

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIÈRE : CHIMIE
SPÉCIALITÉ : CHIMIE PHYSIQUE

MEMOIRE DE MASTER ACADEMIQUE

THÈME

Étude computationnelle des propriétés optoélectroniques des molécules organiques pour les applications photovoltaïques

Présenté par :
ARAB Sabrina

Mémoire soutenu publiquement, le **26/06/2025** devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
CHEKNOUN SALEM	M.C.A	<i>U.M.M.T.O</i>	<i>Président</i>
BENMENSOUR MOHAMED ALI	M.C.A	<i>U.M.M.T.O</i>	<i>Examineur</i>
AMAR ANISSA	PROFESSEUR	<i>U.M.M.T.O</i>	<i>Encadrant</i>
			<i>Co-encadrant</i>

Promotion : 2024-2025

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été entièrement réalisé au sein du Département de Chimie de l'université de l'UMMTO.

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant qui m'a guidé sur la bonne voie.

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrante de mémoire, **Madame Amar Anissa**, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour son soutien constant, ses conseils avisés et l'aide précieuse qu'elle m'a apportée tout au long de ce travail.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à **Monsieur Cheknoun Salem**, Maître de conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté de présider le jury de soutenance et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.*

*Je remercie également **Monsieur Benmensour Mohamed Ali**, Maître de conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'attention qu'il lui a portée*

Je remercie chaleureusement Melle Yeddou F.Z. Imene, pour son aide précieuse, sa disponibilité et son soutien tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à tous mes amis de la Faculté de Chimie pour leur amitié et disponibilité.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma famille, en particulier à mes chers parents, pour leur affection inestimable, leur soutien constant et leurs encouragements sans cesse renouvelés. À tous, j'adresse ma sincère reconnaissance et ma plus profonde gratitude

Dédicaces

A toutes ma famille

A mes ami(e)s

A tous ceux et celles qui me sont cher(e) s

Table de matière

Chapitre I

I. Introduction	4
II. Energie solaire photovoltaïque	4
III. Définitions des cellules photovoltaïques.....	4
IV. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques.....	6
V. Les différents types des cellules photovoltaïques.....	6
a. Cellules photovoltaïques en silicium cristallin Si.....	6
b. Cellules photovoltaïques en fer.....	7
c. Cellules photovoltaïques en ZnO.....	8
d. cellules photovoltaïque d'origine organique	8
VI. Présentation des semi-conducteurs organiques	8
VII. principe de fonctionnement des OSCs	10
VIII. avantages et inconvénients	13

Chapitre II

I. Introduction	17
II. Equation de Schrödinger pour un système poly électronique.....	17
III. Méthodes de Hartree-Fock.....	19
IV. Méthodes semi-empiriques.....	20
V. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	21
V.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK).....	22
V.2. Equations de Kohn-Sham (KS).....	22
V.3. Différents types de fonctionnelles.....	23

Chapitre III

I. Introduction.....	27
II. Les composés étudiés.....	27

II. Choix de la méthode de calcul.....	29
III. Méthodes de calcul	31
IV. Résultats et discussions.....	32
1. Structures optimisées.....	32
2. Energies des orbitales moléculaires frontières (FMOs).....	34
3. Calcul des indices de réactivité.....	38
4. L'énergie de réorganisation.....	42
Conclusion.....	47

Liste de figures

Chapitre I

Figure 1 : Illustration montre la structure d'une cellule photovoltaïque.	5
Figure 2 : Conversion de l'énergie solaire en énergie électrique.....	5
Figure 3 : Bandes d'énergie d'un semi-conducteur organique; χ représente l'affinité électronique, Φ le travail de sortie et I_p le potentiel d'ionisation.....	9
Figure 4 : Fonctionnement global des cellules solaires.....	10
Figure 5 : Alignement des bandes des matériaux donneur et accepteur pour une hétérojonction	12

Chapitre III

Figure 1 : Spectres UV-Visible théoriques avec les différentes fonctionnelles.....	31
Figure 2 : Structures optimisées des molécules étudiées.....	33
Figure 3 : Représentation des énergies des orbitales moléculaires frontières et gap énergétique pour les composés étudiés.....	35
Figure 4 : Représentation des orbitales frontières des composés M1, M2, M5, M8 et 10.....	36
Figure 5 : Représentation des orbitales frontières des composés M3, M4, M6, M7 et M9.....	37
Figure 6 : Affinités électroniques et potentiels d'ionisation calculées pour les composés M1-M4.....	40
Figure 7 : Représentation de La dureté chimique (η), l'indice d'électrophile (ω), ainsi que le pouvoir accepteur (ω^+) et le pouvoir donneur (ω^-) d'électrons.....	40

Liste de schémas

Chapitre III

Schéma 1 : Les composés étudié.....	29
--	----

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau 1: Longueurs d'onde d'absorption théoriques, énergies des orbitales moléculaires frontières et Gap HOMO-LUMO calculé par les différentes fonctionnelles.....	30
Table 2. Energies des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO et énergie gap pour les composés étudiés.....	34
Tableau 3 : Energies des espèces neutres, cationiques, anioniques ; affinités électroniques et potentiels d'ionisation calculées pour M1-M4.....	39
Tableau 4: La dureté chimique (η), l'indice d'électrophile (ω), ainsi que le pouvoir accepteur. (ω^+) et le pouvoir donneur (ω^-) d'électrons.....	41
Tableau 5: énergies des espèces neutres, cationiques et anioniques.....	43
Tableau 6: les énergies de réorganisation interne des électrons (λ_e) et des trous (λ_h) pour les composés M1-M4.....	43

Tables des abréviations

Osc : Cellule solaire organique

HOMO : Orbitale moléculaire la plus haute occupée

LUMO : Orbitale molécule la plus basse vacante

P-N : Pairs électron-trou

PV : Photovoltaïque

mc-Si : Monocristallin

Si : Silicium

ZnO : Oxyde de zinc

OLED : Diode électroluminescente organique

Eg : Gap énergétique

OPV : Cellule photovoltaïque organique

PCM : Modèle de Matériau à changement de phase

FMO : Energie des orbitales molécules frontières

Introduction générale

Introduction générale

La chimie informatique, branche essentielle de la chimie moderne, repose sur l'utilisation de méthodes théoriques pour modéliser, comprendre et prédire le comportement des systèmes moléculaires. Grâce aux progrès constants en informatique et en chimie quantique, elle permet aujourd'hui d'étudier avec précision des structures complexes, d'optimiser des réactions chimiques, et de concevoir des matériaux aux propriétés ciblées, sans recourir à l'expérimentation en laboratoire [1-3].

Dans un contexte mondial marqué par la nécessité urgente de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de préserver les ressources naturelles, la recherche de sources d'énergie propres et durables est devenue une priorité. Parmi les solutions envisagées, l'énergie solaire occupe une place centrale en raison de son abondance et de son caractère renouvelable [4]. Toutefois, les technologies photovoltaïques classiques à base de silicium présentent certaines limites, notamment en termes de coût, de flexibilité et d'impact environnemental.

C'est dans ce cadre que les cellules solaires organiques (OSC – *Organic Solar Cells*) suscitent un intérêt croissant. Constituées de matériaux organiques semi-conducteurs, elles offrent des avantages tels que la légèreté, la flexibilité mécanique, la possibilité de production à bas coût, et une faible empreinte écologique [5]. La chimie informatique joue ici un rôle crucial dans la conception rationnelle de nouvelles molécules performantes, en permettant d'évaluer théoriquement leurs propriétés électroniques, optiques et de transport, avant leur synthèse expérimentale.

Ce travail s'inscrit dans cette dynamique et vise à étudier, à l'aide d'outils de chimie computationnelle, une série de molécules destinées à l'amélioration de l'efficacité des cellules solaires organiques.

Nous avons considéré dix molécules, dont une synthétisée et les autres simulées. Nous avons déterminé et comparé plusieurs paramètres clés tels que les niveaux d'énergie des orbitales frontières (HOMO-LUMO), les énergies de réorganisation ainsi que les indices de réactivité de ces composés.,

Nos calculs sont effectués au moyen de la chaîne de programmes Gaussian09 [6], en utilisant le niveau de calcul CAM-B3LYP [7] / 6-31G**.

Ce mémoire de master s'articule autour de trois chapitres principaux :

- Le premier chapitre présente une recherche bibliographique consacrée aux cellules photovoltaïques, en abordant leurs différents types ainsi que leur principe de fonctionnement, avec un focus particulier sur les cellules solaires organiques.
- Le deuxième chapitre présente un aperçu des différentes approches de la chimie quantique.
- Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus dans le cadre de ce travail, accompagnés d'une analyse critique et d'une discussion approfondie.
- Enfin, ce mémoire se conclut par une synthèse générale de cette étude.

Références bibliographiques

- [1]. H. Chermette, Spectra, 15-22, 1993.
- [2]. L. P. Graham, Chimie pharmaceutique, de boeck, 319-334, 2003.
- [3]. I. Andricioaei, M. Karplus, Chem .Phys, 115, 6292, 2001.
- [4]. H. Benhamida, « Les sources d'énergie renouvelables dans la production d'électricité : Les évolutions mondiales (2000-2010) et le cas de l'Algérie », Cah. Cread, vol. 113, p. 31-56, University M'Hamed Bougara of Boumerdes, 2015.
- [5]. J. Guo, D.O. Balakirev, C. Gu, S.M. Peregudova, S.A. Ponomarenko, Z. Liu, Y.N. Luponosov, J. Min, A. Lei, End group tuning in smallmoleculodonors fornonfullereneorganicsolarcells, Dyes Pigments 175, 108078, 2020.
- [6]. 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., Gaussian09, Revision D. 01; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2009.
- [7]. T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett., 393, 51–57, 2004.

Chapitre I.

Recherche bibliographique

I. Introduction

Les énergies renouvelables, également appelées « énergies vertes » ou « énergies propres », est une forme d'énergie produite de sources naturelles qui se renouvellent en permanence ou à un rythme suffisamment rapide pour être considérées comme inépuisables à l'échelle humaine. Contrairement aux énergies fossiles (comme le charbon, le pétrole, ou le gaz), elles ne s'épuisent pas avec le temps et ont un impact environnemental généralement plus faible.

Le recours aux énergies renouvelables dans la production d'électricité s'est intensifié en réponse à plusieurs contraintes majeures. D'une part, l'épuisement progressif des ressources fossiles telles que le charbon, le pétrole et le gaz, ainsi que leur répartition géographique inégale, engendrent une dépendance énergétique entre les pays producteurs et les pays importateurs. D'autre part, les préoccupations environnementales liées aux modes de production d'électricité conventionnels, notamment les émissions de gaz à effet de serre, accentuent les risques pour la couche d'ozone et contribuent au dérèglement climatique. Dans ce contexte, les énergies renouvelables s'imposent comme une alternative stratégique, à la fois durable, accessible et respectueuse de l'environnement [1].

II. Energie solaire

L'énergie solaire est omniprésente à la surface de la terre et représente environ $1,56 \times 10^{18}$ Kwh par an, soit plus de 10 000 fois la consommation énergétique mondiale. Elle constitue ainsi une source d'énergie inépuisable, capable de répondre largement aux besoins actuels et futurs [2].

L'énergie photovoltaïque, quant à elle, est produite par la conversion directe du rayonnement lumineux — qu'il provienne du soleil ou d'une autre source — en électricité. Cette conversion est rendue possible grâce à l'utilisation de modules photovoltaïques, eux-mêmes composés de cellules solaires, également appelées photopiles.

III. Définitions des cellules photovoltaïques

La cellule photovoltaïque est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi-conducteurs de type P-N qui produisent un courant électrique sous l'effet des photons électrique. Cette transformation est basée sur les trois mécanismes suivants :

- Absorption des photons par le matériau constituant le dispositif :
- Conversion de l'énergie du photon en énergie électrique, ce qui correspond à la création des paires d'électrons/trous dans le matériau semi-conducteur ;
- Collecte des particules générées dans le dispositif.

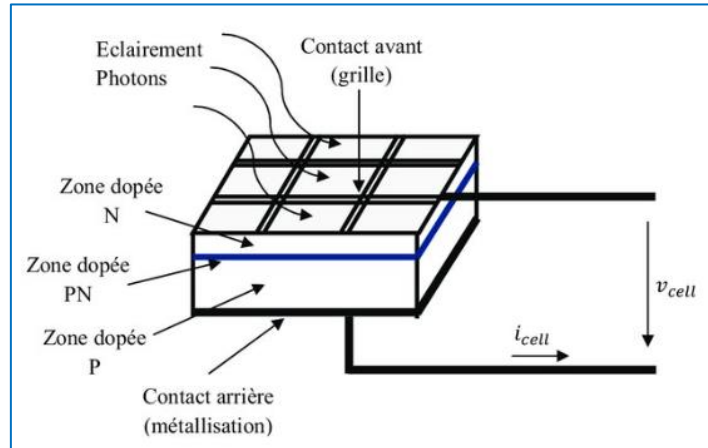


Figure 1 : Illustration montre la structure d'une cellule photovoltaïque.

La possibilité de transformer directement l'énergie lumineuse, et en particulier le rayonnement solaire en énergie électrique est apparue en 1954 avec la découverte de l'effet photovoltaïque.

L'effet photovoltaïque correspond à la conversion directe de la lumière en énergie électrique. Lorsqu'un matériau semi-conducteur absorbe des photons dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de seuil, ceux-ci transmettent leur énergie aux électrons du matériau par le biais de collisions. Cette interaction permet aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction, laissant derrière eux des « trous ». Ce phénomène entraîne ainsi la formation de paires électron-trou et permet la génération de charges électriques libres [3].

