

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA



**MEMOIRE DE FIN D'ETUDE  
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER**

**Domain** : Science de la matière

**Filière** : Chimie

**Spécialité** : Chimie Organique

**Présenté par :**

**BOUTRIKA Chahrazed et DAHMANI Charihene**

**THEME**

**Etude théorique des propriétés physico-  
chimiques de quelques colorants utilisés  
dans les cellules photovoltaïques :  
stabilité- réactivité**

**Devant le jury composé de :**

Mr. Ait Yahia Ahmed.	MAA USDB1	President.
Mme. Hamza Kahina.	MCB USDB1	Examinatrice.
Mme. Ati Fella	MAA USDB1	Examinatrice.
Mme. Abtouche Soraya	MCA USTHB	Promotrice.

## **Résumé :**

Les cellules solaires à colorant (DSSC) ont reçu une attention considérable pour transfert d'énergie solaire propre en électricité au cours de la décennie précédente. La colorante fluorescéine est l'un des colorants organiques sans métal ayant un potentiel élevé d'application dans DSSC en raison de son respect de l'environnement, moins coûteux, facile fabrications.

Ici, nous passons en revue les effets des modifications structurales, les modes d'absorption de colorant sur le TiO<sub>2</sub>, les effets de solvant et le colorant, interaction électrolytique sur les performances des DSSC.

Le but de cette étude est d'appliquer le calcul quantique computationnel pour comprendre les propriétés structurales, moléculaires, électroniques de la fluorescéine dérivée de colorants à en utilisent la DFT par la méthode B3LYP avec la base 6-31G(d). Le colorant organique D- $\pi$ -A à base de Fluorescéine (FS) et ses dérivés ont été étudiés variant le groupement donneur comme amine(A), éthène (E), méthane (M), méthoxy (O) et thiophène (T). L'optimisation de la géométrie a été réalisée en phases gaz et solvant. La méthode B3LYP TD-DFT avec 6-31G(d) a été utilisée pour calculer les énergies de l'état excité, les spectres d'absorption d'électrons et les forces d'oscillateur (f) pour des géométries entièrement optimisées.

Le résultat démontre que par rapport aux autres dérivés, le FST et son groupement thiophène ont de petits écarts énergétiques. De plus, les résultats montrent que le FSA a la plus grande valeur LHE, qui dépend de la force de l'oscillateur des colorants.

Le résultat révèle par rapport aux restes dérivés, il est suggéré que FSA et FST présentent des propriétés plus favorables pour l'application dans DSSC.

## **Abstract:**

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) have received considerable attention for transferring clean solar energy into electricity over the past decade. Fluorescein dye is one of the metal-free organic dyes with high potential for application in DSSCs due to its environmentally friendly, less costly, easy fabrications.

Here, we review the effects of structural modifications, dye absorption modes on TiO<sub>2</sub>, solvent and dye effects, electrolytic interaction on DSSC performance.

The aim of this study is to apply computational quantum computing to understand the structural, molecular and electronic properties of dye-derived fluorescein using DFT by the B3LYP method with base 6-31G(d). The organic dye D- $\pi$ -A based on Fluorescein (FS) and its derivatives were studied varying the donor group as amine(A), ethene (E), methane (M), methoxy (O) and thiophene (T). Geometry optimization was carried out in both gas and solvent phases. The B3LYP TD-DFT method with 6-31G(d) was used to calculate excited state energies, electron absorption spectra and oscillator strengths (f) for fully optimized geometries.

The result shows that, compared with other derivatives, FST and its thiophene moiety have small energy gaps. Furthermore, the results show that FSA has the highest LHE value, which depends on the oscillator strength of the dyes.

The result reveals in comparison with the derived residues, it is suggested that FSA and FST present more favorable properties for application in DSSC.

## الملخص:

تلقت الخلايا الشمسية القائمة على الصبغة (DSSC) اهتمامًا كبيرًا لنقل الطاقة الشمسية النظيفة إلى الكهرباء على مدار العقد الماضي. صبغة الفلوريسين هي واحدة من الأصباغ العضوية الخالية من المعادن مع إمكانات تطبيق عالية في DSSC نظرًا لتصنيعها السهل والصدىء للبيئة والأقل تكلفة.

هنا نستعرض تأثيرات التغييرات الهيكلية، وأوضاع امتصاص الصبغة على  $TiO_2$ ، وتأثيرات المذيبات والصبغة، والتفاعل التحليلي الكهربائي على أداء DSSC.

الغرض من هذه الدراسة هو تطبيق الحساب الكمي الحسابي لفهم الخصائص الهيكلية والجزئية والإلكترونية للفلوريسين المشتق من الأصباغ إلى DFT باستخدام طريقة B3LYP مع قاعدة G31-6 (د). تمت دراسة الصبغة العضوية  $D-\pi-A$  القائمة على الفلوريسين (FS) ومشتقاتها لتختلف في مجموعة المانحين مثل الأمين (A) والإيثين (E) والميثان (M) والميثوكسي (O) والثيوفين (T). تم تنفيذ تحسين الهندسة في مرحلتى الغاز والمذيبات. تم استخدام طريقة TD-DFT B3LYP مع G31-6 (د) لحساب طاقات الحالة المثارة وأطياف امتصاص الإلكترون وقوى التذبذب (و) للهندسة المثلى بالكامل.

تظهر النتيجة أنه مقارنة بالمشتقات الأخرى، فإن FST ومجموعة الثيوفين لديها اختلافات صغيرة في الطاقة. بالإضافة إلى ذلك، تظهر النتائج أن FSA لديه أعلى قيمة LHE، والتي تعتمد على قوة مذبذب الصبغة.

تكشف النتيجة فيما يتعلق بالبقايا المشتقة، يُقترح أن FSA و FST لهما خصائص أكثر ملاءمة للتطبيق في DSSC.

## *Remerciements*

Je remercie tout d'abord Dieu tout puissant de m'avoir donné la force, la patience, la volonté et le courage et la connaissance afin d'accomplir ce modeste travail.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce à l'association de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à mon encadreur Madame **ABTOUCHE Soraya**, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Nous tenons à remercier les membres du jury Madame **ATI Fella** et **AIT YAHIA** et **HAMZA Kahina** d'avoir acceptés de juger ce modeste travail.

Mes sincères remerciements s'étendent au chef d'option de chimie organique, Madame **SALHI Nassima** pour ses encouragements et les dispositions de nombreuses exigences qui ont également qui a fait réussir cette thèse.

Aussi, Je désire remercier les professeurs de l'université de Bab Zouar USTHB, qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de notre étude universitaire.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

## *Dédicace*

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma très chère mère **M'HIDI Lamia**, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, je t'aime et je te souhaite une longue vie.

Mon cher père **BOUTRIKA Toufik** qui n'a pas arrêté de m'encourager et de sacrifier pour que je puisse franchir tout obstacle durant mes années d'études, que dieu me le garde en très bonne santé.

À mes chers frères **Islem, Mohamed** pour leur appui et leur encouragement.

À mon âme, ma chère grand-mère **CHORFA Khira**, que j'aurais aimé être avec nous aujourd'hui.

À tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite de succès, mes amis d'enfances : **Lydia** et **Manel**.

À tous les cousins, et les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant et spécialement  
Khadidja, feriel et alaededine.

Sans oublier mon binôme **DAHMANI Charihene** pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

*Chahrazed*

# *Dédicace*

Je dédie ce travail à :

Je dédie mon diplôme à mon père, qui est toujours présent dans mon cœur. Ton fruit a réussi mon père, et a même triomphé de son cours. Il n'a été découragé ni par la vie ni par les gens, tu n'as pas rompu car tu vois ses racines en marchant dans mes ambitions et mes rêves que nous avons construits ensemble, rassurez-vous, votre gentillesse et vos efforts n'ont pas été vains, Que Dieu ait pitié de votre âme et vous récompense de la meilleure des récompenses.

Merci de remplir mon cœur.

Ma chère mère, je te dédie le succès que j'ai atteint quand la vie me pesait et ma détermination, car quand je te verrai, je pourrai peut-être passer à autre chose. tu vu la lumière en moi et j'y ai cru, et ce n'est rien d'autre qu'un accomplissement par la grâce de Dieu, alors votre position à côté de moi, sans vous après Dieu, cela n'aurait pas été.

A ceux qui me soutiennent et ne m'abandonnent pas. A la confidente de mes secrets, ma sœur Ikram, merci à toi et à ton mari Muhammad. A mes frères, chacun en son nom, avec qui je partage les plus beaux et doux moments, je vous remercie pour votre soutien.

À ma cousine Karima, et les amis que j'ai connu jusqu'à maintenant et spécialement Khadîdja feriel, Alaeddine. Qu'il m'a beaucoup aidé dans ce travail je le remercie, et à mon ami d'enfance kawther.

Et sans oublier mon âme sœur avant d'être mon binôme qui nous sommes toujours ensemble.  
Chahrazed BOUTRIKA

Je me félicite moi-même, qui a été digne de toutes les épreuves et de tous les défis malgré la matinée de perte, j'ai décidé d'aller de l'avant. Et complétant le chemin avec tous les efforts et le dévouement, et enfin me voici annonçant que j'ai atteint ce que je cherchais.

*Charihene*



## Liste des figures

<b>Figure 1 :</b> Schéma de la structure d'une cellule solaire de 2ème génération à base de CIGS ainsi que son diagramme de bandes d'énergie.....	4
<b>Figure 2 :</b> Silicium Monocristallin .....	5
<b>Figure 3 :</b> Silicium polycristallin.....	6
<b>Figure 4 :</b> Silicium Amorphe.....	6
<b>Figure 5 :</b> Silicium pérovskite .....	7
<b>Figure 6 :</b> Silicium organique colorant .....	7
<b>Figure 7 :</b> les composants de la cellule solaire colorant .....	7
<b>Figure 8 :</b> Schéma d'une cellule à colorant à base de nanoparticules de TiO <sub>2</sub> ainsi que son diagramme de bandes et le principe d'absorption et de séparation des charges dans ces cellules.....	8
<b>Figure 9 :</b> Structure de fluorescéine avec les dérivés utilisés.....	12
<b>Figure 10 :</b> Diagramme de Jablonski : émission de fluorescence .....	13
<b>Figure 11 :</b> Les différents types de transition.....	23
<b>Figure 12 :</b> Appareil d'UV-VISIBLE .....	24
<b>Figure 13 :</b> Appareil de IR .....	24
<b>Figure 14 :</b> Les structures géométriques avec Nom IUPAC du nos colorants.....	27
<b>Figure 15 :</b> Représentation schématique d'une structure de type (push-pull).....	28
<b>Figure 16 :</b> Les structures optimisées par DFT B3LYP 6-31G(d) des cinq colorants.....	31
<b>Figure 17 :</b> Les OFM à l'état fondamental solvaté des colorants optimisés obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d) .....	35
<b>Figure 18 :</b> gap des colorants optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d) (gaz et solvant).....	36
<b>Figure 19 :</b> Le moment dipolaire des colorants optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d).....	37
<b>Figure 20 :</b> La dureté chimique des colorants optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d) .....	40
<b>Figure 21 :</b> Le potentiel chimique des colorants optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d).....	41
<b>Figure 22 :</b> L'indice d'électrophili global des colorants optimisés obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d) .....	42

<b>Figure 23</b> : Les différentes vibrations calculées à l'état gaz et solvate des colorants optimisés obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d).....	43
<b>Figure 24</b> : UV-Vis Spectrum FSA TD/B3LYP/6-31G(d).....	45
<b>Figure 25</b> : Les OFM des colorants état solvate TD /B3LYP/6-31G(d) .....	46
<b>Figure 26</b> : gap d'énergie des colorants avec le semi-conducteur et électrolyte état solvant TD/B3LYP 6-31G (d).....	48
<b>Figure 27</b> : le moment dipolaire des colorants optimisées obtenues par TD/B3LYP/6-31G(d) .....	49
<b>Figure28</b> : spectre d'électrophili en fonction de la dureté chimique TD/B3LYP/6-31G(d) .....	51
<b>Figure 29</b> : spectre UV des colorants état solvate TD/B3LYP/6-31G(d).....	51

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Tableau comparatif des différentes générations de cellules solaire .....	5
<b>Tableau 2</b> : Les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité .....	10
<b>Tableau 3</b> : Les caractéristiques physico-chimiques des fluorescéines.....	12
<b>Tableau 4</b> : les énergies HOMO ( $E_{\text{HOMO}}$ ), LUMO ( $E_{\text{LUMO}}$ ) et le gap ( $\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ ) en eV obtenus par la méthode B3LYP avec les bases 6-31G(d) et 6-311G .....	29
<b>Tableau 5</b> : Les longueurs des liaisons et les angles dièdres dans état gaz et solvato sont calculer par DFT B3LYP 6-31G (d) .....	32
<b>Tableau 6</b> : énergie d'HOMO et LUMO, GAP d'énergie en eV et moment dipolaire en D des colorants optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d) .....	34
<b>Tableau 7</b> : Potentiel chimique ( $\mu$ ), dureté globale ( $\eta$ ), d'électrophile global ( $\omega$ ) potentiel chimique (PI), affinité électronique (AE) des colorants calculés au niveau en eV DFT/B3LYP/6-31G(d) mes amis d'enfances .....	39
<b>Tableau 8</b> : Intensité et fréquence IR en $\text{cm}^{-1}$ des colorants optimisés obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d) .....	44
<b>Tableau 9</b> : énergie d'HOMO et LUMO, GAP d'énergie en eV et moment dipolaire en D TD/B3LYP/6-31G.....	47
<b>Tableau 10</b> : Paramètres chimiques potentiel chimique ( $\mu$ ), dureté globale ( $\eta$ ), d'électrophile global ( $\omega$ ) en eV des colorants optimisées obtenues par TD/B3LYP/6-31G(d) .....	50
<b>Tableau 11</b> : Données spectrales d'absorption calculées des composés étudiés obtenus en phase gazeuse et en phase solvant TD/B3LYP/6-31G(d) .....	52

## Listes des abréviations et des symboles :

AE	Affinité électronique
AM1	Austin model 1
BC	Bande de conduction
B3LYP	Becke three parameter functional and the Lee-Yang-Parr functional
D	Debye
DFT	Density functional theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
DSSC	dye-sensitized solar cell (cellule solaire à colorant)
D- $\pi$ -A	Donneur- $\pi$ -accepteur
Eq	équation
FS	Fluorescéine
FSA	Fluorescéine attachée avec une amine
FSE	Fluorescéine attachée avec un éthane
FSM	Fluorescéine attachée avec un méthane
FSO	Fluorescéine attachée avec le groupe méthoxy
FST	Fluorescéine attachée avec un thiophène
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Orbite moléculaire la plus occupée)
IR	Infrarouge
LHE	Light harvesting efficiency (Efficacité de la récolte de la lumière)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbite moléculaire la moins occupée)
L	Liaison
$\eta$	Dureté globale
PI	potentiel d'ionisation
PV	photovoltaïque
UV-Visible	Ultraviolet-Visible
TD-DFT	Théorie fonctionnelle de la densité dépendante du temps
TiO <sub>2</sub>	oxyde de titane
$\omega$	Indice d'électrophilie

# SOMMAIRE

## *Sommaire*

### *Liste des figures Liste*

### *des tableaux*

### *Liste des abréviations*

### *Résumé*

### *Introduction générale..... 1*

## **Chapitre I : Introduction et généralité**

### **Partie 1 : Généralités sur les cellules photovoltaïques ..... 3**

#### **I. Introduction ..... 3**

#### **II. Généralité ..... 3**

#### **III. Différentes générations : principe et rendement..... 3**

##### *1) Première et deuxième génération..... 4*

##### *2) Troisième génération ..... 4*

#### **IV. Les différents types des cellules photovoltaïques ..... 5**

##### *1) Le silicium monocristallin..... 5*

##### *2) Le silicium polycristallin (multicristallin)..... 6*

##### *3) Silicium amorphe (nanocristallin) ..... 6*

##### *4) Cellules pérovskites ..... 7*

##### *5) Les cellules organiques à colorants (Grätzel)... 7*

#### **V. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques..... 8**

#### **VI Influence de la température ..... 9**

### **Partie 2 : Généralité sur colorants..... 10**

#### **I. Introduction ..... 10**

#### **II. Généralité..... 10**

#### **III. Utilisation ..... 11**

#### **IV. Les propriétés physico-chimiques des colorants..... 11**

#### **V. Les colorants utilisés dans les cellules à colorant ..... 11**

#### **VI. Les fluorescéines..... 12**

##### *1) Principe de la fluorescence ..... 13*

## Chapitre II : Généralités sur la chimie quantiques

I.	<b>Introduction</b> .....	14
II.	<b>Généralités sur les méthodes de chimie quantique</b> .....	14
1)	<i>Approximation de Born-Oppenheimer</i> .....	15
2)	<i>Approximation LCAO</i> .....	15
3)	<i>Les méthodes semi-empiriques</i> .....	15
4)	<i>La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</i> .....	16
a.	<i>Les bases modernes de la DFT</i> .....	17
b.	<i>Les fonctionnels hybrides</i> .....	17
c.	<i>Les bases 6-31G et 6-311G</i> .....	18
	1.c <i>Dans la base 6-31G</i> .....	18
	2.c <i>Dans la base 6-311G</i> .....	18
III.	<b>Les orbitales moléculaires</b> .....	18
1.	<i>Les orbitales frontières HOMO et LUMO</i> .....	19
IV.	<b>Descripteurs globaux de réactivité dérivant de la DFT</b> .....	19
V.	<b>Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT</b> .....	20
VI.	<b>Les calculs théoriques des propriétés optoélectroniques</b> .....	21
1.	<i>La forces d'oscillation</i> .....	21
2.	<i>L'efficacité de la récolte de lumière</i> .....	21
3.	<i>La tension photoélectrique en circuit ouvert</i> .....	21
VII.	<b>La description du solvant</b> .....	22
V.	<b>Logiciels utilisés</b> .....	22
VI.	<b>Etude spectroscopique</b> .....	23
VII.	<b>Techniques d'analyses utilisées</b> .....	24
a.	<i>La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible</i> .....	24
b.	<i>Spectre infrarouge</i> .....	25

