medicalexpo.fr/prod/candela-corporation/product-79238-558869.html>
- [106] P.S. Liyanage, R.M. De Silva, K.M.N. De Silva, “Nonlinear optical (NLO) properties of novel organometallic complexes: high accuracy density functional theory (DFT) calculations,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 639, pp. 195–201, 2003.
- [107] A.D. Tillekaratne, K.M.N. De Silva, “Push–pull porphyrins as non-linear optical materials: ab initio quantum chemical calculations” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 638, pp. 169–176 2003.
- [108] E. Schrödinger, «Quantisierung als Eigenwertproblem,» *Annalen, der Physik*, vol. 79, pp. 361-376, 1926.
- [109] E. Schrödinger, «Der stetige Übergang von der Mikro-zur Makromechanik,» *die Naturwissenschaften*, vol. 14, pp. 664-666, 1926.
- [110] M. Born, R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,» *Annalen der physik*, vol. 389, no 20, pp. 457-484, 1927.
- [111] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods,” *Mathematical Proceedings of the cambridge philosophical society*, vol. 24, pp. 89-110, 1928.

- [112] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems” *Zeitschrift für Physik*, vol. 61 no. 1, pp. 126–148, 1930.
- [113] J. C. Slater et J. C. Phillips, “Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids,” *Physics Today*, vol. 27, p. 49, 1974.]
- [114] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, Vol. 23. No 5. 1927.
- [115] E. Fermi, “Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente,” *Zeitschrift für Physik*, , vol. 48, no 1-2, p. 73-79, 1928.
- [116] P. Hohenberg, W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas,» *Physical Review*, vol. 136, pp. 864-871, 1964.
- [117] W. Kohn, et L.J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, A1133-A1138, 1965.
- [118] P. A. M. Dirac, “Quantum mechanics of many-electron systems,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* vol. 123, no 792, p. 714-733, 1929.
- [119] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Physical Review A*, vol. 38, no 6, pp.3098-3100, 1988.
- [120] J. P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, “ Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system,” *Physical Review B*, vol. 54, no. 23, 16533-16539, 1996.
- [121] J. P. Perdew et Y. Wang, “Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation,” *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [122] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Physical review B*, vol. 37, pp. 785-789, 1988.
- [123] A. D. Becke, “A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 1372-1377, 1993.
- [124] J. P. Perdew, M. Ernzerhof et K. Burke, “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, pp. 9982-9985, 1996.

- [125] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no 7, pp. 5648-5652, 1993.
- [126] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 11623-11627, 1994.
- [127] J. D. Chai et M. Head-Gordon, "Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals," *Journal of Chemical Physics*, vol. 128, p. 084106, 2008.
- [128] E. R. Davidson et D. Feller, "Basis Set Selection for Molecular Calculations," *Chemical Reviews*, vol. 86, pp. 681-696, 1986.
- [129] J. S. Binkley, J. A. Pople et W. J. Hehre, "Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements," *Journal of American Chemical Society*, vol. 102, p. 939-947, 1980.
- [130] G. W. Ejuh, M.T. Ottou Abe, F. Tchangwa Nya, *et al.* "Prediction of electronic structure, dielectric and thermodynamical properties of flurbiprofen by density functional theory calculation," *Karbala International Journal of Modern Science*, vol. 4, no 1, p. 12-20, 2018.
- [131] C. Janaki, E. Sailatha, S. Gunasekaran, G. R. Kumaar, "Molecular structure and spectroscopic characterization of Metformin with experimental techniques and DFT quantum chemical calculations," *Int. J. Techno. Chem. Res*, vol. 2, no 2, p. 91-104, 2016.
- [132] F. REIF, "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics," McGraw-Hill, vol 5 pp. 1-651, 1965.
- [133] R. G. Parr et W. Yang, "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules," Oxford University Press: New York, p.1-333, 1989.
- [134] A. Dalgarno, "Atomic polarizabilities and shielding factors," *Advances in Physics*, vol. 11, pp. 281-315, 1962.
- [135] V. Bernard, N. Kaiser et U. G. Meissner, "Chiral expansion of the nucleon's electromagnetic polarizabilities," *Physical review letters*, vol. 67, pp. 1515-1518, 1991.
- [136] D. M. Bishop, "Molecular vibration and nonlinear optics," *Advances in chemical physics*, vol. 108, pp. 1013-1018, 1998.
- [137] D. A. Kleinman, "Nonlinear dielectric polarization in optical media," *Physical Review*, vol. 126, pp. 1977-1979, 1962.
- [138] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, "Molecular Thermodynamics," University Science Books, pp. 1-656, 1999.

- [139] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson et al., “Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian,” Inc., Wallingford CT, 2009.
- [140] D. C. Young, “Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems,” New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [141] Dennington R, Keith T and Millam J “*GaussView, Version 5* Semichem Inc,” Shawnee Mission, KS, 2009.
- [142] V. Mohankumar, P. Pounraj, M. SenthilPandian, P. Ramasamy, “Effect of Flavone and Isoflavone in the Triphenylamine-Based Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cell Applications: DFT and TD-DFT Approach,” *Silicon*, vol. 11, pp. 1205–1220, 2019.
- [143] M. U. Munshi, G. Berden, J. Martens, J. Oomens, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2017, 19, 19881
- [144] M. Pastore, S. Fantacci, F. De Angelis, *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 22742–22750.
- [145] J. G. Ma, C. R. Zhang, J. J. Gong, B. Yang, H. M. Zhang, W. Wang, Y. Z. Wu, Y. H. Chen, H. S. Chen, *J. Chem. Phys.* 141, 234705 (2014)
- [146] V.A. Naumov, S. Samdal, A.V. Naumov, S. Gundersen, H.V. Volden, Molecular structure of triphenylamine in the gas phase. *Russ. J. Gen. Chem.* Vol. 75, no 12, pp. 1956–1961, 2005.
- [147] M.A. Castro, S.J. Canuta, *J. Phys. Rev. B* 26, 4301(1993)
- [148] J. Baldenebro-López, J. Castorena-González, N. Flores-Holguín, J. Almaral-Sánchez, D. Glossman-Mitnik, *Int. J. Mol. Sci.* (2012), 13 p 4418-4432
- [149] S. Ramalingam, M. Karabacak, S. Periandy, N. Spectrochimica Acta Part A Mol. Biomol. Spectroscopy. 96(2012) p207–220
- [150] M. Born, E. Wolf, “Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light,” Elsevier, 2013.

LISTE DES PUBLICATIONS

1. **C. C. Fonkem**, G. W. Ejuh, F. Tchangnwa Nya, R. A. YossaKamsi and J. M. B. Ndjaka, "Theoretical study of optoelectronic properties of the molecule of 2-cyano-3-[4- (diphenylamino) phenyl] acrylic acid", *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17 (2019) 533–543
2. **C. C. Fonkem**, G. W. Ejuh, F. Tchangnwa Nya, R. A. YossaKamsi, Y. TadjouteuAssatse and J. M. B. Ndjaka., "A density functional theory (DFT) study of the doping effect on 2-cyano-3- [4 (diphenylamino) phenyl] acrylic acid.", *Chinese Journal of Physics*, 63 (2019) 207-212
3. **C. C. Fonkem**, J. M. B. Ndjaka and G. W. Ejuh, "DFT study of the enhancement of physico-chemical, nonlinear and optoelectronic properties of the 2-cyano-3-[4(diphenylamino) phenyl] acrylic acid molecule by doping with the potassium atom", *Bull Mater Sci*, 43 (2020) 1-9