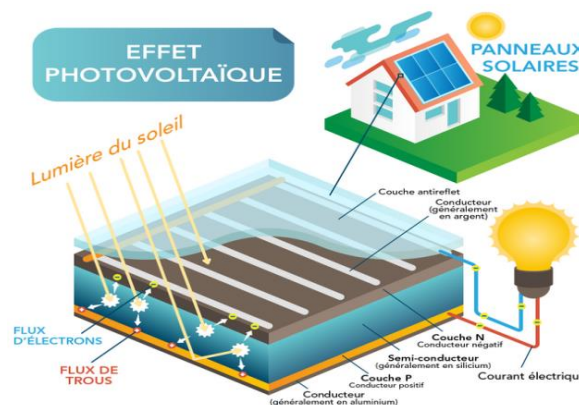


Figure 2 : Conversion de l'énergie solaire en énergie électrique.

IV. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

Dans un semi-conducteur exposé à la lumière, un photon d'énergie suffisante arrache un électron à la matrice et crée ainsi un *trou*. En l'absence de dispositif supplémentaire, l'électron trouve rapidement un trou pour se recombiner et l'énergie apportée par le photon est ainsi dissipée. Le principe d'une cellule photovoltaïque est de forcer les électrons et les trous à se diriger chacun vers une face opposée du matériau au lieu de se recombiner en son sein : il apparaîtra une différence de potentiel et donc une tension entre les deux faces, comme dans une pile. L'une des solutions pour atteindre cet objectif, couramment utilisée, est de générer un champ électrique au moyen d'une jonction P-N, c'est-à-dire entre deux couches dopées respectivement P et N.

D'un point de vue électrique, une cellule photovoltaïque est l'équivalent d'un générateur de courant auquel on a adjoint une diode. Il faut ajouter des contacts électriques (qui laissent passer la lumière en face éclairée : en pratique, on utilise souvent un contact par une grille), une couche antireflet pour assurer une bonne transmission des photons vers l'absorbeur [4].

V. Les différents types des cellules photovoltaïques

a. Cellules photovoltaïques en silicium cristallin (Si)

Les cellules photovoltaïques au silicium (Si) sont généralement fabriquées à partir de plaquettes de silicium cristallin, qui se scindent en deux grandes catégories : le silicium monocristallin (mc-Si) et le silicium polycristallin (pc-Si). Bien que le silicium monocristallin soit plus coûteux à produire, il permet d'atteindre des rendements de conversion énergétique supérieurs à ceux du silicium polycristallin [5].

▪ Cellules photovoltaïques en silicium monocristallin

Cette génération de cellules photovoltaïques repose sur l'utilisation de wafers (fines tranches) de silicium cristallin, obtenus par sciage de lingots de silicium. Ces lingots sont issus d'un processus de purification poussé, permettant d'atteindre une pureté extrêmement élevée, de l'ordre de 99,99999 % [6].

La production de silicium monocristallin est particulièrement complexe, car elle requiert un niveau de pureté très strict, impliquant de nombreuses étapes de purification.

Bien que les cellules monocristallines offrent un excellent rendement, généralement compris entre 16 % et 24 %, leur fabrication est coûteuse, à la fois en raison de la complexité du procédé et de la forte consommation énergétique nécessaire à l'obtention de cristaux de haute pureté [7].

▪ Cellules photovoltaïques en silicium polycristallin

Le silicium polycristallin s'est aujourd'hui imposé comme la technologie la plus répandue, représentant environ 50 % du marché photovoltaïque. Les cellules polycristallines se distinguent par un coût de production plus faible par rapport celui des cellules monocristallines, tout en offrant un rendement compris entre 14 % et 18 % [8].

▪ Cellules photovoltaïques en silicium amorphe

Les cellules en silicium non cristallin appartiennent à la catégorie des cellules à couche mince. Elles sont fabriquées par dépôt d'une fine couche de silicium sur un substrat tel que le verre. Contrairement aux cellules monocristallines ou polycristallines, qui nécessitent des tranches épaisses de silicium, cette technique utilise une quantité de matériau beaucoup plus réduite. Le rendement des cellules en silicium amorphe atteint environ 14 %, mais leur principal avantage réside dans la possibilité d'utiliser des supports à faible coût, ce qui rend leur production économiquement attractive [9].

b. Cellules photovoltaïques en fer

Les cellules solaires à base de colorants photoactifs, dont le fonctionnement s'inspire du processus naturel des plantes, utilisent ces photos sensibilisateurs pour capter la lumière et la convertir en électrons alimentant le semi-conducteur. Ces colorants contiennent généralement des métaux nobles comme le ruthénium, l'iridium ou le rhénium, qui permettent d'absorber des photons sur une large plage de longueurs d'onde, allant du visible à l'infrarouge. Cependant, la rareté de ces métaux, leur coût élevé ainsi que leur toxicité limitent fortement la production à grande échelle de ces systèmes.

Pour pallier ces contraintes, une solution envisagée est de remplacer ces métaux nobles par un métal moins coûteux, tel que le fer — le quatrième élément le plus abondant sur Terre. Toutefois, la structure électronique du fer, très différente de celle du ruthénium, tend à limiter les électrons au niveau du métal, ce qui complique leur transfert vers le semi-conducteur. Ce phénomène réduit considérablement l'efficacité de générer le courant électrique, rendant cette approche peu viable pour des applications photovoltaïques [10].

c. Cellules photovoltaïques en ZnO

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur prometteur pour de nombreuses applications optoélectroniques, notamment dans la fabrication des cellules solaires [11-12], les détecteurs de gaz [13] et les photo détecteurs [14]. Par ailleurs, il est de plus en plus employé dans le domaine biologique, essentiellement dans les crèmes solaires, grâce à sa biocompatibilité [15]. Cet engouement pour l'oxyde de zinc s'explique par plusieurs raisons, parmi lesquelles on peut citer sa structure cristalline, sa facilité de synthèse et ses propriétés liées à sa structure de bandes électroniques.

d. Cellules photovoltaïques d'origine organique

Depuis la découverte de la conductivité élevée du complexe périlène-iodé en 1954, les semi-conducteurs organiques font l'objet de recherches intensives [16]. Leurs applications potentielles ont émergé lorsque Tang et al. ont présenté la première diode électroluminescente organique (OLED) dans les années 1970 [17]. Grâce à leurs propriétés uniques de flexibilité et de simplicité de fabrication, les OLED ont conduit à l'émergence d'une industrie novatrice d'écrans flexibles et ultraminesces.

Les semi-conducteurs absorbent la lumière et la convertissent en énergie électrique. Face aux contraintes de coût associées à la technologie des cellules solaires inorganiques pour les applications à grande échelle, le procédé de fabrication simple et économique des cellules solaires organiques offre un potentiel considérable pour ces applications.

De plus, les cellules solaires organiques présentent des propriétés uniques de flexibilité et de légèreté, qui pourraient ouvrir la voie à de nouvelles applications, telles que les panneaux solaires portables. Les caractéristiques des cellules solaires organiques sont d'un grand intérêt pour la compréhension des dispositifs organiques. Leurs principes fondamentaux sont décrits dans ce chapitre.

VI. Présentation des semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs organiques constituent des matériaux à base de carbone présentant des propriétés semi-conductrices. Les atomes d'une molécule d'un semi-conducteur organique sont liés par des doubles liaisons, tandis que les molécules elles-mêmes interagissent par de faibles forces de van der Waals, contrairement à la structure covalente massive des semi-conducteurs inorganiques. Cette architecture de liaison confère aux semi-conducteurs organiques une flexibilité distinctive, une légèreté et un faible point de sublimation, facilitant ainsi leur utilisation dans diverses applications.

La bande de valence est généralement saturée en électrons, tandis que la bande de conduction est habituellement dépourvue d'électrons. Dans le cadre des semi-conducteurs organiques, l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO). Cette figure ci-dessous correspond respectivement à la bande de valence et de conduction.

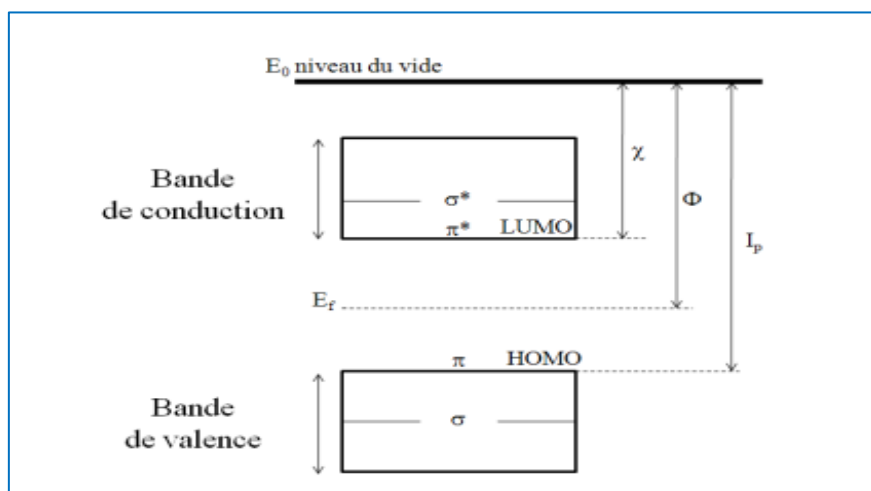


Figure 3: Bandes d'énergie d'un semi-conducteur organique; χ représente l'affinité électronique, Φ le travail de sortie et I_p le potentiel d'ionisation.

Lorsqu'un électron est excité, il se déplace de la HOMO vers la LUMO d'un semi-conducteur organique, la molécule elle-même est excitée vers un état d'énergie plus élevé, contrairement à l'excitation réelle d'un électron libre de la bande de valence vers la bande de conduction dans les semi-conducteurs inorganiques.

Les propriétés semi-conductrices des molécules organiques ou des polymères résultent de la présence de liaisons π conjuguées. Autrement dit, cette propriété provient de l'alternance régulière entre les liaisons simples (σ) et les liaisons doubles ($\sigma + \pi$), qui permet une délocalisation des électrons π le long de la chaîne moléculaire. Ces électrons peuvent ainsi se déplacer à travers les orbitales π chevauchantes, impliquant principalement des atomes tels que le carbone, l'azote, l'oxygène ou encore le soufre. Cette délocalisation confère une certaine rigidité à la structure moléculaire, mais surtout, elle permet une conduction électrique efficace le long de la chaîne principale. En d'autres termes, elle favorise le transport des charges électroniques, rendant ainsi ces matériaux aptes à conduire l'électricité.

VII. Principes de fonctionnement des OSCs

Le fonctionnement global des cellules solaires peut être résumé en quatre étapes principales (illustrées dans la figure 4):

- L'absorption de photons, conduisant à la génération d'excitons.
- La diffusion des excitons jusqu'à l'hétérojonction donneur/accepteur.
- La dissociation des excitons à l'interface, menant à la formation de paires géminées.
- Le transport et la collecte des charges aux électrodes.

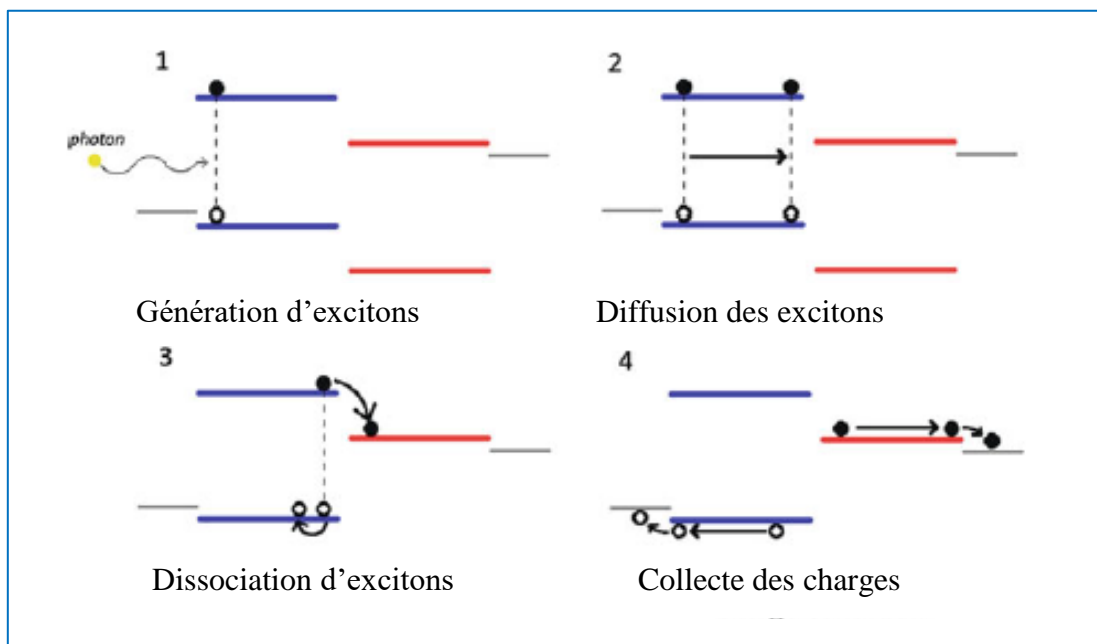


Figure 4 : Principe de fonctionnement général des cellules solaires.

▪ L'absorption d'un photon

La conversion photovoltaïque débute par l'absorption d'un photon incident par le matériau actif, qu'il soit donneur ou accepteur d'électrons. Cette absorption dépend de la largeur de la bande interdite du semi-conducteur, notée E_g . Plus E_g est faible, plus le matériau est capable d'absorber des photons de faible énergie, correspondant à des longueurs d'onde plus grandes. Pour qu'un photon soit effectivement absorbé, son énergie doit être au minimum égale à E_g .

Un autre facteur déterminant est le coefficient d'absorption du matériau, qui indique la profondeur à laquelle la lumière peut pénétrer dans la couche active. Les semi-conducteurs organiques présentent généralement un coefficient d'absorption élevé, ce qui permet

l'utilisation de couches actives très fines, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres.

L'absorption d'un photon provoque l'excitation d'un électron de la HOMO vers la LUMO, laissant derrière lui un trou dans la HOMO. L'électron et le trou restent liés par une interaction coulombienne, formant ce qu'on appelle un **exciton**.