## Chapitre III : Résultats et discussion

I.	<b>Introduction</b> .....	26
II.	<b>Choix de la fonctionnelle et la base pour le calcul</b> .....	29
III.	<b>Méthode et procédure de calcul</b> .....	29
	1. <i>Méthode de calcul</i> .....	29
	2. <i>Procédure de calcul</i> .....	30
IV.	<b>Partie géométrique</b> .....	30
	1. <i>La distance</i> .....	32
	2. <i>Angle dièdre</i> .....	33
VIII.	<b>Paramètres chimiques de réactivités à l'état fondamental</b> .....	33
	1. <i>Orbitales frontières Moléculaires (OFM)</i> .....	33
	2. <i>GAP d'énergie <math>\Delta E</math></i> .....	36
	3. <i>Le moment dipolaire</i> .....	37
IX.	<b>Les propriétés électrochimiques</b> .....	38
	a. <i>Potentiel d'ionisation</i> .....	40
	b. <i>Affinité électronique</i> .....	40
	c. <i>La dureté (<math>\eta</math>)</i> .....	40
	d. <i>Un potentiel chimique</i> .....	41
	e. <i>L'indice d'électrophile global (<math>\omega</math>)</i> .....	42
X.	<b>Analyse spectroscopique</b> .....	42
<b>Etat excite</b>		
I.	<b>Propriétés opto-électronique</b> .....	45
	1) <i>Orbitales frontières Moléculaires (OFM)</i> .....	45
	2) <i>L'électrolyte et semi-conducteur</i> .....	48
	3) <i>Le moment dipolaire</i> .....	49
II.	<b>Les propriétés électrochimiques</b> .....	50
	1) <i>La dureté (<math>\eta</math>)</i> .....	50
	2) <i>Un potentiel chimique</i> .....	50
	3) <i>L'indice d'électrophile global (<math>\omega</math>)</i> .....	50
III.	<b>Propriétés d'absorption</b> .....	51
	1) <i>Spectres d'absorption</i> .....	53

<b>IV. Propriétés photovoltaïques</b> .....	54
1) <i>Efficacité de récolte de la lumière (LHE)</i> .....	54
2) <i>La tension photoélectrique en circuit ouvert (<math>V_{oc}</math>)</i> .....	54
<b>V. Conclusion</b> .....	55
<b>Conclusion générale</b> .....	56

# Introduction générale

# **Introduction Générale**

Au 21<sup>ème</sup> siècle, la génération des énergies renouvelables est le sujet principal de la plupart des recherches du monde scientifique et technologique points de vue. La croissance démographique dans le monde rend ce sujet plus critique dans tous les domaines. La protection de l'environnement est depuis peu une préoccupation majeure, et les besoins énergétiques de l'humanité augmentent à un rythme effréné. De nombreuses pistes de recherche se concentrent sur l'utilisation des énergies renouvelables, dont l'énergie solaire, en raison de l'intérêt des chercheurs à découvrir des alternatives propres et durables aux méthodes de fabrication actuelles et à développer de nouvelles stratégies.

Les cellules solaires photovoltaïques sont des dispositifs électroniques capables de convertir l'énergie lumineuse en un courant électrique et d'utiliser tous les spectres de la lumière visible. Les photovoltaïques (PV) sont une technologie d'énergie renouvelable prometteuse qui pourrait résoudre le problème de la demande énergétique pour la vie future. Les développements de la cellule photovoltaïque passent par différentes générations. La première génération basée sur des cellules en silicium. La deuxième les cellules solaires de génération utilisent une fine couche de semi-conducteur polycristallin, et la troisième génération de la cellule solaire classée en quatre classes, nommément cellules solaires à nano cristaux, cellules solaires polymères, cellules solaires à colorant et cellule solaire concentrée.

Actuellement, les cellules solaires de la troisième génération sont constituées de semi-conducteurs nanostructures, de colorants et d'électrolytes redox. Il est connu sous le nom de cellules solaires à colorant (DSSC) et a été créé pour atteindre un niveau d'efficacité élevé tout en restant moins coûteux.

Les cellules solaires à colorant jouent un rôle important pour représenter une filière photovoltaïque prometteuse solution pour résoudre le problème de la demande énergétique. Il est moins cher à produire que homologues en silicium, présentent d'excellentes performances en intérieur et offrent potentiellement applications dans l'énergie solaire intégrée au bâtiment. Les DSSC ont reçu une attention considérable pour transformer le solaire propre transformée en électricité au cours de la décennie précédente.

Notre premier objectif est d'évaluer l'efficacité des agents colorants utilisés sur les cellules solaires, Ceci a été modélisé en faisant la méthode de chimie quantitative. Le bon colorant doit répondre aux exigences suivantes ; un large spectre d'absorption, longue stabilité, non toxique et bon adsorption à la surface du semi- conducteur.

Le travail présenté est composé de 3 parties :

La première partie divisée en deux chapitres, le premier chapitre aborde brièvement le concept général des différents types de cellules solaires, et sur L'idée fondamentale de l'énergie photovoltaïque est la conversion directe de l'énergie solaire en électricité par l'utilisation d'un matériau semi- conducteur c'est ta dire le fonctionnement des cellules solaires à colorant, et l'effet de la température sur les DSSC.

Dans le deuxième chapitre on a parlé sur les généralités des colorants et leurs utilisations dans les cellules photovoltaïques. On précise dans notre étude sur la fluorescéine et ce caractère physico- chimique avec leur fonctionnement.

Concernant la deuxième partie, est consacré aux rappels bibliographiques des méthodes de la chimie quantique implémentées dans le programme GAUSSIAN 09. Dans ce chapitre, nous avons mentionné les théories de Hartree-Fock et de la fonctionnelle de la densité qui représentent les outils de base des calculs utilisés dans cette thèse.

Et la 3ème partie est les résultats et discussion ; nous avons effectué une comparaison des colorants FS, FST, FSM, FSO, FSE, et FSA en utilisant le programme Gaussian 09, qui est basé sur la densité fonctionnelle (DFT) et la théorie de la densité fonctionnelle dépendante de temps (TD-DFT), avec les fonctions de corrélation et d'échange B3LYP et le jeu de base 6-31G(d) et la méthode semi-empirique AM1. Avec l'étude de l'effet du solvant sur les colorants étudiés .

Partie I :  
introduction et  
généralité

Chapitre I :

Généralités sur les  
Cellules photovoltaïques

# Généralité sur les Cellules photovoltaïques

## **I Introduction :**

Nous exposerons dans ce premier chapitre, le potentiel de l'énergie solaire comme source d'énergie alternative pour souligner l'importance de développer l'énergie photovoltaïque à bas coût de production. En effet, un panneau solaire est une technologie propre sans nuisance ni impact sur l'écosystème et permet de diminuer les pertes liées au transport de l'énergie. Le principe de base d'énergie photovoltaïque repose sur la transformation directement la lumière du soleil en électricité, sans intermédiaire, directement grâce à un matériau semi-conducteur[1].

## **II Généralité :**

Une cellule photovoltaïque ou photopile, est un composant électronique, qui est exposé la lumière (photons), génère une tension électrique (volt) ; cet effet est appelé l'effet photovoltaïque. La photovoltaïque c'est la conversion directe de la lumière solaire en électricité. Le mot "photo" vient du grec qui veut dire lumière et "voltaïque" vient du nom d'un physicien Italien Alessandro Volta qui a beaucoup contribué à la découverte de l'électricité, et qui à partir de son nom on a aussi nommé l'unité de tension électrique le "vol". La photovoltaïque c'est la manière la plus élégante de produire de l'électricité. Elle se produit :

- Sans bruit.
- Sans parties mécaniques.
- Sans que des produits toxiques soient libérés[2].

## **III Différentes générations : principe et rendements :**

La lumière du soleil prend en moyenne 8 minutes et 20 secondes pour atteindre la terre, nous fournissant de la chaleur et de l'électricité. Il n'y a qu'en 1839 que le physicien français Edmond Becquerel a découvert l'effet photovoltaïque, qui consiste à transformer la lumière en électricité. Edmond Becquerel a été le premier à mettre en évidence les effets électriques que produisent les rayons solaires dans une pile composée d'électrodes de platine et de cuivre oxydé plongeant dans une solution électrolytique acide. Il a expliqué dans un "Mémoire" les effets chimiques et électriques causés par la lumière solaire [3,4].

### 1) Première et deuxième génération :

La technologie de cellule photovoltaïque la plus ancienne est basée sur le silicium cristallin massif, la première génération. C'est aussi la technologie la plus utilisée dans le pays. En effet, le silicium présente de nombreux avantages pour le photovoltaïque. C'est le deuxième élément chimique le plus abondant de la croûte terrestre, et la microélectronique sur Si est bien établie (très utilisée dans l'industrie de la microélectronique). Son écart de 1,12 eV lui permet également d'atteindre un rendement idéal de l'ordre de 33 % [5].

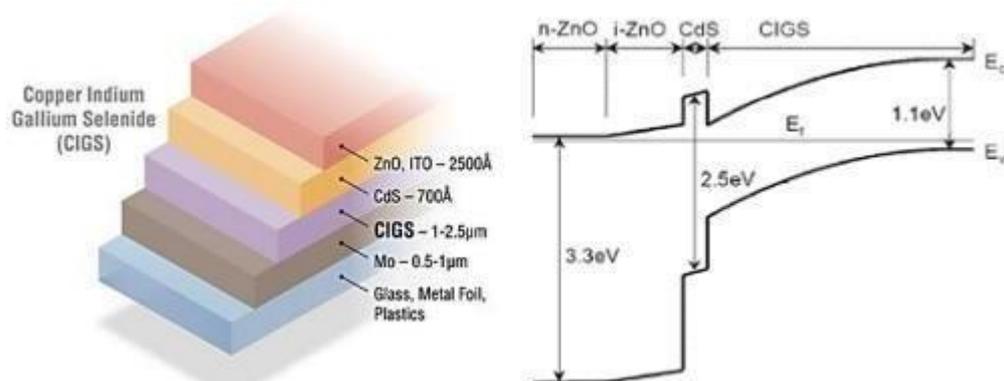


Figure 1 : Schéma de la structure d'une cellule solaire de 2ème génération à base de CIGS ainsi que son diagramme de bandes d'énergie [5].

### 2) La troisième génération :

La troisième génération regroupe plusieurs technologies différentes qui n'ont pas la même application. Il existe des cellules multi-jonctions avec une efficacité maximale de 46%, qui sont utilisées dans les applications aérospatiales et sont très coûteuses. Cette génération comprend également d'autres concepts nouveaux tels que l'utilisation de porteurs chauds, l'utilisation de bandes d'énergie intermédiaires, le thermo photovoltaïque, etc. Certaines technologies visent à réduire le prix des cellules photovoltaïques et à les rendre flexibles et/ou transparentes, comme les cellules photovoltaïques organiques avec un rendement maximum de 13,2 %. Certaines technologies de cette génération mettent en œuvre des architectures complexes visant à améliorer l'absorption ou la collecte des charges générées, comme les cellules à concentration ou les batteries à base de boîtes quantiques, de nanoparticules ou de nano fils [5].

Et les différents types de cette génération sont :

- ❖ Les cellules à base de nanofils.
- ❖ Les cellules à absorbeurs ultra-minces (ETA : Extremely Thin Absorber).
- ❖ Les cellules solaires à colorant (Dye Sensitize Solar Cells – DSSC).

*Tableau 1: Tableau comparatif des différentes générations de cellules solaire. [5].*

Génération	Matériaux utilisés	Rendements records (NREL)	Prix	Épaisseur
1 <sup>ère</sup>	Silicium mono & poly – cristallin massif	26,7%	Moyen	~200 µm
	Couches minces			
2 <sup>ème</sup>	Silicium amorphe	22,6% (CIGS)	Bas	<10 µm
	CdTe, CIS, CIGS, CZTS			
3 <sup>ème</sup>	- Couches minces « avancées » (organiques, DSSC, pérovskites)	22,1% (pérovskites)		
	- Nouveau concepts (Porteurs chauds, concentration, tandem, multijonctions, thermoPV)	46% (multijonctions)	Elevé mais dépend des techno.	Dépend des techno.
	- Architectures complexes (Nanofils, nanoparticules, quantum dots)	17,8% (nanofils)		

#### **IV Les différents types des cellules photovoltaïques :**

Il existe différentes technologies, que l'on peut diviser en deux grandes catégories : La première catégorie est à base de silicium (monocristallin, polycristallin, amorphe et ruban). Il couvre environ 88% de la production mondiale :

##### **1) Le silicium monocristallin :**

Les cellules monocristallines sont des photopiles élaborées à partir de silicium cristallisé en un cristal unique, présentent un bon rendement à fort et moyen éclaircissement et sont parmi les plus performantes (de 10 à 16 %), sa fabrication est relativement complexe, ce qui justifie son coût élevé[4].



*Figure 2 Silicium Monocristallin.*

## 2) Silicium polycristallin (multicristallin) :

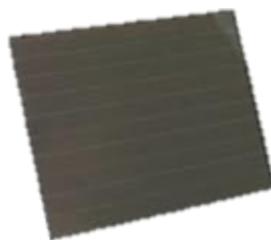
Sont fabriquées à partir d'un bloc de silicium cristallisé sous forme de cristaux multiples appelé grains. Leur rendement moyen est de 11 à 13 % la société japonaise Mitsubishi a établi en février 2010 un nouveau record pour ce matériau (cellule 15\*15cm) avec un rendement de 19,6% obtenu en laboratoire, Ces cellules sont généralement utilisées pour les applications de type toiture car elles sont moins onéreuses que les cellules monocristallines et possèdent un meilleur retour sur investissement[4].



*Figure 3 Silicium Polycristallin*

## 3) Silicium amorphe (nanocristallin) :

Les cellules amorphes se composent de couches de silicium très minces appliquées sur un support en verre, en plastique souple ou en métal. A l'origine, leur rendement était plus faible (6 à 10%), mais la technologie évolue rapidement, ils fonctionnent avec un éclairage faible ou diffus (même par temps couvert, y compris sous éclairage artificiel de 2 à 3000 lux). Il offre l'avantage d'être facilement déposable sur de grandes surfaces, d'avoir un fort coefficient d'absorption et leur cout est très peu d'énergie lors de sa fabrication, raccourcissant ainsi son retour sur investissement énergétique[4].



*Figure 4: Silicium Amorphe*

Et pour la deuxième catégorie est celle des cellules solaires à couches minces on a comme exemple :

#### 4) Cellules pérovskite :

Matériaux hybride comprenant à la fois des composés organiques et inorganiques ou un halogénure d'étain, dans sa couche active. Le rendement de conversion des cellules solaires à pérovskite a progressé très vite en relativement peu de temps dans les laboratoires, depuis les 3,8% au Japon en 2009 jusqu'à 21,1% en mars 2016. Bon marché, elles sont en développement industriel, mais il reste encore à résoudre certains de leur défaut, notamment leur instabilité : les pérovskites sont des cristaux fragiles et solubles et notamment parce qu'elles contiennent du plomb ou de l'étain, matériau toxique[8].



Figure 5: silicium pérovskite

#### 5) Les cellules organiques à colorant (Grätzel) :

Les cellules solaires à colorant ou cellules Grätzel (DSSC) font également partie de la troisième génération de cellules photovoltaïques. Ils ont été initialement développés par Grätzel et O'Regan en 1991 et donnent un rendement 7,1% très prometteur. La cellule est constituée d'un substrat en verre recouvert d'un matériau conducteur transparent. Des nanoparticules de  $TiO_2$  ont été déposées dessus. Des molécules de colorant sont adsorbées à la surface de ces nanoparticules. La cellule est alors remplie d'électrolyte, ici I<sup>3</sup> - /I<sup>-</sup>[5].