▪ La diffusion et dissociation de l'exciton

Une fois l'exciton généré, la question cruciale est de savoir comment séparer ce couple électron-trou lié afin de produire des charges libres, nécessaires à la génération d'un courant électrique. Une solution ingénieuse à ce problème a été proposée par Tang et al. Qui ont démontré qu'il est possible de concevoir des cellules solaires efficaces en combinant deux matériaux organiques distincts présentant des niveaux d'énergie correctement alignés [18]. L'interface formée entre ces deux matériaux est appelée **hétérojonction**.

Depuis cette découverte, l'hétérojonction constitue la base de la conception des cellules solaires organiques (OSC). Pour permettre la dissociation efficace de l'exciton, deux matériaux organiques sont placés côte à côte de manière à obtenir un alignement énergétique favorable, tel qu'illustré dans la figure 5. La différence d'énergie entre le niveau HOMO du matériau A (donneur) et le niveau LUMO du matériau B (accepteur) doit être inférieure à la différence de potentiel de l'exciton, c'est-à-dire à l'écart de bande (band gap) du matériau A ou B, diminué de l'énergie de liaison de l'exciton.

Ainsi, lorsqu'un exciton est généré, par exemple dans le matériau A, il diffuse vers l'interface avec le matériau B. Si l'écart d'énergie entre la LUMO de B et l'HOMO de A est inférieur à l'énergie totale de l'exciton, le transfert de l'électron vers le matériau accepteur devient énergétiquement favorable, entraînant la **dissociation de l'exciton** et la création de porteurs de charge libres.

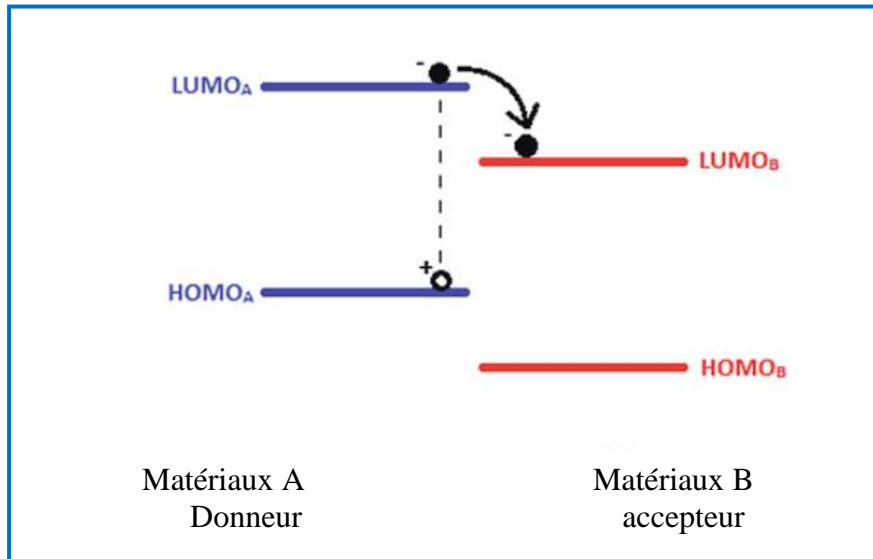


Figure 5: Alignement des bandes des matériaux donneur et accepteur pour une hétérojonction

Comme la différence de potentiel entre le niveau LUMO du matériau B et le niveau HOMO du matériau A est inférieure à l'énergie de l'exciton, le transfert de l'électron vers le LUMO de B devient un processus énergétiquement favorable. Ainsi, l'électron de l'exciton est transféré vers la LUMO du matériau B, tandis que le trou reste localisé dans la HOMO du matériau A. Ce mécanisme de transfert de charge permet de désigner le matériau A comme donneur, et le matériau B comme accepteur.

Après dissociation, la paire forment ce qu'on appelle une paire géminée (ou geminate pair) : il s'agit d'un couple de charges encore liées par une interaction coulombienne. La séparation finale de cette paire nécessite l'intervention d'un champ électrique interne, souvent induit par la structure même de la cellule photovoltaïque.

▪ Transport des charges

Après la dissociation des excitons, les paires géminées (électron-trou encore liées par interaction coulombienne) doivent être transportées jusqu'aux électrodes pour être collectées avant la fin de leur durée de vie. Ce transport repose sur deux mécanismes fondamentaux : le courant de dérive et le courant de diffusion [19].

Le courant de dérive résulte du déplacement des porteurs de charge sous l'effet d'un gradient de potentiel présent à l'intérieur de la cellule solaire. Ce gradient est principalement déterminé par le choix des électrodes. En général, on utilise une anode à haut travail de sortie et une

cathode à faible travail de sortie, ce qui crée un champ électrique intégré dans la cellule. Ce champ joue un rôle essentiel dans la séparation et le transport des charges, et il conditionne également la tension en circuit ouvert de la cellule.

Le second mécanisme est le courant de diffusion, qui provient du mouvement des porteurs de charge selon un gradient de concentration. Puisque les paires géminées sont générées majoritairement à proximité de l'hétérojonction, la concentration d'électrons et de trous y est plus élevée. Par conséquent, les porteurs diffusent naturellement vers les zones de plus faible concentration, générant ainsi un courant de diffusion.

▪ Extraction des charges aux électrodes

Une fois les porteurs de charge (électrons et trous) transportés jusqu'à l'interface entre la couche active et les électrodes, ils doivent être extraits efficacement vers les électrodes pour générer un courant électrique. L'efficacité de cette étape dépend fortement de la barrière de potentiel l'interface couche active/électrode. Pour optimiser l'extraction des charges, il est essentiel de réduire au maximum cette barrière.

Idéalement, le travail de sortie de l'anode doit être aligné avec le niveau HOMO du donneur, tandis que celui de la cathode doit correspondre au niveau de la LUMO de l'accepteur. Lorsque cet alignement est réalisé, on parle de contacts ohmiques. Dans ce cas, la tension en circuit ouvert est proportionnelle à la différence d'énergie entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur [20].

En revanche, si les travaux de sortie des matériaux d'électrodes ne sont pas compatibles avec les niveaux d'énergie du donneur et de l'accepteur, les contacts ne sont plus ohmiques. Le comportement de l'extraction des charges est alors décrit par le modèle métal-isolant-métal[21], dans lequel la présence d'une barrière de potentiel freine l'injection ou l'extraction efficace des porteurs.

7. AVANTAGES ET INCONVENIENTS

Les matériaux utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques appartiennent à la famille des molécules et polymères conjugués de faible masse molaire. L'un des principaux atouts de ces matériaux réside dans la grande diversité de composés organiques disponibles, offrant une flexibilité de conception considérable.

Grâce à des modifications synthétiques, il est possible d'adapter et d'optimiser leurs propriétés physiques et chimiques. En outre, leur mise en forme via des procédés en solution, en particulier pour les polymères, permet le revêtement de grandes surfaces, y compris sur des substrats souples ou flexibles.

Cependant, les matériaux organiques présentent encore deux limites majeures : leur durabilité et leurs performances. En effet, la durée de vie des modules photovoltaïques organiques reste inférieure à celle des modules photovoltaïques classiques, qui dépassent généralement 20 ans. Ainsi, l'amélioration de la stabilité et la longévité des dispositifs organiques constitue aujourd'hui un axe de recherche prioritaire [22].

Références bibliographiques :

- [1]. H. Benhamida, Les sources d'énergie renouvelables dans la production d'électricité : Les évolutions mondiales (2000-2010) et le cas de l'Algérie, Cah. Cread, vol. 113, p. 31-56, 2015.
- [2]. D. M. Trung, Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, études des systèmes réticulables, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2009.
- [3]. A. HAMZAOUI, Effet de l'illumination sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires au silicium polycristallin, Université Ferhat Abbas – Sétif, 2021.
- [4]. A. HAOUECHE, B. MECHRI. Etude et simulation d'une cellule solaire à pérovskite hybride à base de germanium par le simulateur SCAPS1-D.- universite de m.el-bachir el-ibrahimi - bordj bou arreridj, 2021.
- [5]. D. Lincot, la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire, découverte No 344-345 janvier –février, 2007.
- [6]. Gh. BEN ABDERRAZAK, Mémoire de fin d'étude en Master Intitulé : Etude par simulation numérique de la Cellule solaire à base de CZTS par SCAPS UNIVERSITE MED KHIDER BISKRA, 2014.
- [7]. S. Bensallem, Effets de la température sur les paramètres caractéristiques des cellules solaires, Thèse magister, université FERHAT ABBAS – SETIF, 2011.
- [8]. A. ARRAS, Caractérisation des cellules photovoltaïques à base d'hétérojonction de silicium a-Si/c-Si Thèse Magister UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMEN, 2018.
- [9]. H. MESSAOUDENE, Détermination intelligente de la puissance maximale des modules photovoltaïques, thèse de Magister, UNIVERSITE AL HADJ LAKHDAR BATNA, 2014.
- [10]. A. Reddy Marri, E. Marchini, V. Diez Cabanes, R. Argazzi, M. Pastore, S.Caramori & Philippe C. Gros. Record power conversion efficiencies for iron (II) - NHC-sensitized DSSCs from rational molecular engineering and electrolyte optimization; Journal of Materials Chemistry A, 2021.
- [11]. J. B. Baxter et E. S. Aydil, Nanowire-Based Dye-Sensitized Solar Cells, Appl. Phys. Lett., vol. 86, p. 053114, 2005.
- [12]. C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M. A. Ryan, A. Katty et G. Hodes, CdSe-Sensitized pCuSCN/Nanowire n-ZnO Heterojunctions, Adv. Mater., vol. 17, pp. 1512-1515, 2005.

- [13]. Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen et T. H. Wang, Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors, *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 3654, 2004.
- [14]. J. Garnier, R. Parize, E. Appert, O. Chaix-Pluchery , A. Kaminski-Cachopo et V. Consonni Physical Properties of Annealed ZnO Nanowire/CuSCN Heterojunctions for SelfPowered UV Photo-detectors, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 5820-5829, 2015.
- [15]. Z. Li, R. Yang, M. Yu, F. Bai, C. Li et Z. L. Wang, Cellula Level Biocompatibility and Biosafety of ZnO Nanowires, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 20114-20117, 2008.
- [16]. NDIAYE Papa Amadou et KAWTHER Achari Production d'énergie électrique à partir d'un système photovoltaïque université 8 mai 1945 – Guelma, 2019.
- [17]. A. HAOUECHE, B. MECHRI, Etude et simulation d'une cellule solaire à pérovskite hybride à base de germanium par le simulateur SCAPS1-D.- UNIVERSITE De M. EL-BACHIR EL-IBRAHIMI - BORDJ BOU ARRERIDJ, 2021.
- [18]. C. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl Phys Lett*, 48, 1986.
- [19]. K. LJA, E. Smits, V.D. Mihailetschi, PW..M, Blom, Device model for the operation of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Phys Rev B.*, 72, 2005.
- [20]. C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez, J.C. Hummelen, Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *AdvFunct Mater* 11, 374–380, 2001.
- [21]. I. Parker, Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *J Appl Phys*, 75, 1656, 1994.
- [22]. D. M. Trung, Elaboration de cellules solaires photovoltaïques à base de polymères conjugués, études des systèmes réticulables, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2009.

Chapitre II.
**Les méthodes de la chimie
quantique**

I. Introduction

Au cours des dernières années, les avancées significatives dans le domaine de l'informatique et les méthodes de calcul en chimie quantique ont permis de fournir des prédictions précises et des descriptions détaillées des propriétés électroniques d'une entité donnée.

On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

- Les méthodes non empiriques (ou *ab initio*), les méthodes semi-empiriques et les méthodes empiriques, qui reposent sur l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation vise à déterminer la fonction d'onde du système étudié, laquelle détermine entièrement les propriétés du système examiné.
- La méthode connue sous le nom de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui utilise la densité électronique du système considéré. Cette méthode prend en compte la corrélation électronique et est actuellement largement utilisée dans les calculs.

II. Equation de Schrödinger pour un système poly électronique

L'équation de Schrödinger [1] d'un système polyélectronique à n électrons et M noyaux est donnée par :

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

E est l'énergie totale du système ; \hat{H} est l'opérateur hamiltonien.

Ψ est la fonction d'onde du système, elle est fonction des coordonnées des noyaux et des électrons.

Pour un système moléculaire comprenant des électrons de coordonnées (r) et des noyaux de coordonnées (R) l'opérateur hamiltonien s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EN}(r, R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) \quad (\text{Eq.2})$$

$$\hat{T}_E(r) = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \Delta_i \text{ Opérateur énergie cinétique électronique.}$$

$$\hat{T}_N(R) = \sum_{K=1}^M -\frac{1}{2 M_K} \Delta_K \text{ Opérateur énergie cinétique nucléaire des noyaux de masse } M_K.$$

$$\hat{V}_{EN}(r, R) = -\sum_i^n \sum_K^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \text{ Opérateur d'attraction électron - noyau.}$$

$$\hat{V}_{EE}(r) = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \text{ Opérateur de répulsion électron - électron.}$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \text{ Opérateur de répulsion noyau - noyau.}$$

$$\Delta_i : \text{opérateur Laplacien du } i^{\text{ième}} \text{ électrons est tel que : } \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2},$$

Z_K, Z_L représentent les charges du $K^{\text{ième}}$ et $L^{\text{ième}}$ noyau.

r_{iK}, r_{ij} et r_{KL} caractérisent respectivement la distance entre l'électron i et le noyau K , la distance entre les deux électrons i et j et enfin la distance entre les noyaux K et L .

Les approximations non relativistes et de Born Oppenheimersuivantes sont introduites pour résoudre l'équation (1).

- L'approximation non relativiste, qui consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.
- L'approximation de Born - Oppenheimer [2], basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci est dû à la masse beaucoup plus faible des électrons. Sur ce fait on peut considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés.