Figure 6: silicium organique colorant

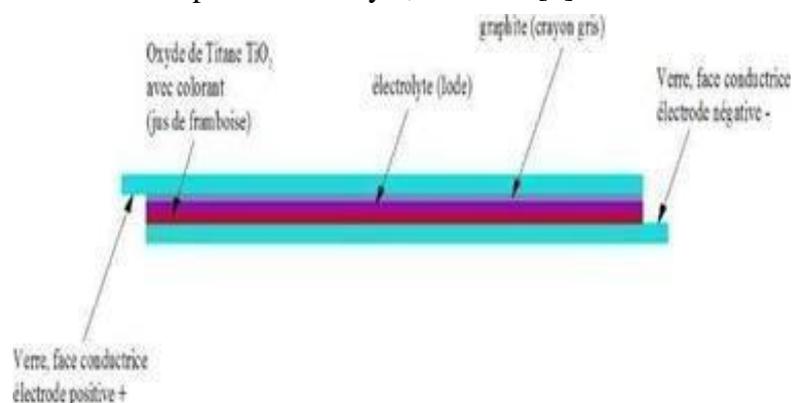


Figure 7: les composants des cellules solaire colorant

## V Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques :

Cellules photovoltaïques utilisent l'effet photoélectrique pour générer de l'électricité en courant continu en absorbant le rayonnement solaire. Cet effet permet aux cellules de convertir directement l'énergie lumineuse des photons en électricité à travers le matériau semi-conducteur porteur de charge[8].

Une cellule témoin est un type de dispositif photo-électrochimique, ce qui signifie qu'elle fonctionne différemment des cellules inorganiques conventionnelles. Un électron "saute" de l'orbitale moléculaire le plus haut énergie occupée (HOMO) à l'orbitale moléculaire le moins énergie occupée (LUMO) en raison de l'absorption et de l'excitation des photons par la surface du colorant greffe de la couche d'oxygène métalloïde. Ensuite, le colorant excite et injecte ses électrons dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>[9].

Les colorants organiques agiront comme un absorbeur dans cette cellule et produira la paire électron-trouble puisqu'il possède une lacune qui convient à l'absorption des photons. Elle forme une hétérojonction de type II avec le TiO<sub>2</sub>. L'électron sera donc séparé par cette jonction, transporté via le TiO<sub>2</sub>, puis collecté par le matériau conducteur transparent. Selon les réactions d'oxydo-réduction, la charge positive générée dans le colorant sera transférée dans l'électrolyte :  $3I^- + 2h\nu_{colorant} + \rightarrow I_3^-$ .

Le colorant est ainsi régénéré. Le potentiel redox standard  $E_0$  peut être utilisé pour représenter le niveau de fermi de l'électrolyte. Une nouvelle réaction d'oxydo-réduction transfère la charge positive actuellement présente dans l'électrolyte à l'électrode de platine :  $I_3^-$

+  $2 ePt - \rightarrow 3I^-$ . Grâce à l'amélioration de chaque composante de cette cellule, il a été possible d'atteindre des rendements maximums de 13% [5].

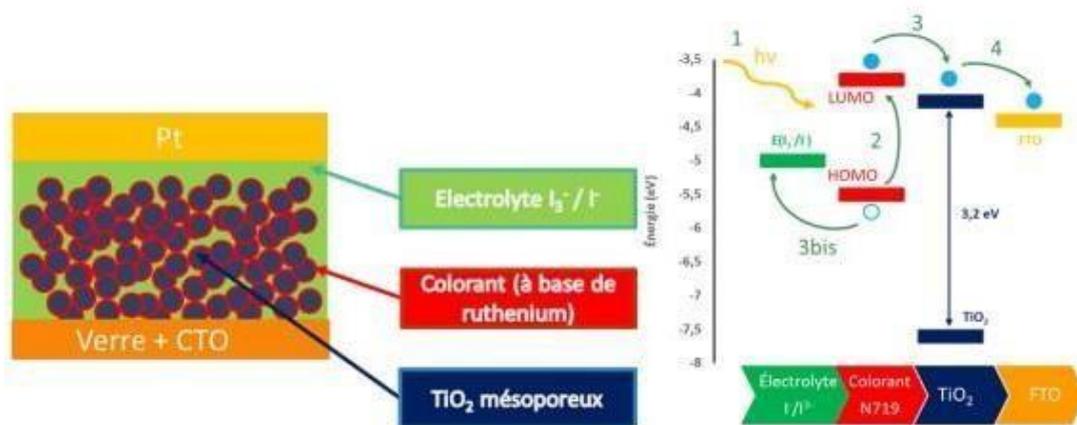


Figure 8: Schéma d'une cellule à colorant à base de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> ainsi que son diagramme de bandes et le principe d'absorption et de séparation des charges dans ces cellules[5].

Selon la structure du semi-conducteur, on distingue deux types de phases différentes : la photocathode et la photo-anode. La première phase (photoanode) représentant le fonctionnement des cellules et se compose de matériaux qui donnent des électrons de type "n". À titre d'illustration, les semi-conducteurs les plus couramment utilisés pour la photoanode sont le TiO<sub>2</sub>, le ZnO, le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et le SnO<sub>2</sub>. Au cours des deux dernières décennies, des progrès considérables ont été réalisés pour améliorer les caractéristiques des semi-conducteurs. En raison de ses caractéristiques exceptionnelles et de sa facilité de mise en œuvre, ces dernières ont montré que le TiO<sub>2</sub> est le semi-conducteur qui a été le plus efficace jusqu'à présent. Les faibles coûts de production, l'abondance, la biocompatibilité et la non-toxicité de ce matériau le rendent intéressant pour une utilisation dans la phase photoanode des cellules photovoltaïques. En outre, ce matériau est unique en ce sens qu'il peut être trouvé dans la nature sous trois formes cristallines différentes, à savoir l'anatase, la brookite et le rutile, qui présente une forme thermodynamique stable. Les deux formes, anatase et rutile, diffèrent de la brookite en ce qu'elles sont plus faciles à travailler en laboratoire[3].

## **VI Influence de la température :**

La température est un paramètre important dans le comportement des cellules. En effet, les panneaux solaires photovoltaïques fonctionnent à plein rendement autour de 25°C, qui diminue d'environ 0,25% pour chaque degré au-dessus de 25°C. L'exposition à une chaleur excessive fait chuter la tension entre les cellules solaires, ce qui diminue leur capacité de production optimale.

L'augmentation de la température d'une cellule solaire (en silicium) peut affecter négativement ses performances. Lorsque la température augmente, le courant augmente légèrement et la tension de la cellule diminue davantage, de sorte que la capacité de production diminue et que l'efficacité diminue. L'endroit où les cellules solaires sont affectées par la chaleur varie en fonction de la technologie utilisée. Les cellules à couches minces sont moins affectées par la chaleur que les cellules monocristallines. Les semi-conducteurs sont sensibles à la chaleur. Une augmentation de la température réduit la bande interdite et affecte donc les paramètres du semi-conducteur. L'énergie de l'électron augmente et l'énergie nécessaire pour rompre la liaison entre l'électron et le noyau diminue. Cela provoque une augmentation du courant et une diminution de la tension à mesure que la température augmente[10].

Chapitre II :

**GENERALITES**

**SUR COLORANTS**

## GENERALITE SUR COLORANTS

### **I. Introduction :**

Les cellules solaires à colorant (DSSC) sont des cellules solaires à couches minces prometteuses appartenant à la troisième génération de cellules photovoltaïques. Ils utilisent des colorants naturels ou synthétiques liés de manière covalente à la surface de semi-conducteurs à large bande interdite pour piéger la lumière. Capturez la lumière. Les colorants sont sans doute les composants les plus importants des DSSC et peuvent être utilisés comme sources d'énergie. Les colorants sont sans doute les composants les plus importants des DSSC, allant des molécules organiques trouvées dans la nature aux complexes métalliques synthétiques avec des ligands organiques[11].

### **II. Généralité :**

L'homme perçoit la couleur qui est complémentaire au domaine de longueur d'onde que la substance colorée absorbe. Par exemple, si l'objet absorbe de la lumière entre 580 et 590 nm qui sont le jaune, nous percevons alors la couleur complémentaire qui est le bleu [2].

La couleur d'un colorant dépend essentiellement de sa structure, cette structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont les composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, qui sont :

- Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé et permet l'absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet ;
- L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support. Les auxochromes sont issus des groupes NH<sub>2</sub>, OH, COOH, SO<sub>3</sub>H ;
- Le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être appliqué en milieu aqueux[2].

*Tableau 2: les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité*

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### **III. Utilisation :**

Les colorants ont de nombreuses applications dans différents domaines :

- Dans les industries pharmaceutiques (colorantes et conservatrices).
- Dans les industries cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- Dans les industries agro-alimentaires (les colorants alimentaires).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical.
- Dans le domaine d'énergie renouvelable (dans les cellules photovoltaïques partir des colorants organiques)[12].

### **IV. Les propriétés physico-chimiques des colorants :**

Les états d'énergie des électrons d'une molécule sont définis de manière quantique par des orbitales moléculaires. Un électron ne peut changer d'état d'énergie, c'est-à-dire changer d'orbitales, que s'il lui est communiqué une énergie suffisante, égale à la différence des niveaux d'énergie des orbitales[2].

Pour les colorants, il existe des groupes chromophores qui ont la propriété d'absorber les UV, la bande d'absorption se déplace de l'ultraviolet vers le visible à mesure que le nombre de doubles liaisons conjuguées augmente. À partir de 8 doubles liaisons conjuguées, les corps absorbent dans le visible. Tout en augmentant, en décalant vers les plus grandes longueurs d'onde (donc le visible) ; on y trouve l'intensité du maximum d'absorption. Il s'ensuit que les longueurs d'onde réfléchies sont également dans le visible ; la substance devient colorée[2].

### **V. Les colorants utilisés dans les cellules à colorants :**

Les colorants utilisés dans ce type de cellule doivent absorber sur une large gamme du spectre visible et doivent s'adsorber fortement sur les surfaces semi-conductrices et rester stables pendant des années d'exposition à la lumière du soleil. Le complexe Ru-polypyridyle utilisé par Graetzel répond à presque tous ces critères, bien que la sensibilisation à de nombreuses longueurs d'onde puisse certainement être améliorée. Les colorants photo-sensibilisant pour ce type de cellules comprennent non seulement des complexes métalliques tels que le ruthénium, mais également d'autres types de colorants organiques, qui peuvent améliorer l'efficacité de conversion. Les chercheurs poursuivent leurs efforts pour créer d'autres colorants photo-sensibilisant utiliser dans ce type de cellule solaire qui présentent une commutation de façon remarquable :

- ✓ Une augmentation du rendement ;
- ✓ Une précision excellente ;
- ✓ Un coût remarquable[2].

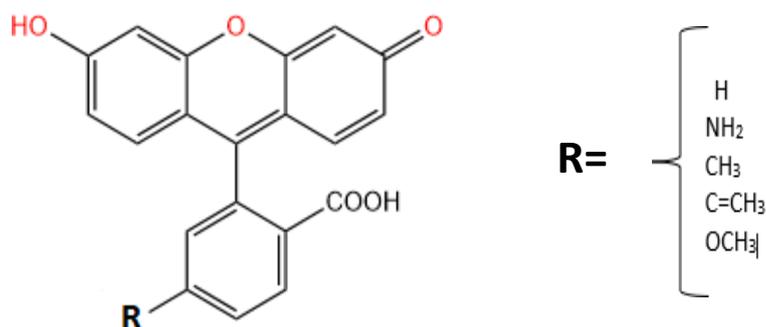
## VII Les fluorescéines :

Les molécules fluorescéines ont la propriété d'absorber le rayonnement optique incident (excitation) et de récupérer rapidement (quelques nanosecondes) l'énergie absorbée sous forme d'émission lumineuse (fluorescence) dans le visible ou le proche ultraviolet. Il émet une longueur d'onde supérieure à celle du faisceau incident.

*Tableau 3: les caractéristiques physico-chimiques des fluorescéines*

<b>La formule</b>	<b>C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>.</b>
<b>Nomenclature</b>	Acide 2-(3-hydroxy-6-oxo-6H-xanthène-9-yl) benzoïque
<b>Masse molaire</b>	332,31 gmol <sup>-1</sup>
<b>La densité</b>	1,602 g/ml
<b>Point de fusion</b>	314 à 316 0C (597 à 601 0 F, 587 à 589 K)
<b>Apparence</b>	Poudre sombre ou rouge
<b>Solubilité</b>	Légèrement soluble dans l'eau et l'alcool

La fluorescéine a des spectres d'absorption dans l'eau et l'alcool de 380 nm à 512 nm, et d'émission de 510 nm à 517 nm (Biswas, Bhattacharya, Sen, & Moulik, 1999). Elle possède une forte absorptivité molaire à la longueur d'onde du laser argon 488 nm. Son rendement quantique de fluorescence élevé et sa grande photo-stabilité en font un marqueur fluorescent très utile et sensible. Dans le commerce, de nombreux dérivés de la fluorescéine sont disponibles, comme l'isothiocyanate de fluorescéine et l'ester de succinimidyle de fluorescéine (Sjoback, Robert. Nygren, Jan. Kubista, 1995)[11].



*Figure 9: structure de fluorescéine avec les dérivés utiliser.*

### 1) Principe de la fluorescence :

Le phénomène de fluorescence peut être compris en termes de diagramme d'énergie de Jablonski. Par exemple un schéma comparant le phénomène de retour à l'équilibre de la fluorescence et de la phosphorescence. Lorsqu'une molécule est dans un état excité après absorption d'un photon, elle revient au niveau d'énergie le plus bas de l'état excité par relaxation (transfert d'énergie au solvant notamment après une collision). La durée de vie de ces relaxations vibrationnelles non radiatives est d'environ 10-12 s. La molécule revient alors à l'état fondamental par transitions internes ou externes (chocs avec d'autres molécules) ou par luminescence. Cette émission, lorsqu'elle se produit, est appelée fluorescence. Dans le cas de la fluorescence, la multiplicité de spin est conservée.

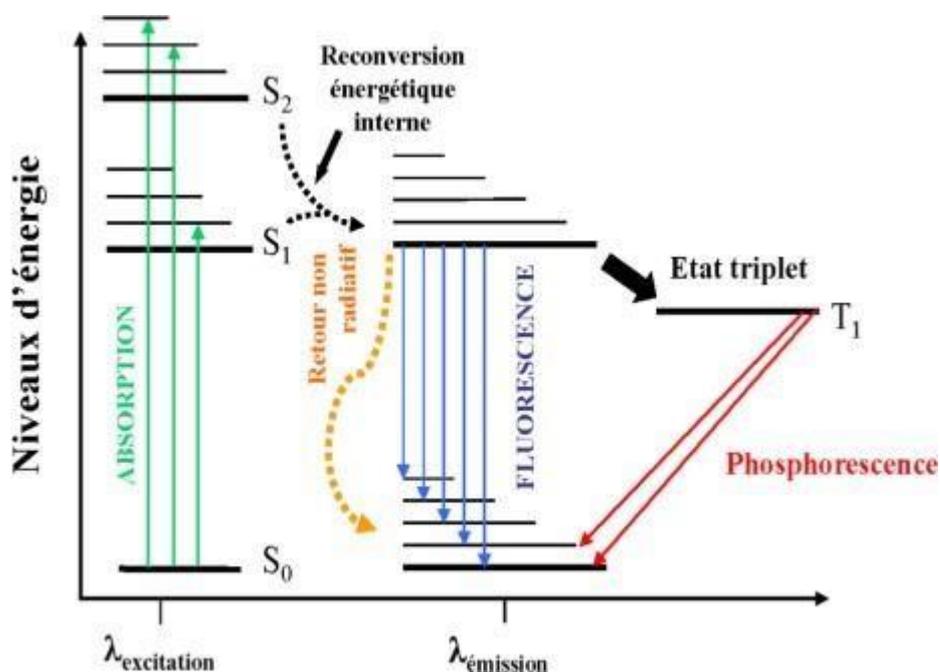


Figure 10: Diagramme de Jablonski : émission de fluorescence[13].

Partie II :  
Méthode et  
approximation de la  
chimie quantique

## Généralité sur la chimie quantique

### **I Introduction :**

La modélisation moléculaire permet de fournir des informations qui ne peuvent être obtenues empiriquement ; ainsi, par exemple, pour connaître la structure de l'état de transition d'une réaction donnée, ce qui est impossible à réaliser expérimentalement, on recourt à des méthodes analytiques théoriques. Celles-ci reposent essentiellement sur la chimie assistée par ordinateur, qui regroupe plusieurs domaines tels que la chimie quantique, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire[13].

Une molécule est correctement décrite par sa forme géométrique et ses propriétés thermodynamiques. Les visualisations doivent refléter toutes ces caractéristiques. Le problème de base est de représenter une molécule à l'écran au plus près du "réel".