Dans ce cas, la fonction d'onde totale d'une molécule $\Psi(r,R)$ s'exprime sous forme de produit des fonctions électroniques $\Psi_{el}(r,R)$ par des fonctions nucléaires $\Psi_N(R)$:

$$\Psi(r,R) = \Psi_{el}(r,R) \Psi_N(R) \tag{Eq.3}$$

r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

Le problème se réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el}(r,R)=E_{el}\Psi_{el}(r,R) \quad (\text{Eq.4})$$

E_{el} est l'énergie électronique et \hat{H}_{el} est l'hamiltonien électronique donné par:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_E(r) + \hat{V}_{EN}(r,R) + \hat{V}_{EE}(r) \quad (\text{Eq.5})$$

A cause du terme de répulsion électronique $\hat{V}_{EE}(r)$, La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes simples tels que l'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes.

III. Méthodes de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock[3, 4] est basée sur la résolution de l'équation (1) associée à l'hamiltonien(5) en utilisant une fonction d'onde Ψ écrite sous forme d'un déterminant de Slater [5]. La fonction d'onde est obtenue en partant de n'importe quel déterminant de Slater d'essai construit à partir de n spin orbitales (les n spin orbitales proviennent des $n/2$ orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin α et β).

De manière abrégée :

$$\Phi = \left| \phi_1 \bar{\phi}_1 \dots \phi_m \bar{\phi}_m \right| \quad (\text{Eq.6})$$

L'énergie HF s'exprimera par la relation :

$$E_{el} = \langle \Psi_{el} | \hat{H}_{el} | \Psi_{el} \rangle \quad (\text{Eq.7})$$

H_{el} représente l'hamiltonien du système.

Les équations de Hartree-Fock sont résolues par une méthode itérative. En partant d'un déterminant de Slater construit à base d'orbitales orthogonales d'essai, on construit l'opérateur de Fock. Pour simplifier les équations Hartree-Fock, Roothaan a remplacé chaque orbitale moléculaire (OM) par une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (OA), au moyen de l'approximation CLOA (Combinaison linéaire d'orbitales atomiques)[6], donnée par la relation suivante :

$$\phi_k = \sum_{t=1}^N C_{tk} \varphi_t \quad (\text{Eq.8})$$

L'introduction de cette approximation conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothaan :

$$\sum_{t=1}^n C_{tk} (F_{tu} - e_k S_{tu}) = 0 \quad (\text{Eq.9})$$

F est la matrice de Fock, e_k est l'énergie de l'OM ϕ_k et S est la matrice des intégrales de recouvrement.

La résolution du système séculaire (9), aboutit aux énergies e_k et aux coefficients C_{tk} des OM Φ_k .

Dans le modèle à particules indépendantes de Hartree-Fock, la fonction d'onde exprimée sur la base d'un déterminant de Slater assure le principe d'exclusion de Pauli uniquement pour les électrons de même spin, mais il n'en est pas de même pour les électrons de spin antiparallèle. La probabilité de présence de deux électrons de même spin au même point de l'espace est nulle, mais rien n'empêche à deux électrons de spin contraires de se trouver au même point de l'espace. Cette lacune qui constitue le plus grand handicap de la méthode Hartree-Fock introduit une erreur dans l'énergie électronique totale de Hartree-Fock (E_{HF}) appelée énergie de corrélation électronique [7] ; donné par :

$$E_{\text{corrélation}} = E_{\text{exacte}} - E_{HF} \quad (\text{Eq. 10})$$

La corrélation électronique peut être évaluée au moyen de méthodes appelées post-HF avec interaction de configuration (CI) [8] et les méthodes de perturbation de MollerPlesset (MP2, MP4, ...)[9].

IV. Méthodes semi empiriques

En chimie, les calculs portent généralement sur des grosses molécules, qui ne peuvent être traitées rigoureusement par les méthodes ab-initio. Les méthodes semi empiriques ne prennent en compte que les électrons de valence, diminuant ainsi le nombre n d'OA (Orbitales Atomiques) et négligent la plupart des intégrales de répulsion électroniques [10]. Les intégrales restantes ne sont pas calculées analytiquement mais ajustées au moyen des paramètres de façon à reproduire des calculs ab initio ou à reproduire des grandeurs mesurables. Les méthodes semi empiriques ont été proposées afin de réduire le coût des calculs ab-initio, qui demeurent élevés malgré la performance de l'outil informatique [11].

Les méthodes semi empiriques sont fondées sur les approximations suivantes :

- La base d'orbitales utilisée est constituée par les orbitales de Slater de la couche de valence.
- Toutes les intégrales bi électroniques à trois ou quatre centres sont soit négligées, soit paramétrées, afin de réduire le nombre d'intégrales à calculer.
- L'application de l'approximation RDN (recouvrement différentiel nul) [12], qui consiste à annuler toutes les intégrales de recouvrement entre deux orbitales atomiques différentes φ_r et φ_s de façon que:

$$\int \varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i = \int \varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i \delta_{rs} \quad (\text{Eq.11})$$

δ_{rs} est le symbole de Kronecker.

L'application du RDN donne trois niveaux d'approximation:

- L'approximation CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) [13].
- L'approximation INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [14].
- L'approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [15], qui consiste à négliger toutes les intégrales dans lesquelles intervient le recouvrement différentiel de deux orbitales atomiques appartenant à deux atomes différents.

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

La fonctionnelle et la dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui associe une fonction $F[f]$ à toute fonction f . En d'autres termes, c'est une fonction de fonction.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi (1927) [16, 17] qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique $\rho(r)$.

La densité électronique est une densité de probabilité représentant la probabilité de trouver un des N électrons dans le volume élémentaire dr et qui s'exprime par le carré de la fonction d'onde intégrée sur les coordonnées des $N-1$ électrons, donnée par l'équation (12):

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (\text{Eq.12})$$

Mais ce n'est qu'en 1964 que la formulation exacte de ce modèle appelé théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) fut proposée par Hohenberg et Kohn[18].

V.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK)

« La densité électronique $\rho(r)$ détermine le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ » Ce premier théorème indique que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque.

« Toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré définit une borne supérieure de l'énergie exacte du système » Ce deuxième théorème montre que la densité électronique exacte associée à un potentiel extérieur $v(r)$ est celle qui minimise cette énergie.

V.2. Equations de Kohn-Sham(KS)

Ces auteurs considèrent un système fictif d'électrons non interagissant dont la densité électronique est égale à celle exacte du système réel. Dans ces conditions, Kohn et Sham (1965)[19] ont introduit des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn. Ils ont réécrit la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn en faisant apparaître un terme d'échange corrélation, soit:

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{Eq.13})$$

L'énergie totale du système $E[\rho(r)]$ devient:

$$E[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{Eq.142})$$

$$\text{Avec: } E_{XC}[\rho(r)] = [T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]] + [V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]] \quad (\text{Eq.15})$$

Cette équation contient en particulier la différence en énergie cinétique des systèmes en interaction et sans interaction.

La résolution des équations de Kohn-Sham se fait d'une manière itérative selon un processus SCF (Self Consistent Field) et aboutit à l'énergie électronique totale du système.

Bien que les équations de Kohn-Sham soient semblables aux équations de Hartree-Fock, elles sont en réalité sans véritable point commun. En effet la description mathématique de la corrélation électronique n'est pas la même pour ces deux méthodes. Dans les méthodes ab initio il faut passer à des méthodes post-HF pour inclure la corrélation par un multi-déterminant ou par une perturbation, alors que dans la méthode DFT la corrélation est incluse dans l'énergie

obtenue. Au plan pratique, la prise en compte de la corrélation électronique dans la DFT ne conduit pas à une augmentation considérable du temps de calcul comme c'est le cas dans les théories de type post Hartree-Fock [20].

Le véritable problème dans l'utilisation de la DFT est de trouver une bonne approximation de la fonctionnelle E_{xc} qui, bien qu'universelle est inconnue. On sait simplement qu'elle dépend du «trou d'échange corrélation» qui n'est autre que la zone de déplétion créée autour de l'électron par un autre électron du fait du respect du principe de Pauli (pour les électrons de même spin) et de la répulsion de Coulomb qui empêche deux électrons de se trouver au même point de l'espace.

V.3. Différents types de fonctionnelles

En pratique on distingue trois grandes familles de fonctionnelles d'échange et de corrélation [21] :

- Les fonctionnelles LDA (Local Density Approximation) [22] basées sur le modèle du gaz uniforme d'électrons. Une meilleure version de l'approche LDA est l'approximation dite LSDA (Local Spin Density Approximation) qui permet d'introduire la densité de spin en partitionnant la densité totale en une contribution de spin α et une contribution des électrons de spin β .
- Pour décrire le caractère non-uniforme de la densité électronique, les méthodes GGA (Generalized Gradient Approximation) ont été introduites afin d'insérer une correction utilisant le gradient de la densité. Nous citerons les fonctionnelles d'échange PW86 [23] (Perdew et Wang), ainsi que celle de Becke [24] (B88) ou bien encore PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) [25]. Nous citerons aussi la fonctionnelle de corrélation PW91[26] et LYP [27] (Lee, Yang et Parr) donnant naissance à la fonctionnelle BLYP [24] par combinaison avec la fonctionnelle d'échange de Becke. Il existe aussi les fonctionnelles méta-GGA utilisant la densité d'énergie cinétique pour correction [28].
- Les fonctionnelles de type hybride combinant une partie de l'énergie d'échange HF et des fonctionnelles de la densité. Nous citerons ici les fonctionnelles très connues comme B3LYP [26] avec 20 % d'échange Hartree-Fock, et PBE0 [27] avec 25 % d'échange Hartree-Fock. Récemment, une nouvelle sous-classe de fonctionnelles hybrides a été développée par différents groupes ; elles sont dites à séparation de portée (Range-SeparatedHybrids, RSH)

[28]. En effet, dans certains cas spécifiques (transfert de charge à longue distance) les hybrides conventionnels ne parviennent pas à traiter correctement les propriétés moléculaires. Cette nouvelle famille de fonctionnelles hybrides inclut ainsi un pourcentage d'échange exact qui n'est plus constant sur la distance inter-électronique.

Références bibliographiques

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, 79, 361, 1926.
- [2] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, 84, 457, 1927.
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 89, 1928.
- [4] V. Fock, *Z. Physik*, 61, 126, 1930.
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 35, 1930, 509, *ibid*, 34, 1293, 1959.
- [6] C. C. J. Roothaan: *Rev. Mod. Phys.* 23, 69, 1951.
- [7] A. Sinanoglu, K. A. Brueckner. *Tree Approaches to Electron Correlation in Atoms*, New Haven, Conn, Yale-University Press, 1970.
- [8] I. Shavitt, *Methods of electronic structure theory*, H. F. Shaefer, Ed. Plenum press, New York, 1977.
- [9] C. Möller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 46, 618, 1934.
- [10] J. L. Rivail, *Éléments de Chimie Quantique à l'usage des Chimistes*, Inter Editions, Paris, 1989.
- [11] C. J. Cramer, *Essential of Computational Chemistry Theories and models*, John Wiley & Sons, England, 2004.
- [12] R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* 20, 239, 1952.
- [13] J. A. Pople, D. P. Santry et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, S129. J. A. Pople et G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43, S136, 1965.
- [14] J. A. Pople, D. L. Beveridge et D. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* 47, 1967, 2026.
- [15] M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899, 1977.
- [16] a) L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23, 1927, 452. b) Fermi, E. *Rend. Accad.*, 6, 602, 1927.
- [17] a) E. Z. Fermi, *Phys.*, 48, 73, 1928 b) E. Z. Fermi, *Rend. Accad.* 7, 342, 1928.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864, 1964.
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133, 1965.
- [20] W. Kutzelnigg, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* 94, 1985, 1991.
- [21] S. F. Sousa, A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Phys. Chem.* 111, 10439, 2007.
- [22] a) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1980, 1200. b) T. Ziegler, *Chem. Rev.* 91, 651, 1991.

- [23] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B. 33, 8800,1986.
- [24] A. D. Becke, Phys. Rev. A.38, 3098,1988.
- [25] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865,1996 b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 1396,1997.
- [26]J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B.46,6671, 1992.
- [27] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B.37,785,1988
- [28] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. 91,146401,2003.
- [29] J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 2, 767, 1934.
- [30] J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 7, 911,1939.
- [31] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486,1936.
- [32] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, J. Chem. Phys. 55, 1981, 117.
- [33] R. Cammi, J. Tomasi, J. Comput. Chem. 16, 1449,1995.
- [34] J. Tomasi, M. Persico, Chem. Rev. 94, 1994, 2027.

Chapitre III.

Résultats et discussion

I. INTRODUCTION

L'énergie solaire photovoltaïque représente une solution pertinente pour relever les défis énergétiques et environnementaux, en raison de son potentiel à promouvoir le développement durable [1–3]. Dans ce cadre, l'évolution des différents types de cellules solaires, en particulier les cellules solaires organiques (OSCs), a connu une progression rapide, attribuable à leurs nombreux avantages. C'est une forme d'énergie renouvelable qui permet de produire de l'électricité grâce à des panneaux solaires photovoltaïques, elle joue un rôle essentiel dans la transition énergétique vers un monde plus durable.

Les cellules photovoltaïques organiques (OPV) à base de petites molécules suscitent un intérêt considérable en raison de leurs avantages par rapport aux polymères et aux matériaux inorganiques. Ces avantages incluent un coût réduit, une pureté contrôlable, une reproductibilité des dispositifs, ainsi que de bonnes propriétés cristallines [4-7].

Cependant, les cellules photovoltaïques organiques font face à des défis majeurs, notamment une durée de vie limitée et des méthodes de synthèse complexes, ce qui entrave leur commercialisation. Il est donc impératif de développer des petites molécules photoactives qui soient à la fois stables et faciles à synthétiser [8-9].

L'architecture A- π -D- π -A est couramment employée pour la conception de matériaux photovoltaïques efficaces, en raison de sa capacité à favoriser le transfert de charge intramoléculaire [10].

Les molécules en étoile présentent plusieurs avantages par rapport aux structures linéaires, notamment une meilleure solubilité, une formation de films optimisée et des propriétés optiques améliorées.