### **II Généralités sur les méthodes de chimie quantique :**

La chimie quantique est une branche de la chimie qui s'appuie sur les principes de la physique quantique pour étudier les propriétés des molécules et des réactions chimiques. Elle s'intéresse notamment à la structure électronique des atomes et des molécules, ainsi qu'à la façon dont les électrons interagissent pour former des liaisons chimiques. Le comportement électronique et nucléaire des molécules étant responsable des propriétés chimiques ne peut être décrit adéquatement qu'à partir de l'équation du mouvement quantique (équation de Schrödinger) et des autres postulats fondamentaux de la mécanique quantique[14] :

$$\mathbf{H} \hat{\Psi} = \mathbf{E}\Psi \dots\dots\dots (1)$$

Où

- $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système,
- $\Psi$  est la fonction d'onde du système,
- $E$  est l'énergie totale du système.

Cette équation ne peut être rigoureusement résolue que pour les systèmes mono- électroniques. La description de systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations[13].

### 1) Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) consiste à simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons étant plus légers que les noyaux (la masse d'un proton est égale à 1836 fois celle de l'électron), ils se déplacent plus rapidement et par conséquent réagissent instantanément à toute modification de la position des noyaux[13].

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

$$\psi(r, R) = \psi_{\text{ele}}(r, R) * \Psi_N(R) \dots\dots\dots (2)$$

Telle que  $\Psi_N(R)$  est la fonction d'onde nucléaire et  $\psi_{\text{ele}}(r, R)$  la fonction d'onde électronique pour des positions données des noyaux figés et les coordonnées des électrons et des noyaux étant respectivement noté  $r, R$ [13],[14].

### 2) Approximation LCAO :

Cette méthode a été établie par Lennard-Jones en 1929 ; et par Mulliken en 1935 (Linear Combination of Atomic Orbitals). Elle est utilisée pour identifier les formes analytiques des orbitales moléculaires, à partir de celles des orbitales atomiques. L'équation de LCAO s'écrit[17]:

$$\Psi = \sum_{u=1}^n C_{ui} \Phi_u \dots\dots\dots (3)$$

Avec :

$\Psi_i$ : Fonction relative aux orbitales moléculaires.

$\Phi_{\mu}$ : Fonction qui définit les orbitales atomiques

### 3) Les méthodes semi-empiriques :

Les méthodes semi-empiriques sont des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger de dispositifs à plusieurs électrons. Contrairement aux méthodes ab-initio, les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux pour simplifier les Calculs. La longueur et la difficulté des calculs est en grande partie due aux intégrales bioélectroniques qui apparaissent aux cours du processus de résolution[15].

Les méthodes semi-empiriques dépendent de l'approximation valentielle ; lorsque les orbitales moléculaires sont décomposées en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, on ne prend en

considération que les électrons de la couche de valence, elle néglige la plupart ou la totalité des intégrales moléculaires de répulsion coulombienne. En outre, la base d'orbitales utilisée dans ces méthodes est constituée par des orbitales de Slater de la couche de valence ; les principales méthodes semi-empiriques nous citons, la méthode CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect Differential Overlap) et MNDO (Modified Neglect Differential Overlap). Deux méthodes ont de très bon rapport qualité/prix et sont largement utilisées dans le calcul des molécules organiques, les méthodes AM1 et PM3, disponibles dans le programme GAUSSIAN[16],[17].

#### **4) La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :**

Au cours des trois dernières décennies, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est avérée particulièrement efficace en complément des méthodes HF et Post HF. Elles utilisent la densité électronique au lieu de la fonction d'onde à  $n$  électrons comme variable du système. Cette approche présente plusieurs avantages qui pourraient faciliter son application dans différents domaines, notamment en chimie et en science des matériaux[13],[15].

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) l'énergie est exprimée en fonction de la densité électronique  $\rho$  ; l'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles ; l'énergie cinétique, l'énergie potentielle noyau-électron, et l'énergie potentielle électron-électron[17]. La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{en}[\rho] + V_{ee}[\rho] \dots\dots\dots(4)$$

### a. Les bases modernes de la DFT :

Elles sont fondées sur deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn.

- **Premier théorème :** Le 1<sup>er</sup> théorème démontre que pour un système électronique décrit par un Hamiltonien  $H$ , le potentiel externe  $v(r)$  est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique  $\omega(r)$  du système. Comme  $\omega(r)$  détermine le nombre d'électrons.
- **Deuxième théorème :** Le 2<sup>ème</sup> théorème établit le principe variationnel de l'énergie  $E_v[\rho]$ . Pour une densité électronique d'essai  $\tilde{\rho}(r)$ , telle que

$\tilde{\rho}(r) \geq 0$  et  $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$ , on a toujours :  $E_v[\rho] < E_v[\tilde{\rho}(r)]$ .

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique  $T[\rho]$  et une composante d'énergie potentielle  $V_{ee}[\rho]$  [14].

### b. Les fonctionnels hybrides :

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr) est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr :

$$E^{B3LYP} = (1-a_0-ax)E_X^{LDA} + a_0 E_X^{HF} + axE_X^{B88} + acE_C^{LYP} + (1-ac) E_C^{VWN} \dots \quad (5)$$

Où les paramètres  $a_0$ ,  $ax$  et  $ac$  ont été ajustés respectivement à 0,20, 0,72 et 0,81 [18]. La B3LYP est la première fonctionnelle de type hybride à été proposée par Becke en 1993, et utilise 50% d'échange Hartree-Fock ; c'est la fonctionnelle dite « half and half ». Elle est proposée par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désignés par B3 et fait appel à l'approximation B88 pour l'échange et celle de Lee, Yang et Parr (LYP) pour la corrélation. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes [13], [17].

**c. Les bases 6-31G et 6-311G :****1.c Dans la base 6-31G :**

Chaque orbitale de cœur est représentée par six gaussiennes, mais celles des orbitales de valence sont réparties en deux groupes : trois gaussiennes « internes » pour décrire la région proche du noyau et une « externe » pour les régions plus éloignées. La raison est que les coefficients des orbitales de valence sont optimisés séparément, ce qui donne plus de souplesse à la description du nuage électronique. La base 6-31G utilise six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p. Pour augmenter de flexibilité on peut ajouter des fonctions de polarisation ; la base 6-31G\* ou 6-31G (d) signifie que la fonction d a été ajouté à tous les atomes sauf H dans la molécule, tandis que 6-31G\*\* ou 6-31G (p, d) signifie que la fonction p a été ajouté aux hydrogènes et que la fonction d a été ajoutée aux autres atomes.

**2.c Dans la base 6-311G :**

Chaque orbitale de cœur est représentée par six gaussiennes et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes « interne » et une gaussienne « externe ». Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes[16],[17].

**III Les orbitales moléculaires :**

La méthode de calcul des orbitales moléculaires (OM) est identique à celle des orbitales atomiques (OA), la seule différence étant que l'attracteur potentiel provient maintenant d'une collection de noyaux plutôt que d'un noyau unique. Ses connaissances lui permettent de calculer l'énergie et la probabilité qu'un électron soit présent à chaque endroit de l'espace qu'il occupe. Une fois l'OM calculé, les électrons y sont distribués en respectant la règle de Hund et les principes de construction et d'exclusion. Chaque distribution est une configuration qui peut être soit la configuration fondamentale (énergie la plus basse), soit une configuration excitée.

### 1. Les orbitales frontières HOMO et LUMO :

Deux orbitales moléculaires, appelées orbitales frontières, jouent un rôle particulier :

- L'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) Traduit le caractère électrodonneur (nucléophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus il est facile pour la molécule de donner un électron. L'énergie correspondante EHOMO est directement lié au potentiel d'ionisation. En d'autres termes, cette orbitale mesure la nucléophilie d'une molécule et caractérise sa susceptibilité à l'attaque par des réactifs électrophiles[19].
- La LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Traduit le caractère électro-accepteur (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette orbitale est faible, plus la molécule acceptera rapidement des électrons. L'énergie correspondante ELUMO est directement lié à l'affinité électronique donc elle mesure l'électrophilie d'une molécule et caractérise sa susceptibilité à l'attaque par les nucléophiles[19].

### IV Descripteurs globaux de réactivité dérivant de la DFT :

Actuellement, la théorie de la fonction de densité (DFT) est une source fiable de notions chimiques comme le potentiel chimique électronique, l'électronégativité, la durabilité, la mollesse, l'électrophile, etc. La DFT est basée sur le principe variationnel. En effet, l'énergie d'un système est fonction de la densité électronique.

■ **Le potentiel électrochimique ( $\mu$ )** qui est un descripteur global, est lié à l'électrophilicité et la nucléophilie d'une molécule. Il est l'inverse de l'électronégativité de Mulliken ( $\chi$ ) En tenant compte des énergies de l'HOMO et de la LUMO correspondant au théorème de Koopmans[15], le potentiel électrochimique peut être en fonction de l'énergie du potentiel d'ionisation (PI) et de la première affinité électronique (AE) comme suit :

$$\mu = \frac{1}{2} [PI + AE] = \frac{1}{2} [E_{HOMO} + E_{LUMO}] = -\chi \dots\dots\dots (6)$$

■ **La dureté globale ( $\eta$ )**, exprime la résistance de la molécule au transfert de charge qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte, elle mesure donc la stabilité de la molécule.

$$\eta = \frac{1}{2} [E_{LUMO} - E_{HOMO}] \dots\dots\dots (7)$$

La question posée est ainsi de savoir combien un électrophile pouvait acquérir d'électrons, s'il était immergé dans une mer d'électron libre. La valeur du nombre d'électrons acquis et la stabilisation énergétique qui en découlerait, permettrait de comparer le pouvoir électrophile de deux espèces. Soit donc un électrophile, la variation de son énergie électronique lors d'un transfert de charge à potentiel externe constant.

- **L'électrophilicité** est définie par la capacité d'une molécule à se lier fortement à une entité nucléophile par un transfert d'électrons. Autrement-dit c'est la capacité d'acquérir des électrons pour se stabiliser[15].

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \dots \dots \dots (8)$$

- **Potentiel d'ionisation** : Elle est calculée comme la différence d'énergie entre le cation et la molécule neutre. C'est la valeur négative de l'énergie HOMO telle qu'affichée dans l'Eq suivant :

$$PI = -E \text{ HOMO} \dots \dots \dots (9)$$

Plus l'énergie utilisée pour retirer l'électron de la molécule est faible, plus il est facile l'ionisation de la molécule, mais plus l'énergie nécessaire pour éliminer l'électron est élevée la difficulté de la molécule ionise[11].

- **L'affinité électronique** : Est l'énergie libérée lorsqu'un électron est ajouté au neutre molécule, calculée comme la différence d'énergie entre la forme neutre et l'anionique former[11]. Ce paramètre est la valeur négative de l'énergie LUMO et est calculé par

$$AE = -E \text{ LUMO} \dots \dots \dots (10)$$

## **V Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT :**

Nous venons de montrer que les méthodes de calculs DFT permettent de décrire l'état fondamental d'un système donné. Ce système peut présenter également des états électroniques excités, donc il sera nécessaire de faire appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT. Cette dernière, soit une méthode conçue pour le système avec un potentiel externe dépendant du temps, elle peut également être utilisée comme une amélioration de la DFT à l'état fondamental pour calculer les propriétés statiques des atomes et des molécules telles que les fréquences de transition, la force d'oscillation, et en particulier aussi les spectres d'absorption UV-Visible qui sont utilisés pour extraire des informations sur des caractéristiques telles que les énergies d'excitation (l'énergie verticale et l'énergie adiabatique), les propriétés de réponse dépendant de la fréquence et les spectres de photo-absorption d'atomes, de molécules et de solides[3, 20].

## VI Les calculs théoriques des propriétés optoélectroniques :

### 1. La forces d'oscillation :

$f$  Est la force d'oscillation du colorant associée à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) a partir de UV. Hmamou et al (2015) explique que plus la force d'oscillation du colorant est importante, plus l'efficacité de récolte de la lumière est élevée[11].

### 2. L'efficacité de la récolte de lumière :

LHE est l'efficacité de la récolte de lumière,  $\Phi_{\text{inject}}$  est l'efficacité de l'injection d'électrons, et  $n_{\text{collect}}$  est l'efficacité de la collecte de charges. On suppose que, pour les mêmes DSSC avec seulement des colorants différents, le  $n_{\text{collect}}$  est une constante (Bourass et al., 2016 ; Ninis, Kacimi, Bouaamlat, Abarkan, & Bouachrine, 2017). Pour clarifier théoriquement la relation entre le  $J_{\text{sc}}$  et  $\eta$ , la LHE, le  $\Phi_{\text{inject}}$  et l'énergie totale de réorganisation ( $\lambda_{\text{total}}$ ) ont été étudiés. Comme expliqué par (Bourass et al., 2016) pour obtenir une densité de courant de court-circuit plus élevée ( $J_{\text{sc}}$ ), le colorant efficace appliqué dans le DSSC doit avoir une grande LHE. L'efficacité de la récolte de lumière est calculée à l'aide de l'équation suivante[11].

$$\text{LHE} = 1 - 10^{-f} \dots \dots \dots (11).$$

### 3. La tension photoélectrique en circuit ouvert (Voc) :

$V_{\text{oc}}$  est le paramètre utilisé pour déterminer l'efficacité de la conversion d'énergie d'une cellule solaire à colorant (DSSC). Ce paramètre est calculé de la manière suivante :

$$V_{\text{oc}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{BC}} \dots \dots \dots (12)$$

Avec :

$E_{\text{LUMO}}$  : énergie de la LUMO

$E_{\text{BC}}$  : énergie de la bande de conduction

Une partie du moment dipolaire d'une molécule individuelle, perpendiculaire à la surface du semi-conducteur, peut avoir un impact sur la tension photoélectrique dans un circuit ouvert.

## VII La description du solvant :

Le solvant joue un rôle essentiel dans le déroulement des réactions de chimie organique. Il convient de noter que depuis les efforts de recherche de Rivail et ses collègues en 1973, le rôle de la solvation dans la réactivité des réactions chimiques a suscité un intérêt considérable. Par conséquent, l'utilisation d'une méthode qui introduit les effets du solvant dans les calculs DFT et TD-DFT est cruciale pour bien manipuler ces systèmes à l'aide de calculs théoriques. Même la stabilité des espèces chimiques est fortement influencée par la façon dont un solvant interagit avec un solvant. Des modèles ont ensuite été proposés à partir de l'équation de Poisson et soumis à certaines contraintes. Noter que depuis les efforts de recherche de Rivail et ses collègues en 1973[49], le rôle de la solvation dans la réactivité réactions chimiques a suscité un intérêt considérable[3].

## VIII Logiciels utilisés :

Un logiciel de modélisation moléculaire comprend de manière générale les modules suivants :

- Construction, visualisation et manipulation des molécules.
- Calculs
- Sauvegarde des structures et gestion des fichiers
- Etude des propriétés moléculaires[16].

### ❖ Gaussien :

GAUSSIAN est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussien 70). Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes ab-initio comme Hartree-Fock[16],[21].

Gaussien est un logiciel de modélisation moléculaire. Il est basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, et Gaussien accorde du crédit à de nombreuses caractéristiques électroniques et moléculaires des atomes, des molécules et des réactions chimiques. Ces caractéristiques comprennent principalement les énergies, la structure et les paramètres géométriques, les fréquences, les charges atomiques et les symétries vibrationnelles des systèmes moléculaires.

Molécules et réaction peuvent être étudiées dans une gamme étendue de condition non seulement pour des espèces stables, ou des composées complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition. Gaussien peut utiliser plusieurs méthodes de calculs tels que les méthodes semi-empiriques (AM1, PM3, ...), les méthodes ab initio (Hartree-Fock) et celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec différentes bases et fonctionnelles[16],[21].

### **IX Etude spectroscopique :**

L'étude des interactions entre la matière et le rayonnement électromagnétique dans les composés organiques est rendue possible par la spectroscopie ; le couplage du rapprochement des orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  et les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des OM liantes et non liante remplies, vers des OM anti-liantes non remplies. Le type des orbitales utilisées détermine la longueur de l'onde d'absorption.

- **Transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  :**  $\lambda_{\max} < 150$  nm (UV lointain) la grande stabilité des liaisons  $\sigma$  des composés organiques est due à la transition d'un électron d'une OM liante  $\sigma$  vers une OM anti liante  $\sigma^*$  qui demande beaucoup d'énergie.
- **Transitions  $n \rightarrow \sigma^*$  :**  $150$  nm  $< \lambda_{\max} < 250$  nm, intensité moyenne ( $50 < \epsilon < 2000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) le transfert d'un électron du doublet n d'un hétéroatome (O, N, S, Cl...) à un niveau  $\sigma^*$  est observé pour les alcools, les éthers, les amines ainsi que pour les dérivéshalogénés. Cette transition donne une bande d'intensité moyenne qui se situe à l'extrême limite du proche-UV.
- **Transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  :**  $\lambda_{\max} > 190$  nm ( $> 400$  nm pour systèmes très conjugués), intensité forte ( $1000 < \epsilon < 10000$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).
- **Transitions  $n \rightarrow \pi^*$  :**  $\lambda_{\max} > 190$  nm, intensité faible ( $10 < \epsilon < 100$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM anti liante  $\pi^*$ . Ce type de transition a lieu dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de électroniques libres appartenant à un système insaturé[17].