L'objectif de cette étude est de simuler de nouvelles molécules organiques en forme d'étoile susceptibles d'avoir une application dans le domaine photovoltaïque

II. Les composés étudiés

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier théoriquement une série de composés en forme d'étoile, qui sont des bons candidats pour des applications photovoltaïques.

Le composé photoactif que nous désignons par **M1** (voir schéma 1) synthétisé par Chunwu Yang et al. [11]. Il se présente sous la forme d'une étoile, avec une architecture

A- π -D- π -A ; un noyau thiophène-vinyle au centre (D) et des groupes terminaux éthylrhodanine (A), le noyau étant relié aux groupes terminaux par un pont vinyle.

Les composés **M2-M4** sont des composés simulés, ayant le même squelette de base que le composé **M1** et différents par le substituant **R** (Schéma 1). En effet, l'hydrogène (R) a été remplacé par des halogènes, qui sont attracteur par effet inductif et donneur par effet mésomère, à savoir, le fluor dans le composé **M2**, le chlore dans le composé **M3** et le brome dans le composé **M4**.

Nous avons ensuite ajouté aux composés **M2**, **M3** et **M4** un groupement cyano (CN), qui agit comme un attracteur par effet mésomère, et ce en position terminale, attaché à l'azote et remplaçant le groupe éthyle sur chaque cycle rhodanine, aboutissant respectivement aux composés **M5**, **M6** et **M7**.

Nous avons également considéré le composé **M8**, dans lequel le groupe éthyle sur chaque cycle rhodanine a été substitué par un groupement cyano (CN), tout en maintenant R = H.

Afin de voir l'effet de la position sur les propriétés étudié nous avons modélisé le composé **M9**, ou nous avons substitué des Brome en position terminale, sur le cycle rhodanine remplaçant les éthyles.

Concernant le composé **M10**, nous avons rajouté deux cycles thiophènes au centre du composé **M1**.

L'objectif de notre travail est d'analyser l'influence des substituants, de la position et de l'extension de la chaîne conjugué, sur les propriétés photovoltaïques des composés proposés, dans le but de concevoir de nouveaux composés aux propriétés améliorées.

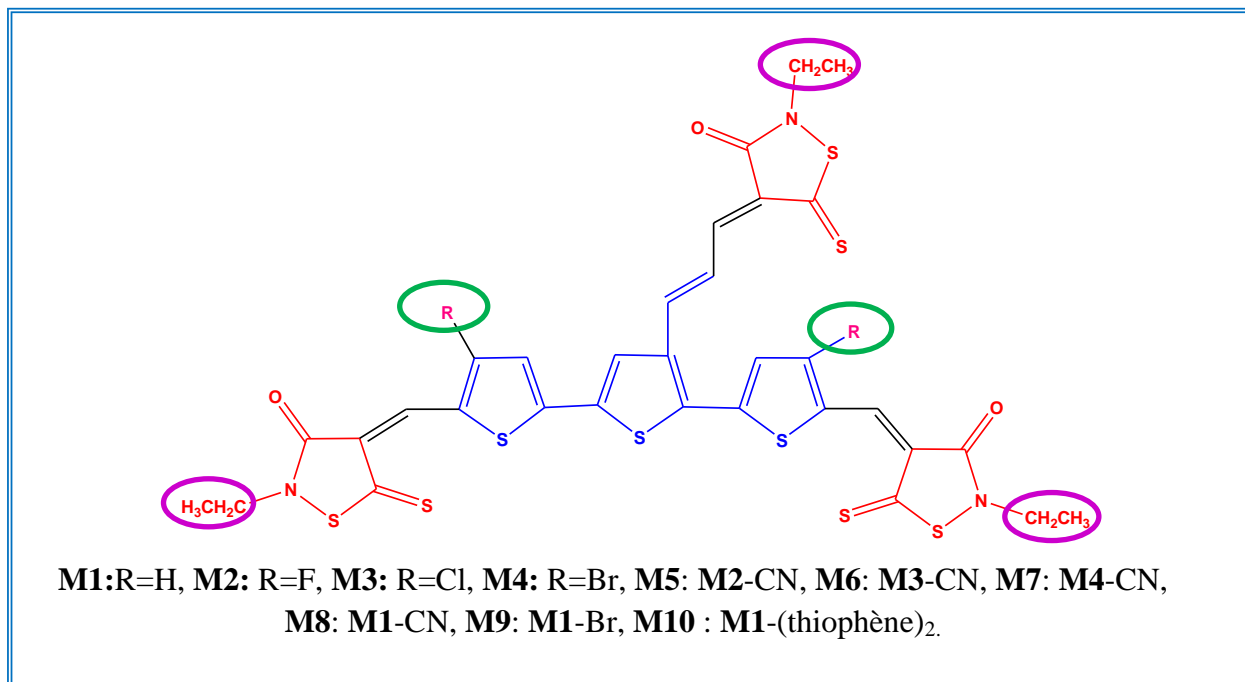


Schéma 1 : Les structures des composés étudiés

II. Choix de la méthode de calcul

Afin de sélectionner la fonctionnelle appropriée pour notre étude, nous avons réalisé des calculs préliminaires, comprenant une optimisation de géométrie suivie de calculs TD-DFT, en utilisant plusieurs fonctionnelles sur la molécule **M1**. Les fonctionnelles retenues sont :HSEH1PBE, B3LYP, LC-BLYP, LC-WPBE, M062X, MPW1PW91, WB97XD, CAM-B3LYP, et B3PW91, avec la base d'orbitale atomique 6-31G(d,p), dans le solvant (chloroforme)

Les résultats concernant les énergies des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), le gap énergétique (E_g), ainsi que la longueur d'onde maximale d'absorption pour les différentes fonctionnelles sont présentés dans le tableau 1. Les spectres UV-Visible simulés sont illustrés dans la figure 1.

Tableau 1: Longueurs d'onde d'absorption théoriques, énergies des orbitales moléculaires frontières et Gap HOMO-LUMO calculé par les différentes fonctionnelles.

Fonctionnelle	λ (nm)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	E_g expérimental
HSEH1PBE	664	-5.73	-3.93	1.8	
B3LYP	661	-5.83	-3.64	2.19	
LC-BLYP	476	-8.26	-1.47	6.79	
LC-WPBE	505	-8.12	-2.05	6.07	
M062X	553	-6.95	-2.88	4.07	1.72
MPW1PW91	616	-6.11	-3.60	2.51	
WB97XD	521	-7.60	-2.02	5.58	
CAM-B3LYP	523	-7.01	-2.53	4.48	
B3PW91	653	-5.96	-3.74	2.22	

Les spectres d'absorption du composé **M1**, avec les différentes fonctionnelles comportent une bande d'absorption principale située dans le visible. Expérimentalement, le spectre de ce composé montre une bande d'absorption dans le visible à 505 nm.

La comparaison des résultats obtenus indique que la fonctionnelle LC-WPBE présente le meilleur accord avec les données expérimentales, la valeur de la longueur d'onde maximale calculée avec cette fonctionnelle, égale à 505 nm, étant en très bon accord avec l'expérience. Les fonctionnelles WB97XD et CAM-B3LYP fournissent également des résultats très proches de la valeur expérimentale.

Remarquons aussi que les fonctionnelles HSEH1PBE, B3LYP et B3P91 donnent des valeurs de la longueur d'onde très éloignées de l'expérience.

L'analyse comparative des gaps énergétiques calculés avec les trois fonctionnelles (LC-WPBE, WB97XD et CAM-B3LYP) avec l'expérience, révèle que la fonctionnelle CAM-B3LYP reproduit le mieux le calcul du gap énergétique. Il est important de souligner que le gap énergétique constitue un paramètre déterminant pour le choix des molécules à utiliser dans les cellules photovoltaïques organiques (OPV).

Dans la suite de notre étude, les calculs seront réalisés en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-31G(d,p).

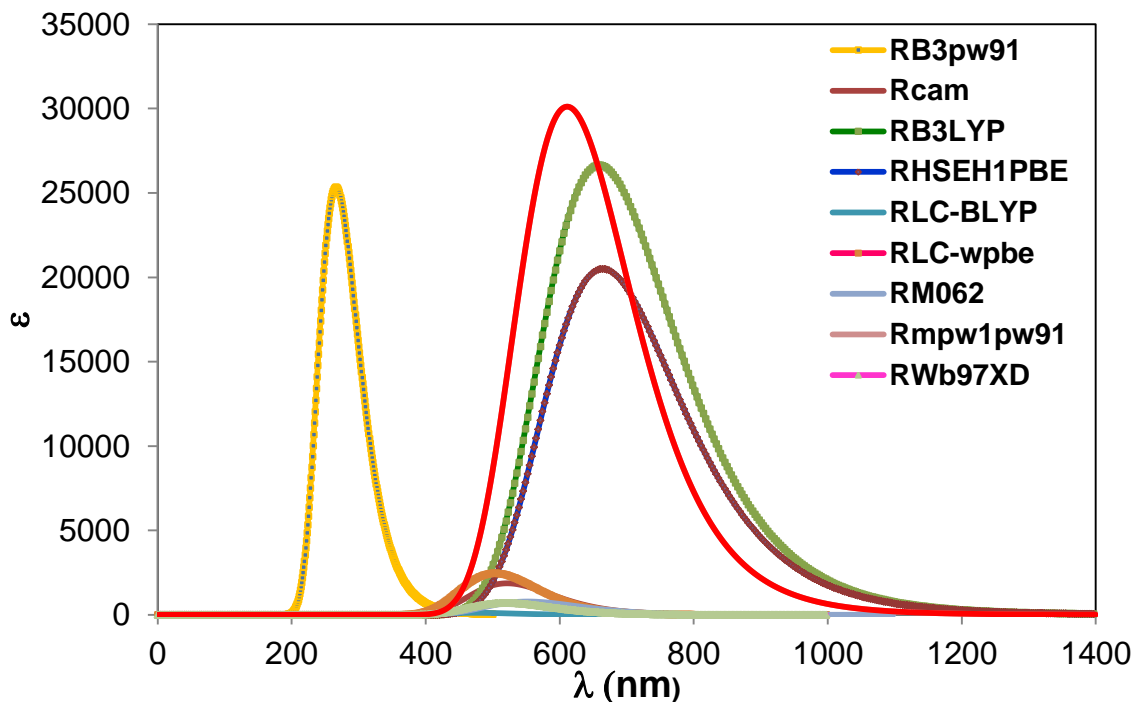


Figure 1 : Spectres UV-Visible théoriques avec les différentes fonctionnelles.

III. Méthodes de calcul

Les calculs réalisés dans cette étude ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09 [12]. Tous les composés ont été optimisés par la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP [13] et la base d'orbitales atomiques 6-31G**, reconnue comme une méthode efficace pour la modélisation des matériaux photovoltaïques organiques. Cette approche permet de prédire les propriétés optiques et électroniques des matériaux, ainsi que les spectres d'absorption et le transfert des charges. Les effets du solvant, le chloroforme, ont été modélisés au moyen du modèle PCM [14].

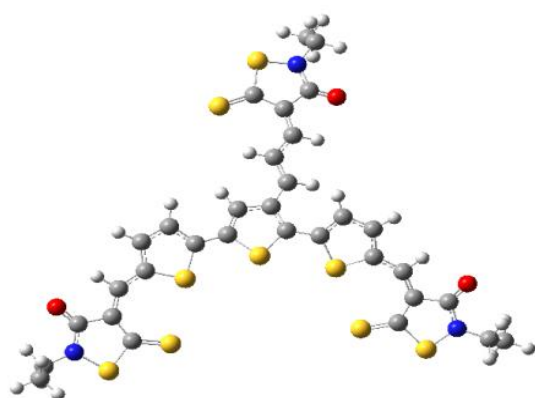
Le logiciel Gauss-View [15] a été employé pour exploiter les résultats obtenus, visualiser les structures en trois dimensions et dessiner les orbitales moléculaires.

IV. Résultats et discussions

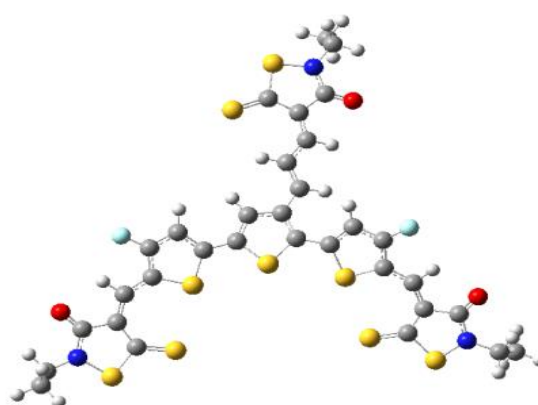
1. Structures optimisées

Nous présentons dans la figure 2 les structures optimisées au niveau CAM-3LYP/ 6-31G**, dans le chloroforme, des composés étudiés, **M1-M10**.

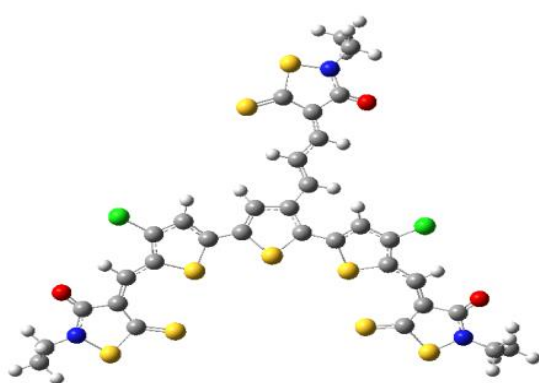
Il convient de rappeler que la molécule **M1** est synthétisée expérimentalement, tandis que les molécules **M2-M10** sont des composés simulés.