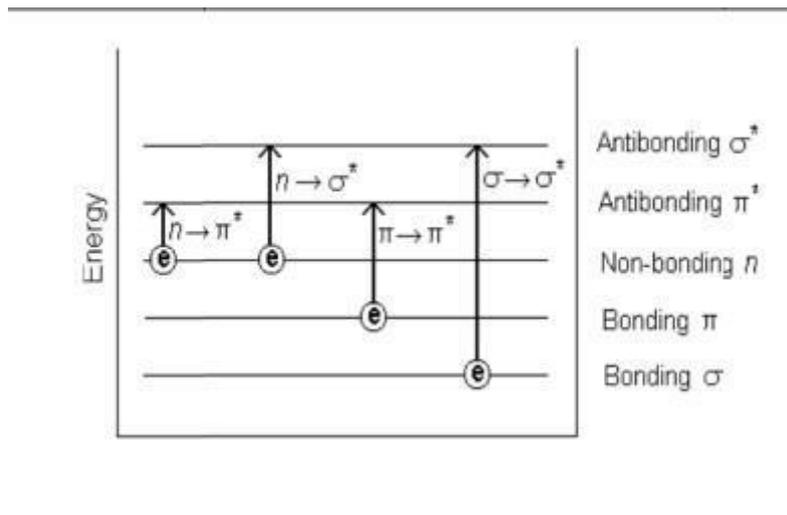


Figure 11: les différents types de transition.

## X Techniques d'analyses utilisées :

### a. La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible :

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm).

La spectrophotométrie est la technique de laboratoire la plus utilisée pour contrôler et analyser les composés chimiques. Il s'agit d'une méthode quantitative et qualitative aux nombreuses applications. Les principes d'absorption des radiations lumineuses constituent la base de la méthode d'analyse chimique connue sous le nom de spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans le spectre ultraviolet et visible[22].

L'absorbance vérifie la loi de béer-Lambert soit :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \dots \dots \dots (13)$$

A : Absorbance

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire exprimé en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  : Largeur de cuve exprimé en cm.

C : Concentration molaire de la solution exprimée en  $mol \cdot L^{-1}$ .



*Figure 12: appareil d'UV-VISIBLE*

### **b. Spectre Infrarouge :**

Le domaine spectral d'absorption infrarouge est  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ .

La spectrophotométrie est la technique de laboratoire la plus courante pour contrôler et analyser les composés chimiques. Il s'agit d'une méthodologie quantitative et qualitative aux nombreuses applications, et c'est une méthode d'analyse que les chimistes utilisent fréquemment pour identifier les groupements fonctionnels. Selon cette méthode, une molécule est constituée d'atomes reliés par des liaisons covalentes qui sont assimilés à une surface.

La théorie de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique. Avec un spectromètre, cette absorption est mesurée en fonction de la longueur d'onde.

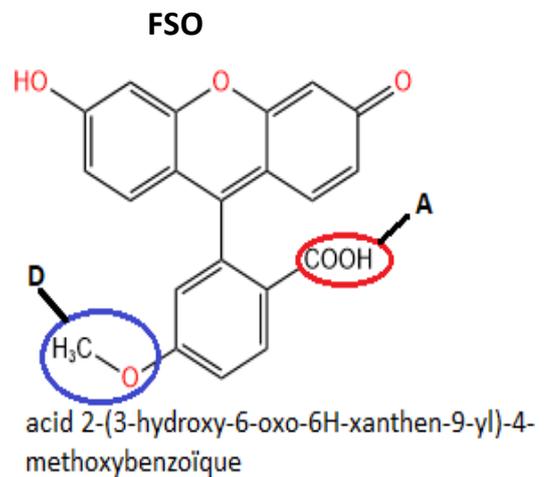
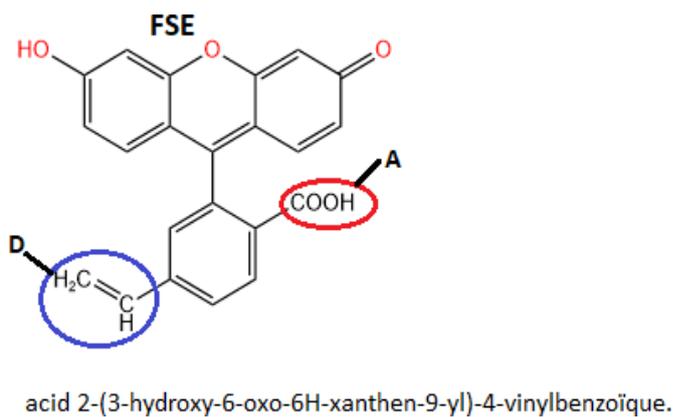
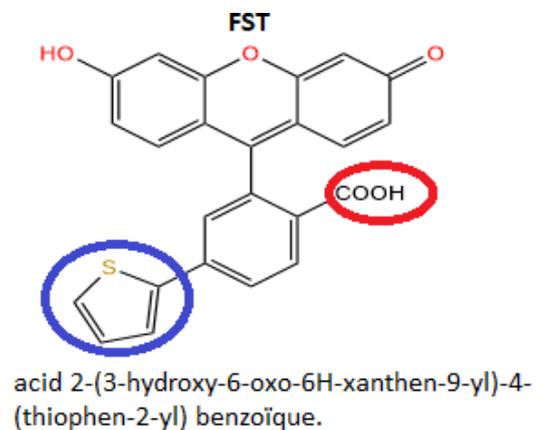
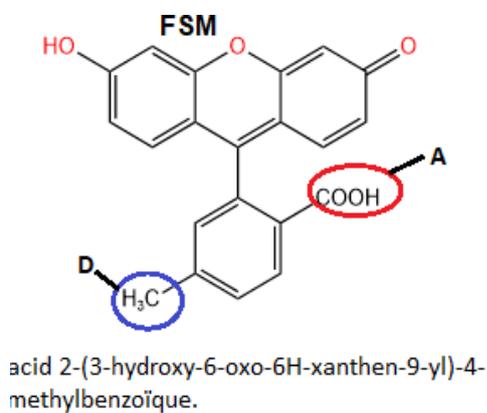
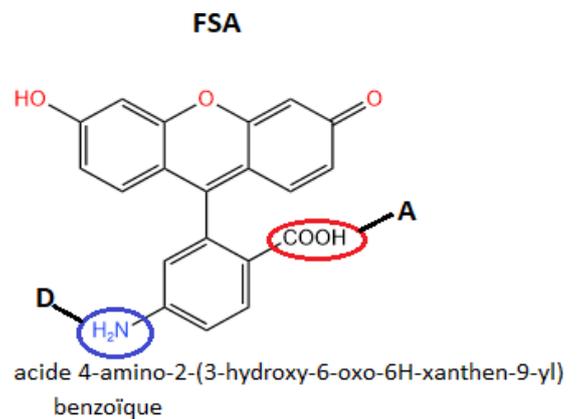
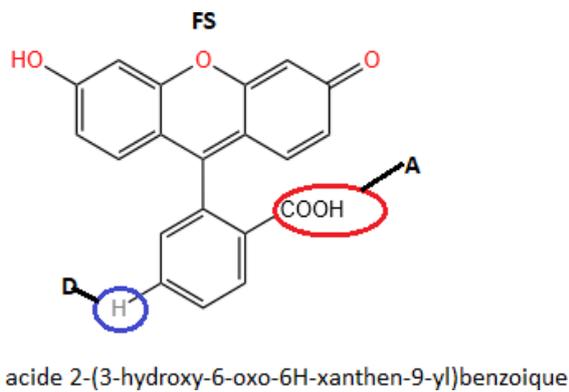


*Figure 13: appareil de IR*

Partie III :  
Résultats et  
discussion

## **I Introduction :**

Dans une logique de respect d'environnement et de transition énergétique, le recours à l'énergie photovoltaïque est en plein essor. Son usage se démocratise et les panneaux photovoltaïques font partie désormais du quotidien. Les cellules solaires à colorants sont composées le plus souvent d'un semiconducteur à large gap (comme TiO<sub>2</sub>, ZnO...) possédant une grande surface spécifique et sensibilisé par un colorant (tel qu'un complexe de ruthénium ou un colorant organique) qui possède un groupement donneur d'électrons et en contact avec un électrolyte contenant un couple redox (typiquement I<sub>3</sub> / I<sup>-</sup>), fermées par une contre électrode (généralement du platine). Une stratégie a été menée dont l'objectif est d'augmenter la puissance de la conversion et l'efficacité des dispositifs photovoltaïques, en améliorant le transfert de charge en jouant sur l'effet du groupement donneur (D) et des groupements accepteurs (A) des électrons de la structure principale du matériau D- $\pi$ -A de la cellule. Dans cette optique, nous avons mené une étude succincte sur les composés utilisés dans les cellules photovoltaïques. Il repose sur l'étude théorique des paramètres géométriques électroniques et optoélectronique à l'état fondamentale et excité dans le milieu gazeux et solvato de fluorescéine et ses dérivés, nous avons choisi ce type de système pour comprendre en détails l'effet du groupement donneur sur l'efficacité du colorant dans l'absorption de la lumière et sa conversion ces molécules sont présentés sur la figure 14 suivant :



**D = groupements donneurs**  
**A = groupements accepteurs**

Figure 14 : les structures géométriques avec Nom systématique selon IUPAC des colorants étudiés

Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir le gap énergétique les énergies d'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO), d'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) qui représentent le paramètre le plus important dans cette étude, la longueur d'onde d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ). Les fluorescéines sont des colorants utilisés dans les cellules solaires qui se composent essentiellement d'un donneur et un accepteur d'électrons. Le colorant est de type donneur espaceur-accepteur (D- $\pi$ -A). Les molécules de type D- $\pi$ -A à base de fluorescéines et leurs dérivés présentent des propriétés importantes telles que le faible potentiel d'ionisation et le faible gap énergétique (HOMO-LUMO). Ces dérivés sont considérés comme d'excellents donneurs d'électrons et peuvent être prometteurs pour les cellules photovoltaïques. Dans ce travail nous avons utilisé la méthode de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et son approche dépendante de temps (TD-DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP avec deux bases plus étendues 6-31G(d) et 6-311G(d), pour prédire les propriétés optoélectroniques des systèmes étudiés tel les orbitales frontières, gap énergétique, la longueur d'onde ...etc. L'utilisation de cette méthode et son approche TD-DFT en tant que technique de choix pour les calculs de chimie quantique à grande échelle est attribuée à son succès sur le plan de la description des propriétés optoélectroniques des systèmes ayant le nombre très important des électrons. Cette méthode a pris l'élan vis à vis les méthodes traditionnelles basées sur les fonctions d'onde, en particulier la théorie Hartree Fock et ses dérivées, car la fonction d'onde multiélectronique est remplacée par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.



**Figure 15** Représentation schématique d'une structure de type « push-pull »

## II Choix de la fonctionnelle et la base pour le calcul :

Afin de vérifier si les propriétés électroniques et géométriques et les paramètres chimiques de réactivités obtenues par calcul quantique de nouveaux chromophores (les niveaux d'énergie de leurs orbitales frontières HOMO et LUMO et le gap énergétique) correspondaient effectivement nos attentes, et de faire une analyse comparative entre elles, c'est-à-dire entre les propriétés électroniques obtenues par la fonctionnelle B3LYP 6.31G (d) et 6.311G(d)

Ceci rentre dans le cadre de choisir la méthode quantique la plus adéquate pour notre système, pour cela nous avons entrepris plusieurs tests de fonctionnelle B3LYP et avec deux bases plus étendues 6-31G(d) et 6-311G(d) sur les 6 colorants. D'après la comparaison des résultats extrait par la fonctionnelle B3LYP et les deux bases 6.31G (d) avec 6.311G, nous avons remarqués que la fonctionnelle B3LYP avec les deux bases donne des résultats qui sont proche sachant que la base 6.311G(d) va prendre beaucoup temps de calcul, sur cela nous avons choisir la fonctionnelle B3LYP de bases 6.31G (d) pour terminer notre travail.

On a choisi le composé FSO pour faire la comparaison entre les bases tableau 4.

**Tableau 4 : Les énergies HOMO ( $E_{HOMO}$ ), LUMO ( $E_{LUMO}$ ) et le gap ( $\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ ) en eV obtenus par la méthode B3LYP avec les bases 6-31G (d) et 6-311G.**

Composé FSO	B3LYP		
	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$\Delta E(eV)$
6.31G (d)	-5.45	-2.43	3.2
6.311G(d)	-5.71	-2.49	3.22

## III Méthode et procédure de calcul :

### 1. Méthode de calcul :

Tous calculs théoriques ont été réalisés par la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP. La modélisation d'une molécule implique généralement une représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes de la molécule. Puis on utilise un cadre théorique (mécanique quantique) pour optimiser la structure électronique puis évaluer les propriétés physiques de la molécule. La méthode qui a été exploitée dans ce travail est la DFT et la TD-DFT. Les calculs ont été effectués à l'aide du programme gaussian 09 et GAUSSview pour visualiser les structures.

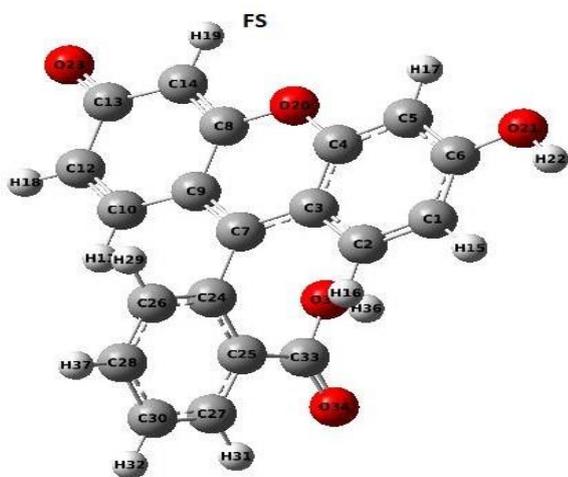
## 2. Procédure de calcul :

Le protocole adopté est le suivant : Une première optimisation des 6 molécules a été réalisée dans le but de trouver la conformation la plus stable. En utilisant la méthode semi-empirique AM1. Les optimisations géométriques ont été réalisées en phase gazeuse. Nous avons fait un calcul d'optimisation et de fréquence en utilisant la fonctionnelle B3LYP employée avec deux bases 6-31G (d) et 6-311G(d) pour déterminer les paramètres physicochimique optoélectroniques dans l'état fondamentale DFT, à l'état gaz et à l'état solvato. Dans un deuxième temps, nous avons analysé les effets de la température du colorant à l'état gaz et solvato à l'état excité afin de vérifier sa stabilité et déterminer les spectres UV-visible, pour cela nous avons choisis sept températures correspondant aux températures qui correspondent au climat de l'Algérie entre  $-5^{\circ}\text{C} < T < 65^{\circ}\text{C}$  à l'état gaz et solvant.

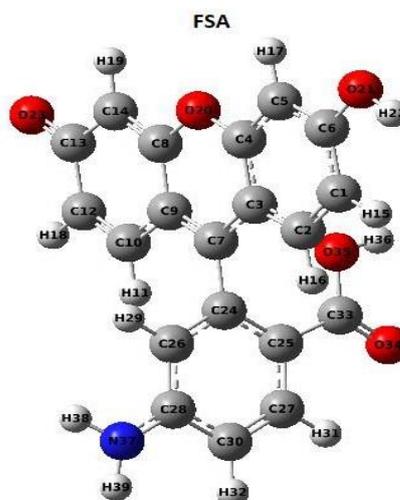
## IV Partie géométrique :

Afin d'exploiter ces paramètres géométriques et structuraux (distance internucléaire L et angle dièdre D) des molécules étudiées, en utilisant la méthode DFT avec B3LYP fonctionnel et base 6-31G (d). Les structures moléculaires optimisées sont illustrées à la figure 16 et les données sont organisées dans le tableau 5. Nous avons fait une étude des propriétés structurales de ces 6 composés de type D- $\pi$ -A à l'état gaz et solvant, par la détermination des 2 paramètres la distances L et l'angle dièdre D à partir des structures optimisées a valeur est mesurée en angström (Å) comme indiqué dans les tableaux 5.

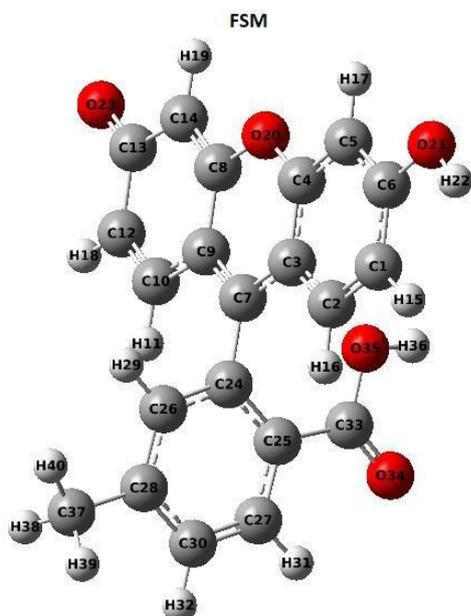
Notons que les distances qui représentent le pont de transfert de la charge entre la partie donneur (D) et accepteur (A) avec l'espaceur  $\pi$  (intramoléculaire transfert charge). Et l'angles dièdres entre le donneur (D) et l'espaceur  $\pi$  d'une part et l'accepteur (A). L'augmentation de la valeur de l'angle dièdre contribue à la perte de la coplanarité entre le donneur et l'accepteur. Dans le but d'exploiter ces paramètres géométriques et structuraux des molécules étudiées (distances L et angles dièdres D), les conformations les plus stables sont obtenues après optimisations dans leur état fondamental gaz et solvant en utilisant la méthode DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (d).



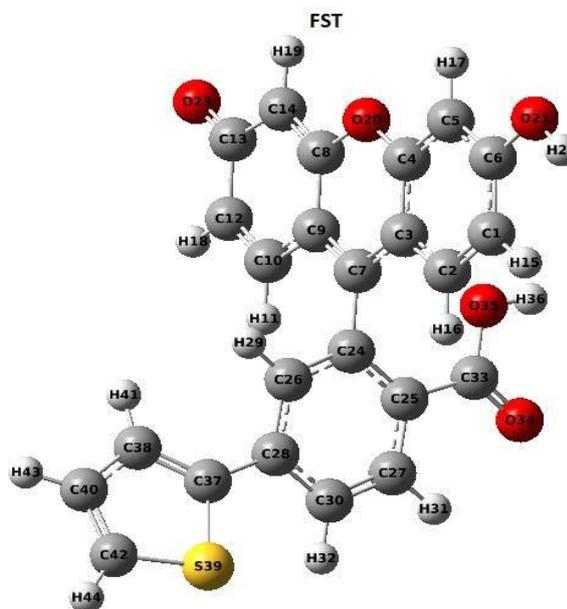
acide 2-(3-hydroxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl)benzoïque



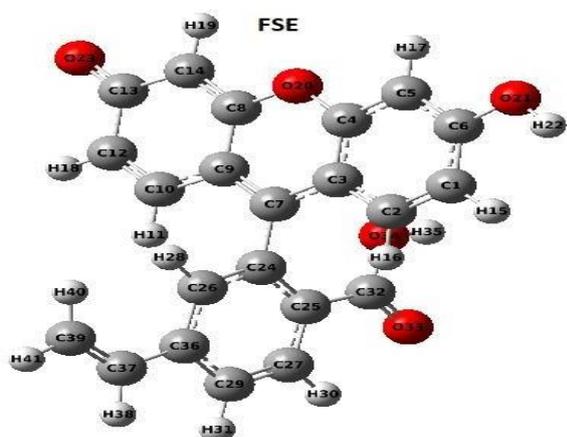
acide 4-amino-2-(3-hydroxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl) benzoïque



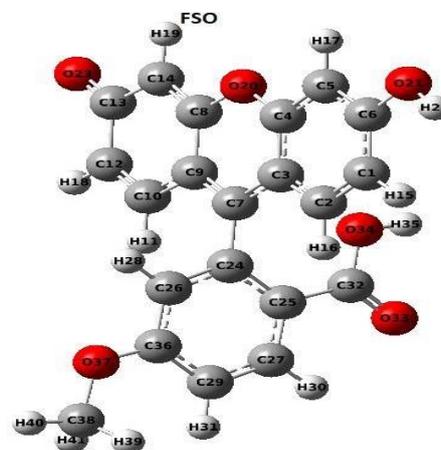
acide 2-(3-hydroxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl)-4-méthylbenzoïque



acide 2-(3-hydroxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl)-4-(thiophen-2-yl) benzoïque



acid 2-(3-hydroxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl)-4-vinylbenzoïque



acid 2-(3-hydroxy-6-oxo-6H-xanthen-9-yl)-4-méthoxybenzoïque

**Figure 16 : les structures optimisées par DFT B3LYP 6-31G(d) des cinq colorans**

**Tableau 5 : les longueurs des liaisons et les angles dièdres dans état gaz et solvaté sont calculer par DFT B3LYP 6-31G (d).**

	L (Å)		$\tilde{d}$ (A°)
<b>FS</b>	C7-C24	1.4974	-81.13(gaz)
	C25-C33	1.4958	-82.36(solv)
	C28-H37	1.0864	
<b>FSA</b>	C7-C24	1.4952g(1.4981s)	-83.24 (gaz)
	C25-C33	1.4839g(1.4790s)	-84.72(solv)
	C28-N37	1.3815g(1.3734s)	
<b>FSM</b>	C7-C24	1.4975g(1.4975s)	-81.79 (gaz)
	C25-C33	1.4929g(1.4910s)	-84.07(solv)
	C28-C37	1.5091g(1.5082s)	
<b>FST</b>	C7-C24	1.4979g(1.4986s)	-81.56 (gaz)
	C25-C33	1.4916g(1.4900s)	-86.72(solv)
	C28-C37	1.4645g(1.4643s)	
<b>FSE</b>	C7-C24	1.4980g(1.4985s)	-81.56(gaz)
	C25-C32	1.4927g(1.4910s)	-86.72(solv)
	C37-C36	1.4708g(1.4712s)	
<b>FSO</b>	C7-C24	1.4983g(1.4984s)	-81.37(gaz)
	C25-C32	1.4883g(1.4855s)	-86.10(solv)
	C36-O37	1.3551g(1.3516s)	

### 1. La distance :

La distance de la liaison favorise le transfert de charge intramoléculaire du donneur vers accepteur, la variation des distances est dû à la nature u groupement donneur : S'il s'agit d'une liaison polaire, la longueur de la liaison augmente généralement après l'ajout d'un solvant polaire. S'il s'agit d'une liaison non polaire, la longueur de la liaison diminue (0,02Å°) après l'ajout d'un solvant polaire. Et d'après les résultats de tableau 5.

Nous avons constaté que le composé FSA présente une distance de valeur = 1,49Å° sur la liaison C7-C24 qui plus petite par rapport à d'autre colorant qui est dû au groupement amine (NH<sub>2</sub>) qui est fortement donneur ce qui augmente le nuage électronique. La liaison qui relie le groupe donneur d'électrons et le pont  $\pi$ -conjugué, augmente en fonction de la nature de la liaison. Les liaisons formées par les dérivés de la fluorescéine (FSA, FSM, FST, FSE et FSO) après ajout de substituants sont C28- N37, C28-C37, C28-C37, C37-C36 et C36-O37.

Et d'après les résultats FSE et FSM ont les mêmes liaisons mais des valeurs différentes car FSE contient des liaisons  $\pi$  qui augmentent le nuage d'électrons. Cela s'explique par le fait que l'augmentation de l'espaceur  $\pi$ -conjugué diminue légèrement la longueur de la liaison de la molécule. Et on n'a pas une grande différence entre les valeurs de FS et d'autres colorants car ils n'ont pas des grands groupements.

La variation des effets du solvant et entre 0.01 et 0.02 cela implique Qu'il n'y a pas une grande influence du solvant dans la liaison des composés.

## **2. L'angle dièdre :**

D'après les résultats obtenus dans le tableau 5. On remarque que l'angle dièdre le plus grande entre le groupement donneur d'électrons et l'espaceur  $\pi$ - est le composé FST et l'angle dièdre la plus petit est pour le composé FSO donc il y a beaucoup de répulsion d'électroniques c.à.d. il y a un encombrement stérique. Donc on peut dire que le composé FST est le composé le plus stable car il y a moins de répulsion é-é entre les atomes.

On conclue que nos composés sont stables à l'état gaze et solvant pas une grande différence entre les valeurs d'après les résultats de tableau 5. Donc pas un effet de solvant.

## **V Paramètres chimiques de réactivités à l'état fondamental :**

### **1. Orbitales frontières Moléculaires (OFM) :**

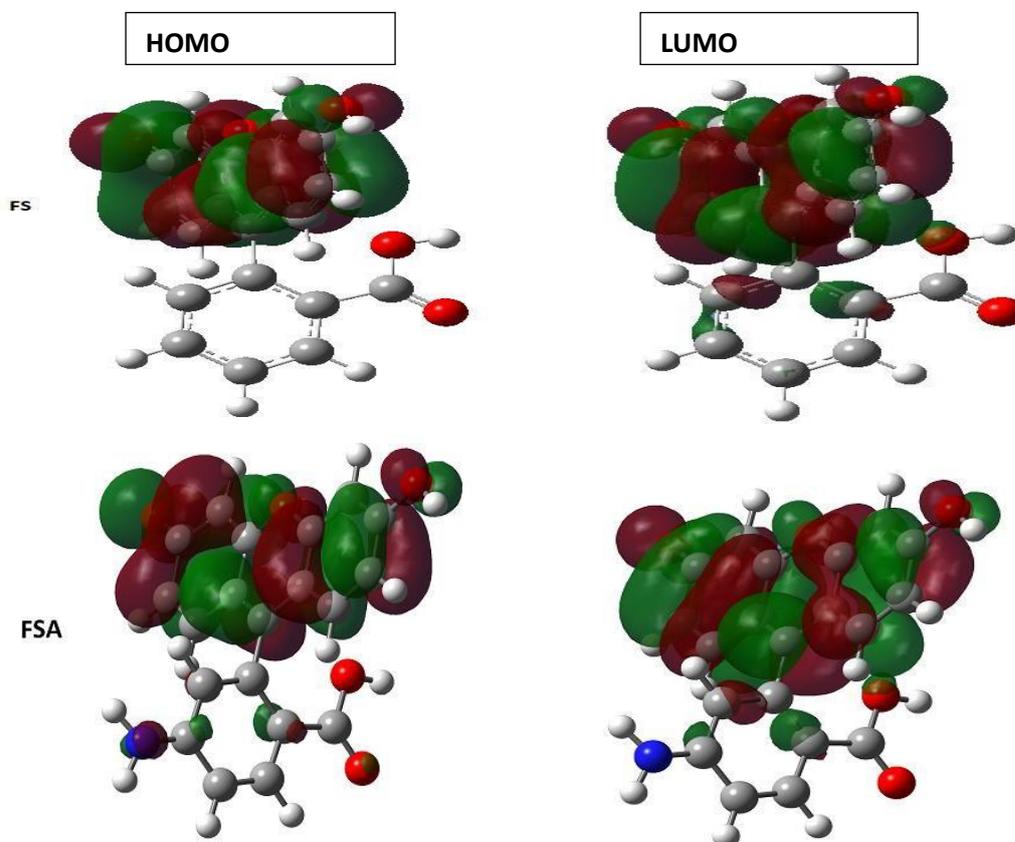
Les orbitales HOMO et LUMO jouent un rôle très important dans la compréhension du comportement physico-chimique de tous les composés chimiques, Ce sont des paramètres qui déterminent le transfert de charge effectif entre donneur et accepteur. La capacité du donneur d'électrons dans les colorants D- $\pi$ -A à un comportement pour influencer les propriétés électrochimiques. ; pour cela nous avons déterminé à partir des structures optimisées par la méthode DFT/B3LYP/6-31G(d) à l'état gaz et l'état solvate, les orbitales moléculaire frontière HOMO et LUMO voir le (figure 17).et les valeurs d'énergie de l'HOMO, la LUMO, le gap d'énergie et le moment dipolaire dans le tableau 6 suivant :

**Tableau 6 : énergie d'HOMO et LUMO, GAP d'énergie en eV et moment dipolaire en D des 5 colorants optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d).**

Composé	B3lyp /6-31G(d)							
	Gaz				Solvant			
	HOMO	LUMO	$\Delta E$	$\mu$	HOMO	LUMO	$\Delta E$	$\mu$
<b>FSA</b>	-5.43	-2.25	3.18	9.07	-5.63	-2.44	3.19	13.60
<b>FSM</b>	-5.50	-2.32	3.18	8.81	-5.65	-2.47	3.18	13.26
<b>FST</b>	-5.51	-2.35	3.16	8.49	-5.66	-2.48	3.18	12.98
<b>FSE</b>	-5.51	-2.35	3.16	8.69	-5.66	-2.48	3.18	13.27
<b>FSO</b>	-5.45	-2.43	3.2	9.81	-5.65	-2.47	3.18	14.41
<b>FS</b>	-5.53	-2.36	3.17	8.58	-5.67	-2.48	3.19	12.95

D'après le résultat, l'ordre décroissant du niveau d'énergie HOMO de l'étude les dérivés de colorants en phase gazeuse et solvant sont :

- Phase solvate: FSE=FST>FSM, FSO> FSA
- Phase gaze : FST=FSE> FSO>FSM>FSA Cela conduit à une diminution de l'écart d'énergie entre le plus haut niveau moléculaire occupé orbitale et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO).



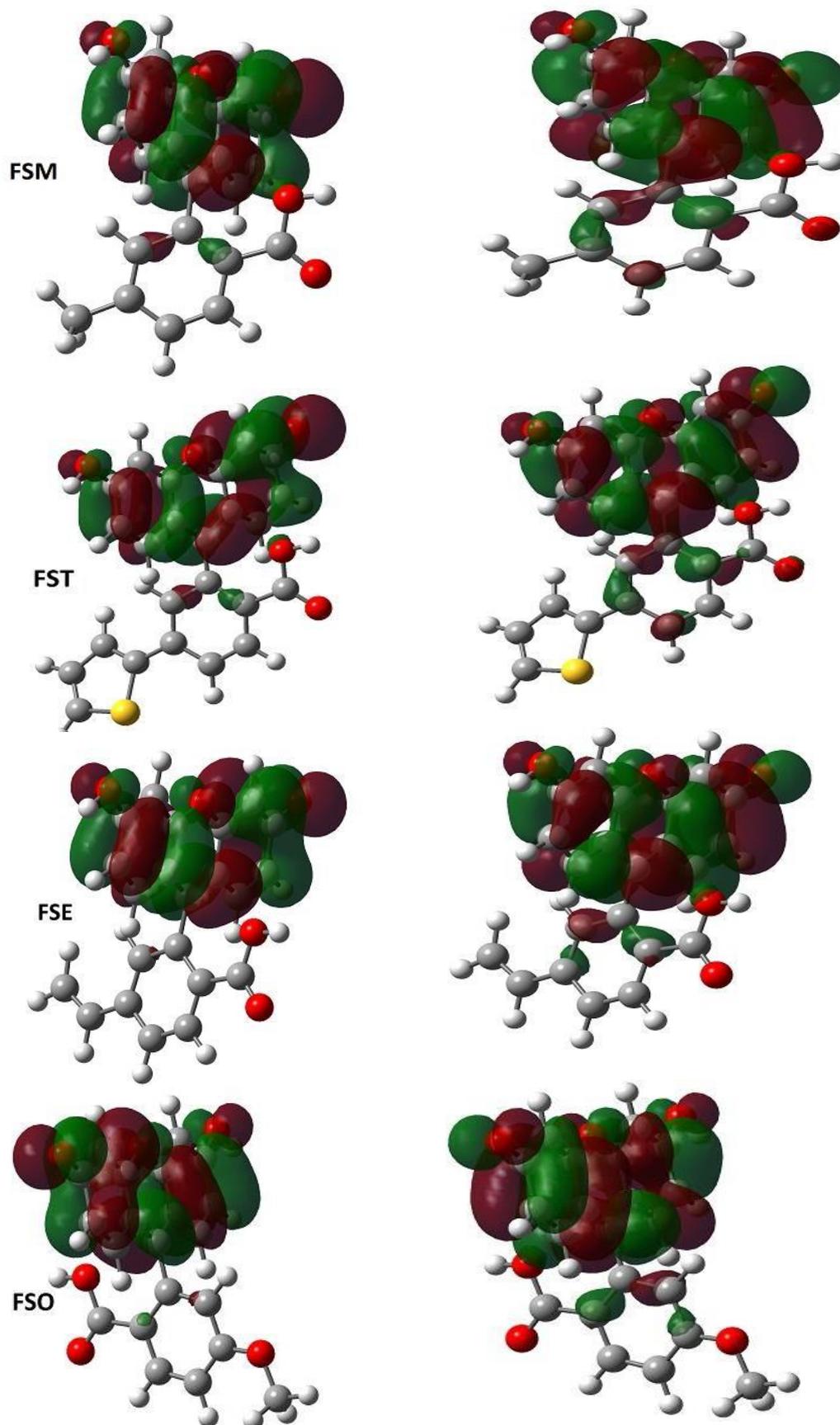
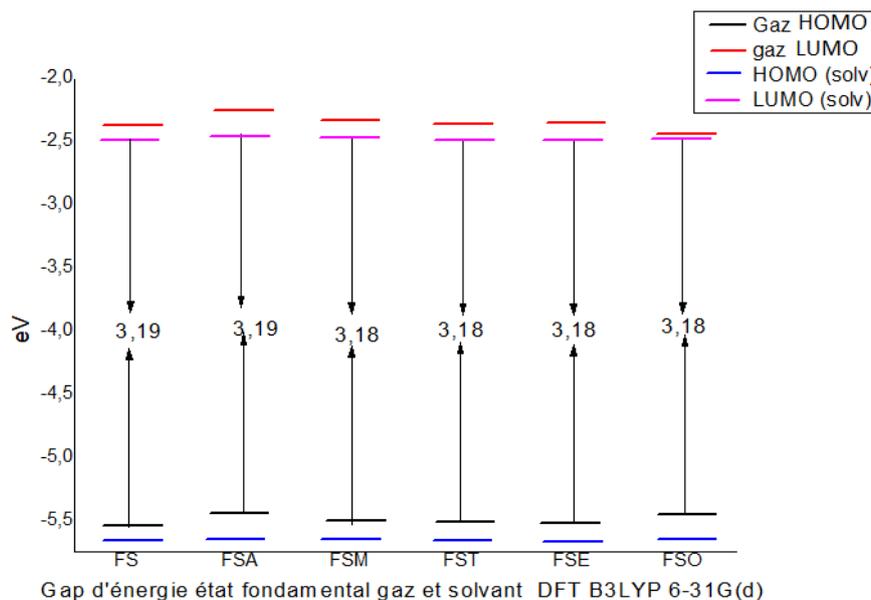


Figure 17 : Les OFM à l'état fondamental solvate des colorants optimisés obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d).