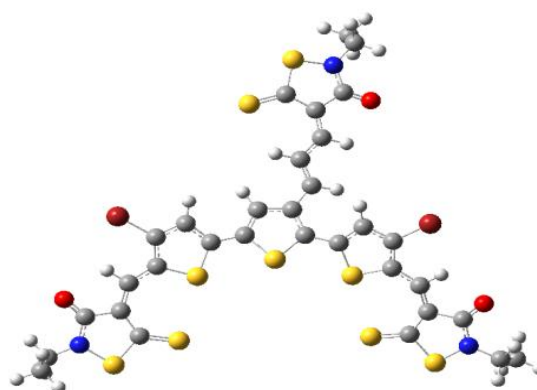
M1



M2



M3



M4

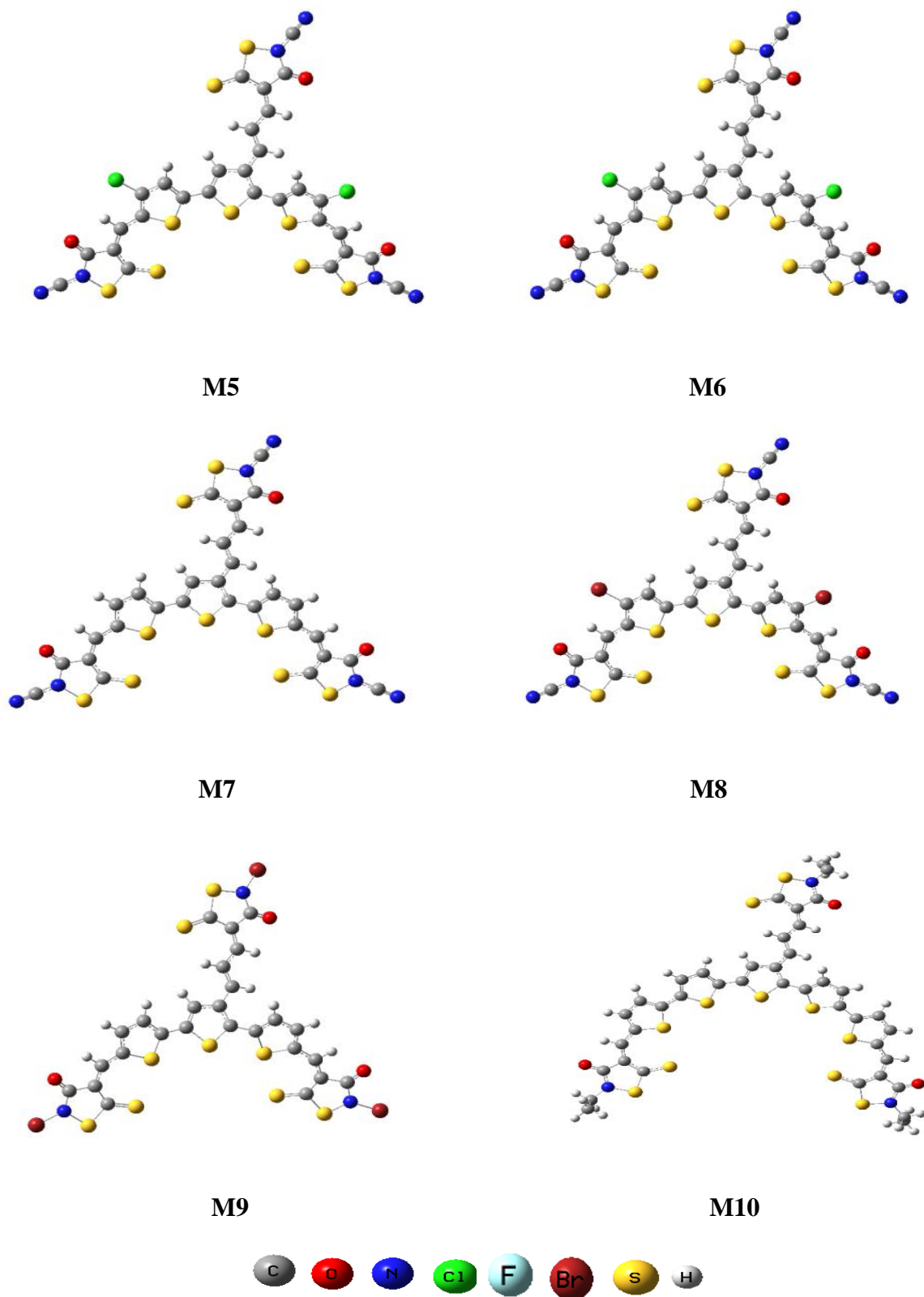


Figure 2 : Structures optimisées des molécules étudiées.

2. Energies des orbitales moléculaires frontières (FMOs)

L'énergie gap (E_g) constitue un facteur déterminant pouvant influencer les propriétés d'un matériau [16–17]. Il représente l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO).

Les résultats des énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO, ainsi que le gap énergétique (E_g) pour les composés étudiés sont données dans le tableau 2. Ces résultats sont obtenus au niveau CAM-B3LYP-6-31G** dans le chloroforme.

Table 2. Energies des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO et énergie gap pour les composés étudiés.

Molécule	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)
M1	-7.013	-2.538	4.47
M2	-7.127	-2.602	4.52
M3	-7.145	-2.636	4.50
M4	-7.136	-2.628	4.50
M5	-7.509	-3.033	4.47
M6	-7.531	-3.059	4.47
M7	-7.513	-3.054	4.45
M8	-7.399	-2.969	4.43
M9	-7.170	-2.718	4.45
M10	-6.661	-2.478	4.183

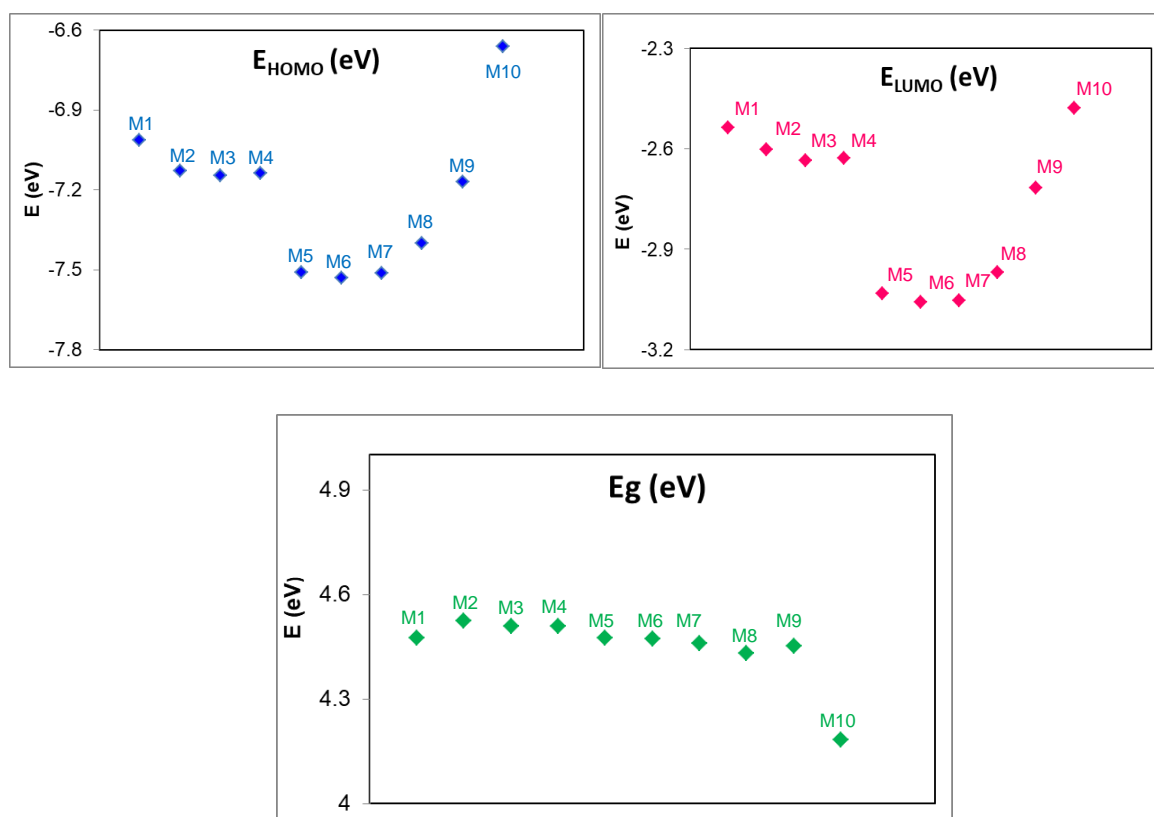


Figure 3 : Représentation des énergies des orbitales moléculaires frontières et du gap énergétique pour les composés étudiés.

Nous remarquons que l'énergie de la HOMO dans les composés **M2-M9** est plus basse que celle de la molécule de référence. Il en est de même pour l'énergie de la LUMO. En revanche, l'énergie des orbitales moléculaires frontières calculée pour le composé **M9** est supérieure à celle de la molécule **M1**.

Nos calculs montrent que la substitution avec les halogènes sur les cycles thiophènes (**M2-M4**) fait augmenter légèrement l'énergie gap (E_g). En effet l'ordre croissant obtenu est le suivant : **M1** < **M4** < **M3** < **M2**. La molécule **M4** (avec le Br) présente le plus petit gap énergétique des molécules simulées.

En substituant des atomes de brome sur les cycles terminaux (rhodanine) de la molécule **M9**, nous remarquons une légère diminution de l'énergie de gap par rapport aux composés **M1** et **M4**, où les atomes de brome sont situés sur les thiophènes.

Le remplacement des groupements éthyles par des groupements cyanures (CN) dans les composés **M2-M4** aboutissant aux composés **M5-M7**, entraîne une diminution du gap énergétique par rapport aux composés équivalents **M2-M4**. Il convient de noter que le gap calculé pour les composés **M5** et **M6** est identique à celui du composé de référence **M1**. En ce qui concerne le composé **M7**, un gap énergétique inférieur à celui de la molécule référence **M1** est observé.

Un gap énergétique encore plus faible est calculé pour le composé **M8**. En effet, nous obtenons un gap d'une valeur de 4,43 eV, qui est inférieur à celui observé pour la molécule de référence **M1** ainsi qu'à ceux calculés pour les molécules simulées **M2-M7**.

Le gap le plus faible est noté pour le composé **M10**. En effet le gap énergétique calculé pour ce composé (4.183 eV) est le plus bas par rapport à tous les composés étudiés.

La représentation des orbitales moléculaires frontières pour les composés étudiés est donnée dans la figure 4.

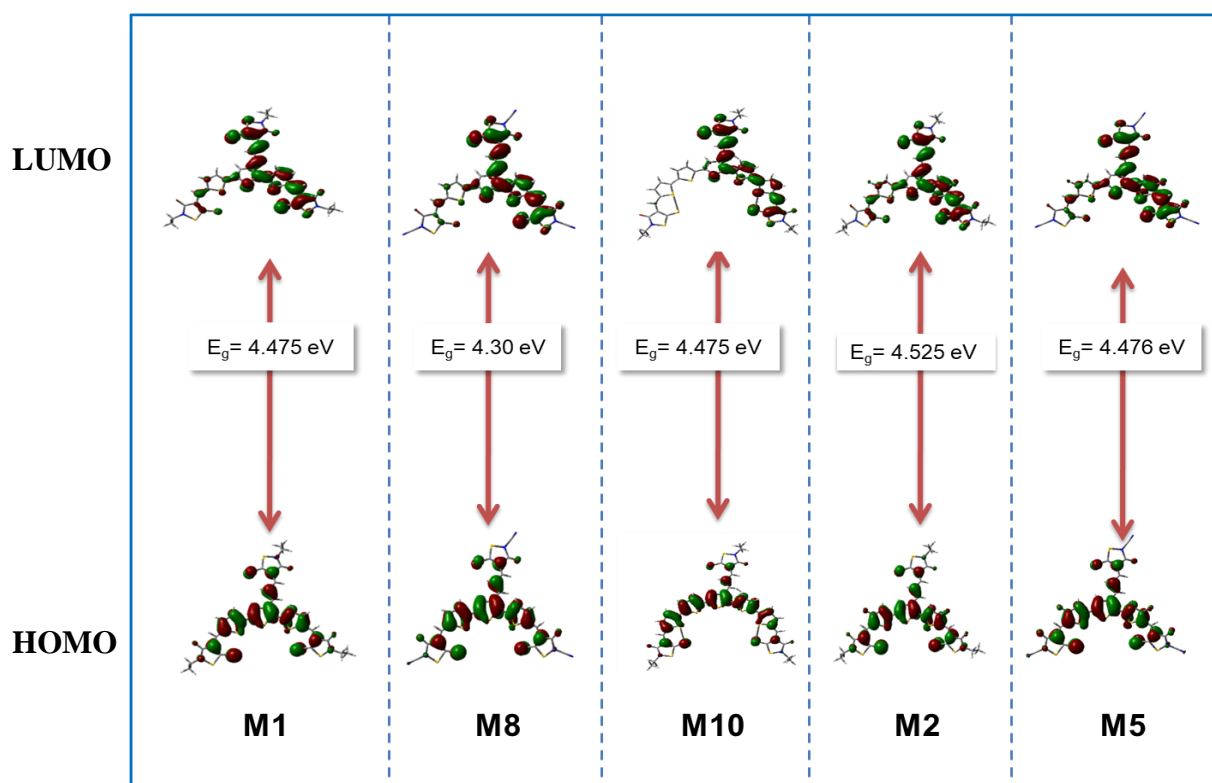


Figure 4 : Représentation des orbitales frontières des composés **M1**, **M2**, **M5**, **M8** et **M10**.