## 2. GAP d'énergie $\Delta E$ :

Parmi les paramètres les plus importants pour déterminer la qualité des composés de types  $\pi$  conjugués et la stabilité de la molécule correspondante. Donc, l'écart d'énergie est la différence d'énergie entre l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse du colorant. C'est la propriété la plus importante du colorant organique sans métal qui affecte le photo-courant de la molécule de colorant. Plus l'écart d'énergie du composé est petit, plus il est facile de transporter des électrons des niveaux HOMO aux niveaux LUMO par absorption d'énergie de la lumière avec une longueur d'onde appropriée. Le tableau 6 présente les valeurs des énergies HOMO et LUMO, écart d'énergie et moment dipolaire pour FSA.FSM.FST.FSE.FSO en phase gazeuse et solvate. Le résultat montre que le FSE (3.16(g) 3.18(s)eV) et le FST (3.16(g)et (3.18(s) eV) ont la petite bande interdite par rapport aux autres dérivés, tandis que le colorant FSO(3.2eV) a la plus grande bande interdite dans l'état gazeux et FSA dans l'état solvate (3.19eV) (Figure 18).



**Figure 18 : gap des colorants optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d) (gaz et solvant)**

On observe que les colorants étudiés ont le même gap d'énergie (environ 0,01 eV) qu'à l'état gazeux ou solvate ce qui explique la stabilité.

### 3. Le moment dipolaire :

Le moment dipolaire dans une molécule est une propriété importante qui est résulté d'une distribution non uniforme des charges sur les différents atomes d'une molécule. Il est principalement utilisé pour étudier les interactions intermoléculaires impliquant les interactions dipôle-dipôle de type non lié dans le cadre de l'analyse de l'environnement, car plus le moment dipolaire est élevé, plus les interactions intermoléculaires seront fortes[23]. Le moment dipolaire et la polarisabilité calculés pour les cinq molécules étudiées sont regroupés dans le Tableau 6. La valeur calculée du moment dipolaire dans le composé **FSO** est de **9.81 D** dans l'état gaz et **14.41 D** dans l'état du solvant est supérieure à celle des autres molécules dans l'état gaz et solvate, cette différence entre les six valeurs montre que les interactions intermoléculaires sont fortes dans le composé **FSO**, le moment dipolaire faible est associé au composé **FST** (**8.49 D** dans l'état gaz et **12.98 D** dans l'état du solvant) qui indique qu'il est le moins polaire. La détermination de la polarisabilité électrique est d'une importance fondamentale pour étudier le phénomène induit par les interactions intermoléculaires, les études de simulation et les effets optiques non linéaires, en l'absence des données expérimentales, les valeurs de polarisabilité calculée pour les six composés étudiées peuvent fournir une comparaison satisfaisante de ces valeurs, la polarisabilité moyenne de la molécule **FSO** est inférieure à celle des autres molécules donc les autres composés sont plus polaire que **FST**.

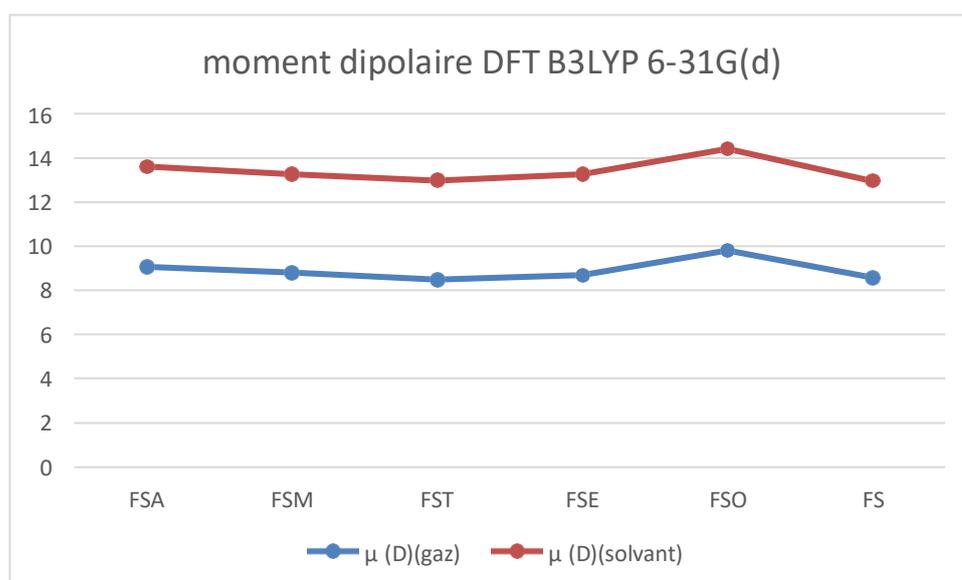


Figure 19 : Le moment dipolaire des colorants optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d).

D'autre part la détermination des valeurs de moment dipolaire indique que le composé **FSO** est le plus sensible au changement provoqué par l'effet du champ électrique externe c.à.d. il est le plus réactive, en revanche le composé **FST** est le composé le plus résistant à ces changements.

### **VI Les propriétés électroniques de la réactivité :**

Les descripteurs de réactivité globale tels que l'affinité électronique (A), la dureté chimique ( $\eta$ ), les valeurs de potentiel chimique ( $\mu$ ) et l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ), potentiel d'ionisation PI et affinité électronique AE ont été examinés sur la base 6-31G(d) en phase gazeuse et solvaté. Les paramètres fournissent des informations sur la stabilité chimique de la molécule. En utilisant l'approximation de Koopman, nous avons calculés les différents descripteurs des colorants pour repérer les plus réactifs. Les descripteurs numériques de réactivité, qui sont principalement basés sur les énergies HOMO–LUMO, sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 7 : potentiel chimique ( $\mu$ ), dureté globale ( $\eta$ ), d'électrophile global ( $\omega$ ) potentiel chimique (PI), affinité électronique (AE) des colorants calculés au niveau en eV DFT/B3LYP/6-31G(d).

Composé	B3lyp/6-31G(d)									
	Gaz					Solvant				
	PI	AE	$\eta$	$\mu$	$\omega$	PI	AE	$\eta$	$\mu$	$\omega$
<b>FS</b>	5.53	2.36	1.58	3.94	4.91	5.67	2.48	1.595	4.04	5.12
<b>FSA</b>	5.43	2.25	1.59	3.84	4.63	5.63	2.44	1.591	4.04	5.13
<b>FSM</b>	5.50	2.32	1.59	3.91	4.80	5.65	2.47	1.594	4.06	5.18
<b>FST</b>	5.51	2.35	1.57	3.96	4.88	5.66	2.48	1.593	4.06	5.183
<b>FSE</b>	5.51	2.35	1.58	3.93	4.88	5.66	2.48	1.59	4.07	5.20
<b>FSO</b>	5.45	2.43	1.6	3.94	4.85	5.65	2.47	1.592	4.07	5.20

### a. Potentiel d'ionisation :

Indique que plus l'énergie utilisée pour éliminer un électron d'une molécule est faible, plus la molécule s'ionise facilement, mais plus l'énergie nécessaire pour éliminer un électron est élevée, plus la molécule s'ionise. Calculer d'après Eq (8).

Les résultats ont montré que les dérivés de colorant FST avaient des potentiels d'ionisation élevés dans les phases gazeuse et de solvatation, tandis que les colorants FSA avaient de faibles potentiels d'ionisation dans les phases gazeuse et de solvatation.

### a. L'affinité électronique :

Parmi les molécules étudiées, le FST a un haut électron Comparer l'affinité avec d'autres dérivés et FSA a une faible affinité électronique calculer par Eq (9)

Par conséquent, le transport adéquat et équilibré des électrons et les trous sont le facteur principal pour déterminer les performances de l'appareil électronique. L'affinité électronique représente la facilité d'accepter des électrons, le potentiel d'ionisation représente la facilité de départ d'électron[11].

### b. La dureté ( $\eta$ ) :

Il s'agit d'un descripteur important pour comprendre le comportement du système chimique. En effet, il mesure la résistance au changement dans la distribution des électrons des noyaux (Yang & Parr, 1985), et il est calculé comme indiqué dans l'Eq6. L'indicateur de réactivité globale est important pour prédire la susceptibilité et le type de réactions que subit un réactif (Ayers et al., 2005)[11].

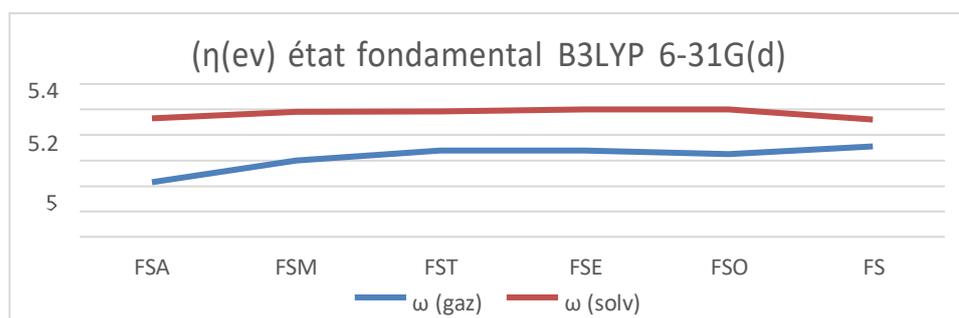


Figure 20 : la dureté chimique des colorants optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d).

Le tableau 7 présentent la dureté globale des dérivés du colorant fluorescéine. Les résultats montrent que le colorant ayant un écart d'énergie important a une valeur de dureté globale élevée, plus la résistance au transfert de charge intramoléculaire est faible ce qui indique une faible polarisabilité et de faibles activités chimiques et biologiques mais une forte sensibilité cinétique, ce qui conduit également à une meilleure densité de courant de court-circuit.

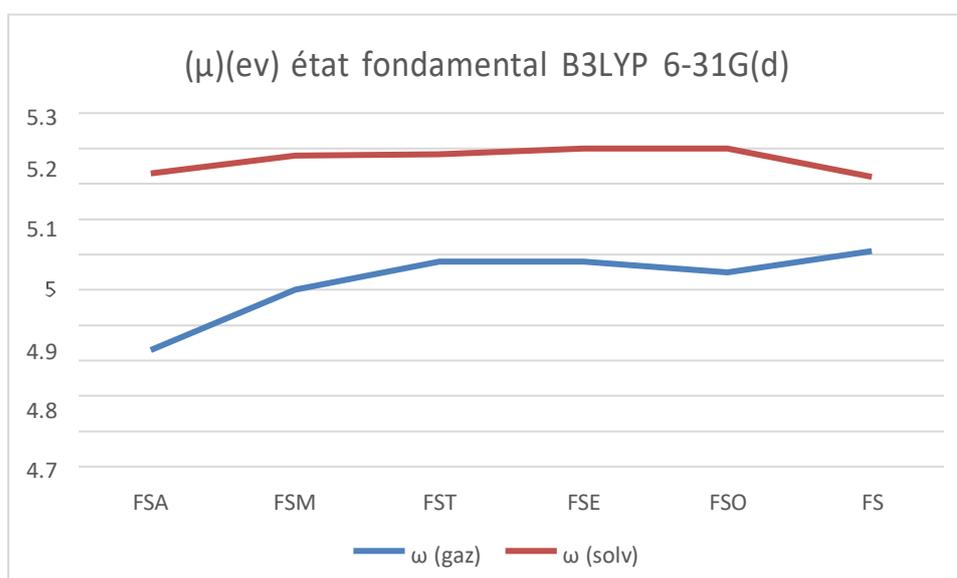
Par conséquent, parmi les molécules étudiées, la FSO présente la valeur de dureté globale la plus élevée, et la FST la valeur de dureté globale la plus faible dans état gaz. Cela signifie que le FST est plus réactif que le FSO en raison de sa dureté globale plus élevée. Mais dans état solvaté FSE est le plus réactif.

L'ordre décroissant est :  $\eta(\text{FSO}) > \eta(\text{FSA}) > \eta(\text{FSM}) > \eta(\text{FSE}) > \eta(\text{FST})$  état gaz.

$\eta(\text{FSM}) > \eta(\text{FST}) > \eta(\text{FSO}) > \eta(\text{FSA}) > \eta(\text{FSE})$  état solvaté.

### c. Un potentiel chimique :

Est la valeur négative de l'électronégativité de Mulliken Ayers et Parr, 2000), indique la stabilité moléculaire ou la difficulté de la molécule à se décomposer en ses propres éléments[24], C'est l'un des indicateurs permettant à la réaction chimique d'avoir lieu. Cela signifie que le réactif ayant un potentiel chimique électronique élevé est un bon donneur d'électrons, tandis que le réactif à faible potentiel électronique chimique est un bon accepteur d'électrons (Ayers et al., 2005)[11]. Et il est calculé comme indiqué dans l'Eq 5.



**Figure 21 : le potentiel chimique des colorants optimisées obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d).**

Les résultats de tableau 7 montrent que le colorant FST (3.96eV) a un potentiel chimique élevé dans état gaz et dans état solvaté FSE et FSO (4.07 eV), ce qui est un bon donneur d'électrons par rapport aux autres dérivés. Alors que le colorant FSA (3.84(g) 4.04(s) eV) a un faible potentiel chimique dans les deux états. Ce qui est bon pour l'acceptation de l'électron. L'ordre décroissant est :

- $\mu \text{ FST} > \mu \text{ FSO} > \mu \text{ FSE} > \mu \text{ FSM} > \mu \text{ FSA}$  état gaz.
- $\mu \text{ FSO, FSE} > \mu \text{ FST, FST} > \mu \text{ FSA}$  état solvaté.

La dureté chimique et le potentiel chimique sont considérés comme des propriétés intrinsèques des molécules. Car ils permettent d'obtenir des guides importants pour la prédiction du produit dans la réaction chimique (Ayers & Parr, 2000)[11].

#### d. L'indice d'électrophile global ( $\omega$ ) :

Est un paramètre qui mesure de l'énergie pendant le transfert des électrons. Il est donné en fonction de l'électronégativité ( $\chi$ ) et de la dureté chimique ( $\eta$ ). Lorsque la valeur  $\omega$  d'une molécule augmente, son caractère électrophile augmente et lorsque celle-ci diminue, c'est son caractère nucléophile qui augmente[23]. Et il est calculé comme indiqué dans l'Eq 7. Donc d'après les résultats de Tableau 7 les composés FST et FSE elle a des caractères électrophile et composé FSA elle a des caractères nucléophiles (dans les deux états gaz et solvant). L'ordre croissant :  $\omega$  (FSA) <  $\omega$  (FSM) <  $\omega$  (FST, FSM) <  $\omega$  (FSO).

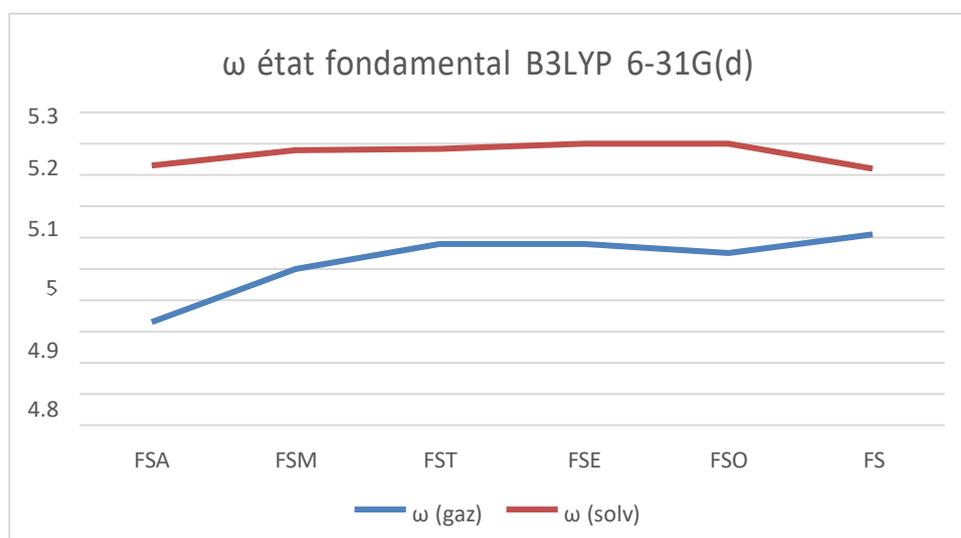


Figure 22 : L'indice d'électrophile global des colorants optimisés obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d).