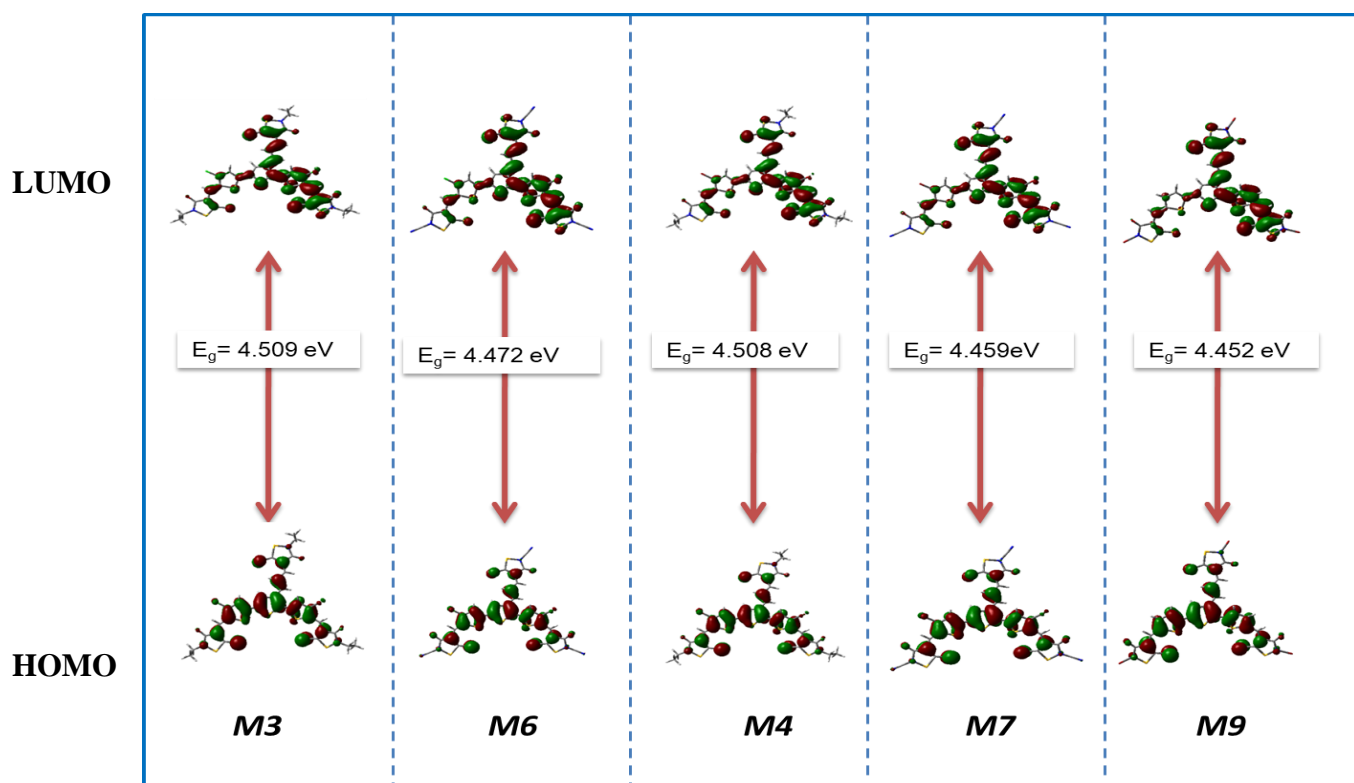


Figure 5 : Représentation des orbitales frontières des composés **M3**, **M4**, **M6**, **M7** et **M9**.

Pour le composé **M1**, la HOMO est délocalisée tout au long du groupement donneur, en particulier sur les trois thiophènes centraux, où une densité significative est observée sur la double liaison.

En ce qui concerne la LUMO, celle-ci est principalement localisée sur le groupement accepteur, constituée des groupes terminaux éthylrhodanine. Il convient de souligner que la densité est essentiellement concentrée sur deux branches de la molécule étoile, tandis que la troisième branche contribue de manière marginale à la LUMO.

Nous notons les mêmes conclusions pour les composés halogénés, la HOMO est délocalisé sur les thiophènes-vinyle et la LUMO centrée sur deux groupements terminaux avec une faible participation du troisième. Nous notons une faible densité sur les halogènes.

3. Calcul des indices de réactivité :

Les propriétés photoélectriques des molécules peuvent être évaluées avec précision à l'aide de paramètres de réactivité chimique, tels que l'affinité électronique adiabatique (EA), le potentiel d'ionisation adiabatique (IP), la dureté chimique (η), l'indice d'électrophilie (ω), ainsi que le pouvoir accepteur (ω^+) et le pouvoir donneur (ω^-) d'électrons [18-20]. Ces paramètres sont donnés avec les relations ci-dessous :

$$\eta = \frac{IP - EA}{2}$$

$$\omega = \frac{(IP + EA)^2}{4(IP - EA)}$$

$$\omega^+ = \frac{(IP + 3EA)^2}{16(IP - EA)}$$

$$\omega^- = \frac{(3IP + EA)^2}{16(IP - EA)}$$

L'affinité électronique adiabatique (EA) et le potentiel d'ionisation adiabatique (IP) sont calculés à l'aide des formules ci-dessous :

$$EA = E(M) - E^-(M^-)$$

$$IP = E^+(M^+) - E(M)$$

$E(M)$ représentent l'énergie totale des espèces neutres, $E^+(M^+)$ et $E^-(M^-)$ représente respectivement l'énergie totale des espèces cationiques et anioniques dans leurs géométries la plus stable. Nous avons donc optimisée les géométries des composés étudiés, espèces cationiques et anioniques en utilisant le même niveaux de calcul, la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-31G (d,p) dans le chloroforme. En raison des contraintes de temps de calcul, nous avons limité les optimisations des espèces cationiques et anioniques aux composés **M1-M4**.

Les résultats obtenus sont répertoriés dans les Tableau 3 et 4 et illustrées dans la figure 6 et la figure 7.

Tableau 3 : Energies des espèces neutres, cationiques, anioniques ; affinités électroniques et potentiels d'ionisation calculées pour **M1-M4**.

Molécule	E(M) (u.a.)	E (M+) (u.a.)	E (M-) (u.a.)	EA (eV)	IP (eV)
M1	-5207.1558473	-5206.9352029	-5207.2884822	3.609	6.004
M2	-5405.5752462	-5405.3489334	-5405.710337	3.676	6.158
M3	-6126.337924	-6126.1113756	-6126.4730012	3.675	6.164
M4	-10349.5511385	-10349.3251528	-10349.6860187	3.670	6.149

Une faible valeur du potentiel d'ionisation traduit une meilleure capacité de transport des trous, tandis qu'une augmentation de l'affinité électronique (EA) indique une forte capacité de transport des électrons.

Les résultats des potentiels d'ionisation des composés étudiés varient entre 6.004 eV et 6.164 eV, dans l'ordre croissant suivant: **M1** < **M4** < **M2** < **M3**. Le composé **M1** présente le potentiel d'ionisation le plus faible, tandis que le composé **M3** affiche le potentiel le plus élevé.

Le composé **M4** démontre ainsi une meilleure capacité de transport de trous par rapport aux autres composés simulés. Il convient également de souligner que les composés simulés **M2** à **M4** présentent des potentiels d'ionisation plus élevés en comparaison avec le composé de référence **M1**.

L'affinité électroniques calculée pour les composés varient entre 3.609 eV et 3.676 eV, dans l'ordre croissant suivant: **M1** < **M4** < **M3** < **M2**. Les molécules simulées présentent une meilleure affinité électronique comparée au composé de référence **M1**. Le composé **M2** montre une affinité électronique la plus élevée et donc la plus forte capacité de transport des électrons, des composés simulés.

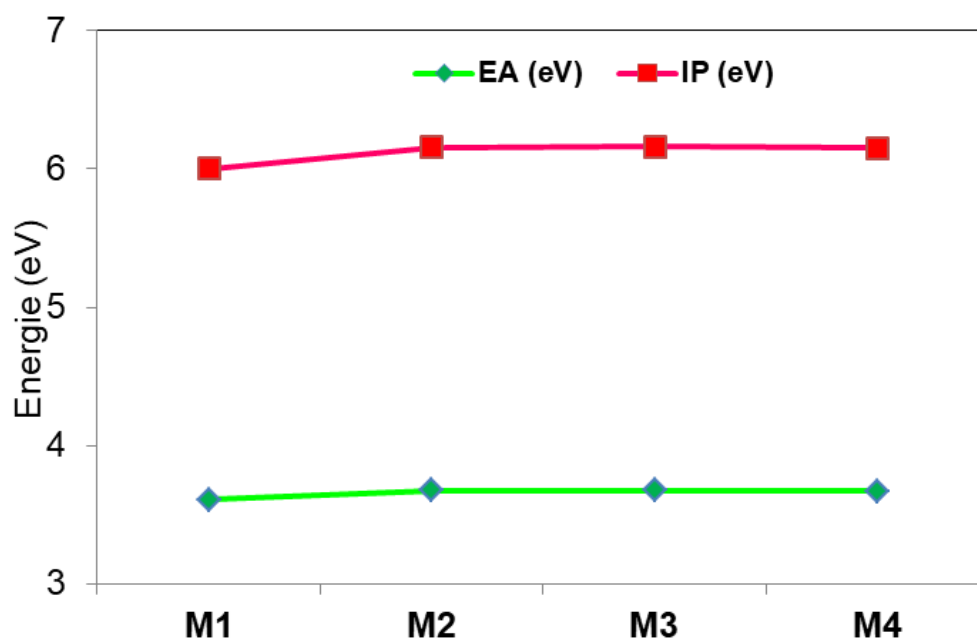


Figure 6: Affinités électroniques et potentiels d'ionisation calculées pour les composés **M1-M4**.

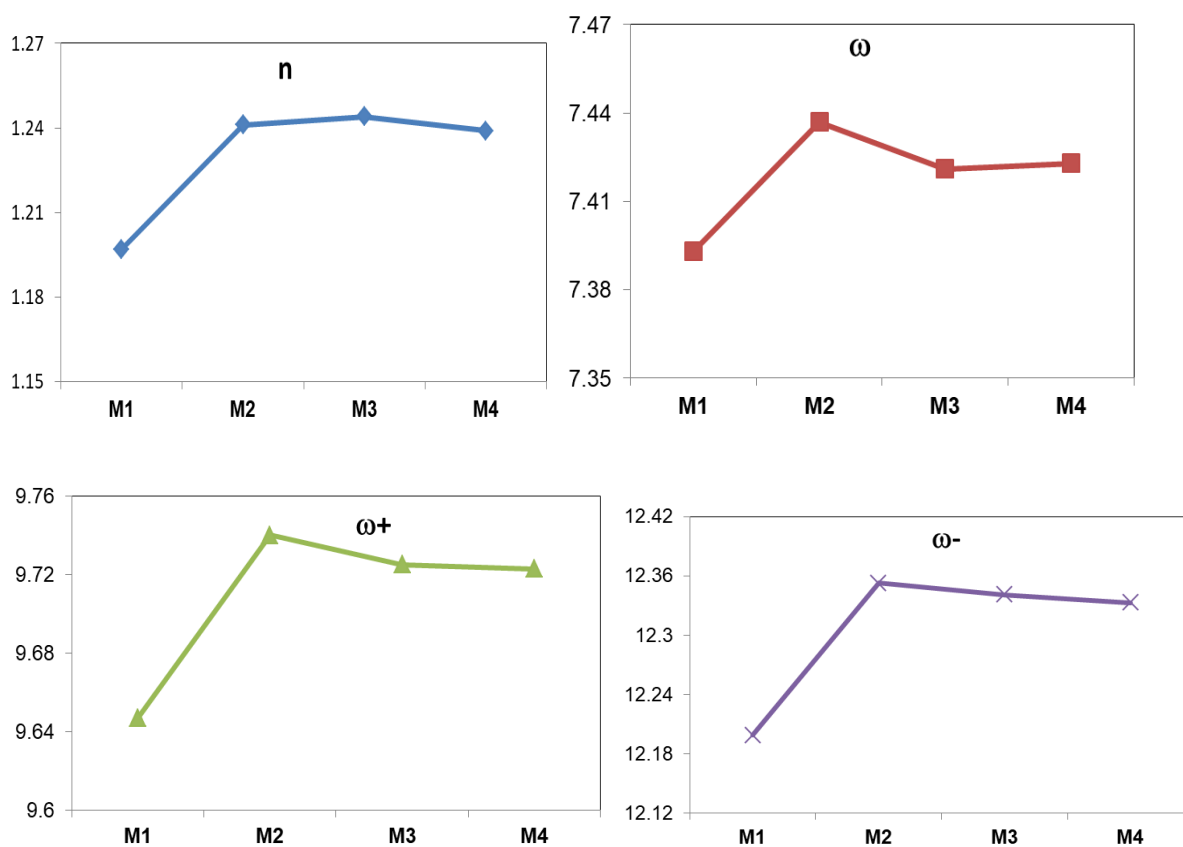


Figure 7: Représentation de La dureté chimique (η), l'indice d'électrophilie (ω), ainsi que le pouvoir accepteur (ω^+) et le pouvoir donneur (ω^-) d'électrons.

Tableau 4: La dureté chimique (η), l'indice d'électrophilie (ω), ainsi que le pouvoir accepteur (ω^+) et le pouvoir donneur (ω^-) d'électrons.

Molécule	η	ω	ω^+	ω^-
M1	1.197	7.393	9.647	12.199
M2	1.241	7.437	9.740	12.353
M3	1.244	7.421	9.725	12.341
M4	1.239	7.423	9.723	12.333

La dureté chimique (η) mesure la résistance des molécules au transfert de charge intramoléculaire. Une dureté plus faible indique un meilleur transfert de charge.

Nos résultats révèlent que les composés simulés présentent une dureté chimique plus élevée que la molécule de référence. Le composé **M3** est identifié comme le plus dur, tandis que le composé **M4** est le moins dur. Par conséquent, le composé **M4** favorise le meilleur transfert de charge parmi les composés simulés.

L'indice d'électrophilie ω exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique supplémentaire. Les énergies de stabilisation des composés peuvent être quantifiées par la valeur de ω et une valeur élevée de ω^+ indique une capacité d'acceptation des électrons.

Les valeurs de ω et ω^+ calculées pour les composés simulés sont supérieures à celles calculées pour le composé de référence **M1** ; plus, est à souligner que le composé **M2** se distingue par ses valeurs maximales de ω et ω^+ , ce qui indique une meilleure capacité d'acceptation des électrons.

4. L'énergie de réorganisation :

L'énergie de réorganisation (ER) est considérée comme l'une des caractéristiques fondamentales permettant d'établir un lien entre la structure moléculaire et le pouvoir de transport de charge des composés.

Elle est divisée en deux composantes : l'énergie de réorganisation interne (ER-int.) et l'énergie de réorganisation externe (ER-ext.).

La composante externe est liée aux effets de polarisation du milieu environnant, tandis que les changements rapides de géométrie interne de la molécule sont mieux décrits par la composante interne.

Dans ce qui suit nous nous intéresserons aux effets de réorganisation interne, l'énergie de réorganisation interne des électrons (λ_e) et des trous (λ_h). Ces énergies sont déterminées à l'aide des équations ci-dessous [21] :

$$\lambda_e = [E^-(M) - E^-(M^-)] + [E(M^-) - E(M)]$$

$$\lambda_h = [E^+(M) - E^+(M^+)] + [E(M^+) - E(M)]$$

Où $E^-(M)/E(M^-)$ représente l'énergie de la molécule neutre calculée dans l'état anionique/cationique, et $E^+(M)/E(M^+)$ est l'énergie de l'espèce cationique/anionique conservant la géométrie de la molécule neutre.

Les résultats des différentes énergies des espèces neutres, cationiques et anioniques sont présentés dans le tableau. De plus, les énergies de réorganisation interne des électrons (λ_e) et des trous (λ_h) pour les composés **M1-M4** sont regroupées dans le tableau 6 et représenté sur la figure 8. Ces calculs ont été réalisés au niveau de la méthode CAM-B3LYP avec le jeu de bases 6-31G (d,p) dans le solvant chloroforme.

Tableau 5: énergies des espèces neutres, cationiques et anioniques.

	Energie (u .a)						
	E(M)	E ⁻ (M ⁻)	E ⁻ (M)	E(M ⁻)	E ⁺ (M ⁺)	E ⁺ (M)	E(M ⁺)
M1	-5207.15585	-5207.28848	-5207.27812	-5207.14387	-5206.9352	-5206.92684	-5207.14827
M2	-5405.57525	-5405.71034	-5405.69942	-5405.56295	-5405.34893	-5405.34103	-5405.56783
M3	-6126.33792	-6126.473	-6126.46176	-6126.32565	-6126.11138	-6126.10362	-6126.3305
M4	-10349.5511	-10349.686	-10349.6742	-10349.5389	-10349.3252	-10349.3172	-10349.5437

Tableau 6: les énergies de réorganisation interne des électrons (λ_e) et des trous (λ_h) pour les composés **M1-M4**.

	λ_e	λ_h
M1	0.608eV	0.434eV
M2	0.632eV	0.417eV
M3	0.640eV	0.413eV
M4	0.652eV	0.420eV

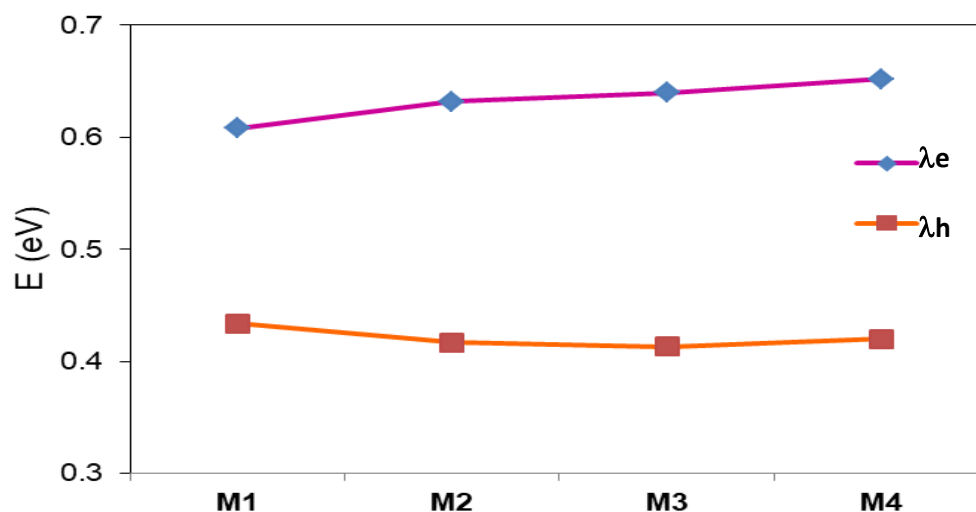


Figure 8: Représentation des énergies de réorganisation λ_e et λ_h .

Les résultats montrent une mobilité électronique plus faible des composés **M2-M4** par rapport au composé de référence **M1**, en raison de leurs faibles valeurs de λ_e . Cependant, les valeurs de λ_e calculées pour ces composés simulés demeurent proches de celle du composé de référence **M1**.

Les composés **M1-M4** présentent une plus faible valeur d'énergie de réorganisation des trous, comparée au composé **M1** ; ce qui indique une mobilité des trous plus élevée pour ces molécules. Ces résultats suggèrent que les molécules conçues, **M5 à M6**, sont mieux adaptées au transport des trous et des électrons dans les cellules solaires organiques (OSCs).

Références bibliographique

- [1]. I. H, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-zahraouy, First-principles calculations of electronic, optical and transport properties of the inorganic metal halide perovskite CsBI₂Br (B = Sn, Ge, Pb) compounds, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 126, 105657, 2021.
- [2]. Y. Raoui, H. Ez-zahraouy, N. Tahiri, O. El Bounagui, S. Ahmad, S. Kazim, Performance analysis of MAPbI₃ based perovskite solar cells employing diverse Charge selective contacts: simulation study, *Sol. Energy* 193, 948–955, 2019.
- [3]. I. Hamideddine, H. Jebari, N. Tahiri, O. El Bounagui, H. Ez-Zahraouy, The investigation of the electronic, optical, and thermoelectric properties of the Ge based halide perovskite AGeI₂Br (a = K, Rb, Cs) compound for a photovoltaic application: first principles calculations, *Int. J. Energy Res.* 46, 20755–20765, 2022.
- [4]. J. Guo, D.O. Balakirev, C. Gu, S.M. Peregudova, S.A. Ponomarenko, Z. Liu, Y.N. Luponosov, J. Min, A. Lei, End group tuning in small molecule donors for organic solar cells, *Dyes Pigments* 175, 108078, 2020.
- [5]. A. Aboulouard, A.G. Gürek, M. El Idrissi, Computational study of organic small molecules based on imidazolinone for photovoltaic applications, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff* 43, 2583–2594, 2021.
- [6]. H. Zhang, Z. Iqbal, Z.E. Chen, Y. Hong, Synthesis of novel sensitizers with a linear conjugated di (1-benzothieno)[3,2-b:2',3'-d] pyrrole unit for dye-sensitized solar cells, *Dyes Pigments* 162, 89–96, 2019.
- [7]. H. Etabti, A. Fitri, A. Touimi Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, Efficient tuning of benzocarbazole based small donor molecules with D- π -A- π -D configuration for high-efficiency solar cells via π -bridge manipulation: a DFT/TDDFT study, *Computational and Theoretical Chemistry* 1208, 113580, 2021.
- [8]. R. Po, J. Roncali, Beyond efficiency: scalability of molecular donor materials for organic photovoltaics. *J. Mater. Chem. C* 4, 3677–3685, 2016.
- [9]. J. Min, Y.N. Luponosov, C. Cui, B. Kan, H. Chen, X. Wan, Y. Chen, S.A. Ponomarenko, Y. Li, C.J. Brabec, Evaluation of electron donor materials for solution-processed organic solar cells via a novel figure of merit. *Adv. Energy Mater.* 7, 1700465, 2017.
- [10]. W. Ni, X. Wan, M. Li, Y. Wang, Y. Chen, A-D-A small molecules for solution processed organic photovoltaic cells. *Chem. Commun.* 51, 4936–4950, 2015.
- [11]. Ch. Yang, T. Cheng, X. Zhu, P. Wang, Ch. Weng, Helou Xie, 30, 19206, 2019.
- [12]. 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., *Gaussian09, Revision D. 01*; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 2009.
- [13]. T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett*, 393, 51–57, 2004.
- [14]. J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev*, 105, 2999, 2005.
- [15]. R. Dennington, T. II. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell, R. Gilliland, *GaussView, Version 3.09*, Semichem, Inc.: Shawnee Mission, KS, 2003.
- [16]. M.U. Khan, R. Hussain, M.Y. Mehboob, M. Khalid, M.A. Ehsan, A. Rehman, M.R.S.A. Janjua, First theoretical framework of Z-shaped acceptor materials with Fused Chrysen core

for high performance organic solar cells, *Spectrochim. ActaPart A Mol. Biomol. Spectrosc* 245, 118938, 2021.

[17]. S.A. Siddique, M.B.A. Siddique, R. Hussain, X. Liu, M.Y. Mehboob, Z. Irshad, M. Adnan, Efficient tuning of triphenylamine-based donor materials for High Efficiency organic solar cells, *Comput. Theor. Chem* 1191, 2020,

[18]. Y. Li, C. Sun, P. Song, F. Ma, Y. Yang, Tuning the electron-transport and electron accepting abilities of dyesthrough introduction of different p-conjugated bridge sand acceptors for dye-sensitized solar cells, *ChemPhysChem* 18 , 366–383, 2017.

[19]. A. Martínez, I. Membrillo, V.M. Ugalde-Saldívar, L. Gasque, Di nuclear copper complexes with imidazole derivative ligands: a theoretical study related to catecholoxidase activity, *J. Phys. Chem. B* 116, 8038–8044, 2012.

[20]. J.L. Gazquez, A. Cedillo, A. Vela, Electro donating and electro accepting powers. *Phys. Chem. A*. 111, 1966–1970, 2007.

[21]. H.L. Tavernier, M.D. Fayer, Distance dependence of electron transfer in DNA: the role of the reorganization energy and free energy, *J. Phys. Chem. B* 104, 11541–11550, 2000.

Conclusion

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés optoélectroniques d'une série de composés en étoile, considérés comme de bons candidats pour des applications photovoltaïques. Ces molécules présentent une architecture de type A- π -D- π -A, caractérisée par un noyau central thiophène-vinyle (D) connecté, via des ponts vinyle, à des groupes terminaux éthylrhodanine (A).

Nos calculs ont été réalisés au moyen de la chaîne de programmes Gaussian 09 au niveau CAM-B3LYP-6-31G(d,p), dans le chloroforme.

Nos résultats ont montré que la substitution avec les halogènes sur les cycles thiophènes fait augmenter légèrement l'énergie gap (E_g). Par contre la substitution de brome sur les cycles terminaux de la molécule de référence, donne une légère diminution de l'énergie gap.

Nous avons noté le gap le plus faible pour le composé M10, où nous avons rajouté deux cycles thiophènes au centre du composé de référence.

La représentation des orbitales moléculaires frontières a révélé que l'orbitale HOMO est délocalisée le long de la partie donatrice, notamment sur les trois unités thiophéniques centrales, tandis que l'orbitale LUMO est principalement localisée sur la partie accepteur, constituée des groupes terminaux éthylrhodanine.

Notre analyse basée sur les indices de réactivité a montré que le composé M4 présente une meilleure capacité de transport des trous par rapport aux autres composés simulés. Les molécules simulées présentent une meilleure affinité électronique comparée au composé de référence M1 et le composé M2 montre donc la plus forte capacité de transport des électrons, des composés simulés.

Les résultats ont montré une mobilité électronique plus faible des composés simulés par rapport au composé de référence M1. Nos composés simulés présentent une mobilité des trous plus élevée par rapport au composé de référence. Ces résultats suggèrent que les molécules conçues, sont mieux adaptées au transport des trous et des électrons dans les cellules solaires organiques (OSCs).

Résumé

Les cellules solaires organiques utilisent des molécules à base de carbone pour convertir la lumière en électricité. Leur légèreté, leur flexibilité et leur potentiel de coût de production inférieur par rapport aux panneaux en silicium en font une alternative prometteuse. Toutefois, leur efficacité et leur stabilité restent des défis majeurs à relever.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude théorique de l'effet de la substitution par des halogènes sur une molécule en forme d'étoile dérivée du terthiophène, reconnue pour son potentiel dans les applications photovoltaïques. Pour cela, nous avons recours à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le logiciel *Gaussian09*, afin de calculer les propriétés optoélectroniques des composés étudiés.

L'analyse portera notamment sur les orbitales moléculaires frontières (HOMO-LUMO), le gap énergétique, les spectres d'absorption UV-Vis, indices de réactivité et l'énergie de réorganisation. Cette étude vise à approfondir la compréhension des effets de substitution sur les propriétés optoélectroniques des matériaux organiques, et à contribuer ainsi au développement de dispositifs photovoltaïques innovants et plus performants.

Mots clés : DFT, Gaussian, cellule solaire organique, matériaux semi-conducteur, indices de réactivité.

Abstract

Organic solar cells use carbon-based molecules to convert light into electricity. Due to their lightweight, flexible nature and potential for lower production costs compared to silicon panels, they are seen as a promising alternative. However, enhancing their efficiency and stability continues to present significant challenges.

This study theoretically investigates the impact of incorporating halogen atoms into a star-shaped molecule derived from terthiophene, which is recognized for its potential applications in solar energy. We employ Density Functional Theory (DFT) using Gaussian09 software to compute the optoelectronic properties of the molecules.

Our analysis emphasizes critical characteristics, including the HOMO-LUMO energy levels, energy gap, UV-Vis absorption spectra, reactivity indices, and reorganization energy.

The objective of this research is to gain a deeper understanding of how chemical substitutions influence the electronic behavior of organic materials, thereby aiding in the advancement of next-generation, high-performance solar cells.

Keywords: DFT, Gaussian, organic solar cell, semiconductor materials, reactivity indices.