## VII Analyse spectroscopique :

Le calcul de la fréquence implique l'analyse des fréquences IR et de leurs intensités des dérivés du colorant fluorescéine en phase gazeuse et en phase solvant. Nous avons appliqué la méthode DFT pour optimiser et calculer les propriétés thermo-chimiques des composées, la fonctionnelle B3LYP 6-31G(d), des calculs de fréquence ont été effectués pour évaluer les modes vibrationnels des molécules. Dans cette étude, les modes vibrationnels des molécules ont été observés, mais quelques modes vibrationnels fondamentaux ont été sélectionnés pour la discussion. Il s'agit des vibrations C=C et O-H des dérivés du colorant fluorescéine sont marqués sur la figure 23.

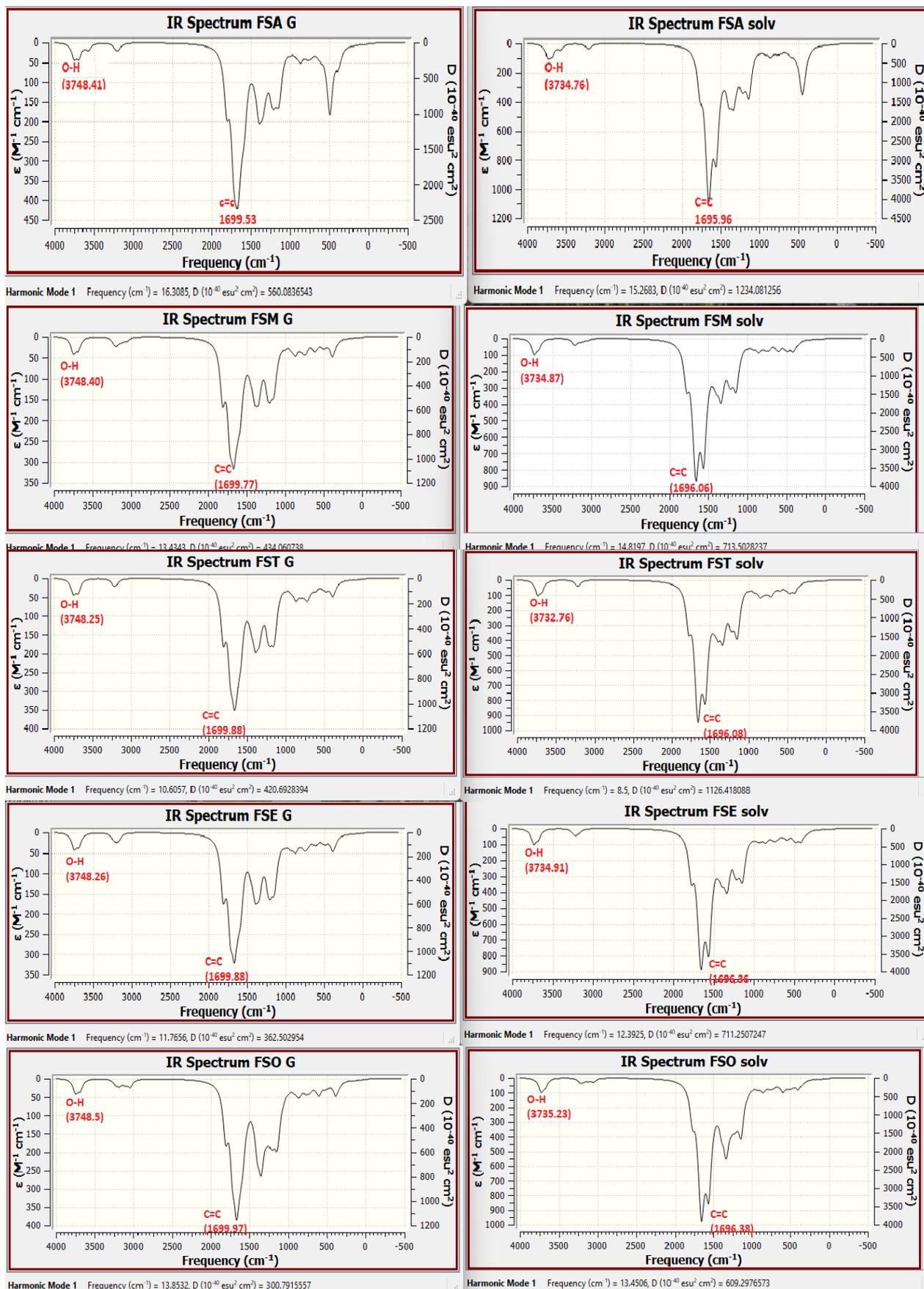


Figure 23 : Les différentes vibrations calculées à l'état gaz et solvate des colorants optimisés obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d).

**Tableau 8 : Intensité et fréquence IR en  $\text{cm}^{-1}$  des colorants optimisés obtenues par DFT/B3LYP/6-31G(d)**

	FSA	FSM	FST	FSE	FSO
Vibrations O-H	3748.41 (3734.76)	3748.40 (3734.87)	3748.25 (3732.76)	3748.26 (3734.91)	3748.50 (3735.23)
Vibrations C=C	1699.53 (1695.96)	1699.77 (1696.06)	1699.88 (1696.08)	1699.88 (1696.36)	1699.97 (1696.38)
Vibration C=O	1718.18 (1667.15)	1718.59 (1667.60)	1643.99 (1668.05)	1643.67 (1667.70)	1643.52 (1667.61)

➤ **Vibrations O-H :**

Les vibrations d'étirement O-H dans les dimères d'acide carboxylique présentent des spectres très larges et intenses dans la région de 3300-2500  $\text{cm}^{-1}$  (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). De même, les vibrations d'étirement O-H peuvent apparaître dans le spectre FTIR dans la région 3500-3700  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du type de composé (Krishnakumar & Prabavathi, 2008)[11]. Cependant, les résultats montrent que la bande IR comprise entre 3730 et 3749  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'étirement O-H pour tous les dérivés de colorants. Elle est due à la vibration du groupement hydroxyle OH est présent dans le tableau 8.

➤ **Vibrations C=C :**

En général, les vibrations d'étirement C=C dans les composés aromatiques sont observées dans la région de 1400-1600  $\text{cm}^{-1}$  (Ramalingam et al., 2011) et dans la gamme des alcènes de 1620 à 1680  $\text{cm}^{-1}$ . D'après Socrates (Ramalingam et al., 2011), la présence d'un substituant conjugué tel que C=C entraîne la formation d'un doublet lourd autour de la région 1625-1575  $\text{cm}^{-1}$  (Ramalingam et al., 2011). Les résultats montrent que la vibration d'étirement C=C se situe entre 1487 et 1580  $\text{cm}^{-1}$  pour tous les dérivés de colorants étudiés[11]. D'après notre résultat une bande fine observer dans le spectre et les valeurs qui sont met dans le tableau 8.

➤ **Vibration C=O :**

Les bandes caractéristiques des spectres de vibration des cétones sont les fréquences de vibration du groupe carbonyle (Ramalingam et al., 2011)[11]. La fréquence IR C=O de la cétone est comprise entre 1870 et 1540  $\text{cm}^{-1}$ . Selon les résultats, les fréquences IR sont comprises entre 1719 et 1660  $\text{cm}^{-1}$ , comme indiqué dans la figure 22 et tableau 8. Les colorants issus du groupe acide carboxylique dont le C=O ont une fréquence IR de 1812 à 1765  $\text{cm}^{-1}$ .

Selon les résultats, nous n'avons pas remarqué de grande différence dans les valeurs des différents colorants, par contre, nous avons remarqué que la fréquence dans la phase solvant diminuait en raison de l'environnement polaire du solvant.

### I Propriétés opto-électroniques :

Les propriétés optoélectroniques ont été calculées en utilisant la théorie de la fonctionnelle indépendante du temps TD-DFT, avec la fonctionnelle B3lyp/6-31G(d).

Le colorant efficace pour l'application dans la cellule solaire à colorant doit posséder larges spectres d'absorption qui couvre la région visible jusqu'à la région IR (Grätzel, 2004)[11].

Le spectre d'absorption maximum simulés en phase solvant est de composé FSA affichés dans les figures 24 ci-dessous, montrent que nos colorants sont absorber dans l'UV-visible. Les bandes absorptions correspondants respectivement à des longueurs d'ondes égalent aux environs de 400 nm, Ces transitions correspondent aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

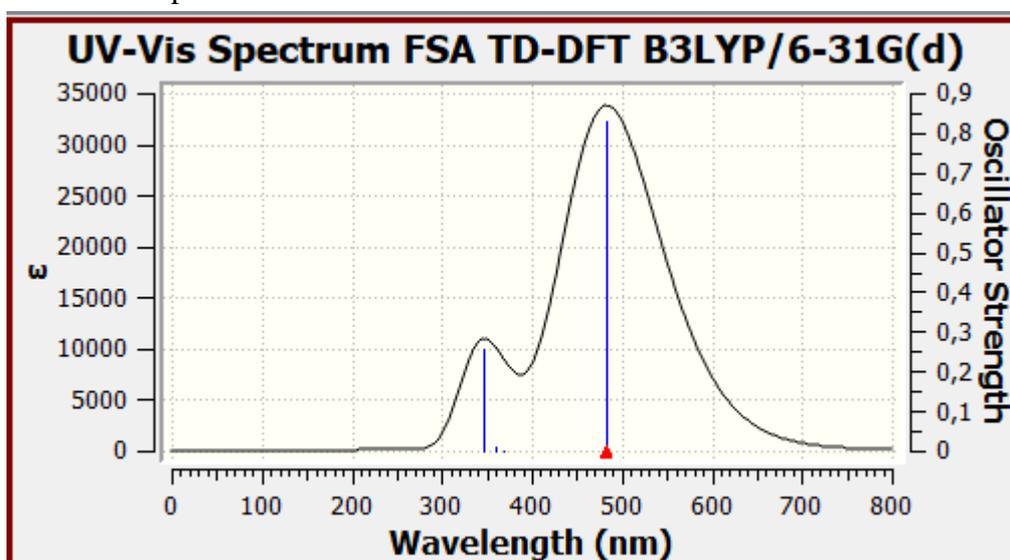
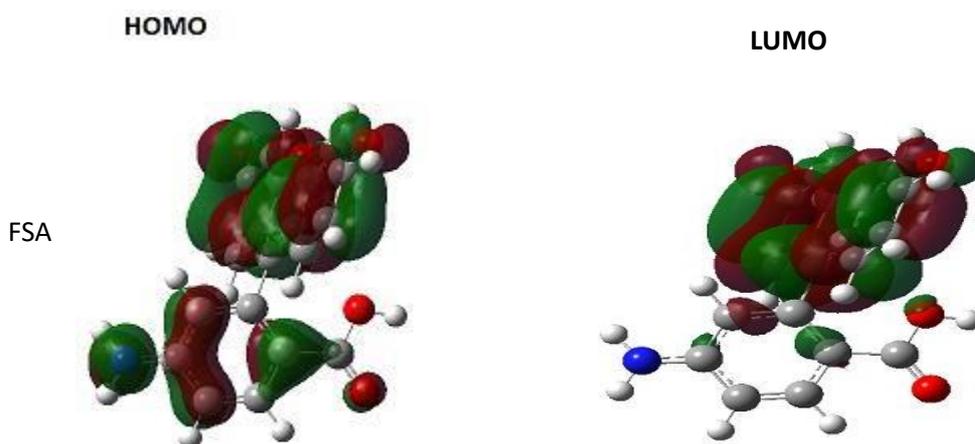


Figure 24 : UV-Vis Spectrum FSA TD/B3LYP/6-31G(d)

#### 1) Orbitales frontières Moléculaires (OFM) :

Le figure 25 et le tableau 9 présente les OFM et l'énergie des orbitales HOMO et LUMO et gap d'énergie qui sont extraites d'après les résultats extraits des structures optimise d'une étude effectuée selon la méthode TD-DFT B3LYP 6-31G(d) dans état gaz et solvate.



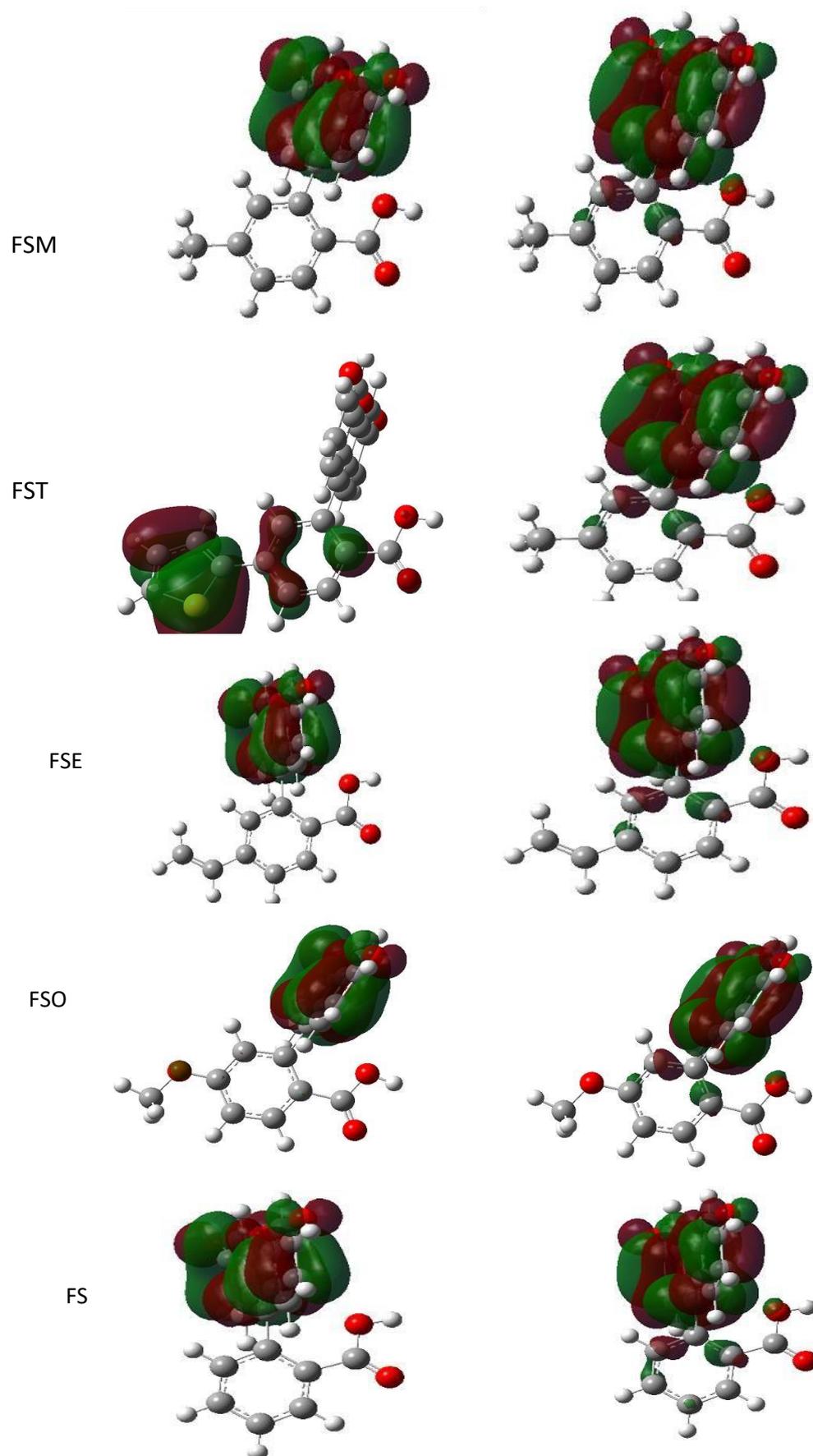


Figure 25 : LES OFM des cinq colorants état solvaté TD /B3LYP/6-31G(d)

**Tableau 9 : énergie d'HOMO et LUMO, GAP d'énergie en eV et moment dipolaire en D TD/B3LYP/6-31G.**

Composé	B3lyp 6-31G(d)							
	Gaz				Solvant			
	HOMO	LUMO	$\Delta E$	$\mu$	HOMO	LUMO	$\Delta E$	$\mu$
<b>FS</b>	-5.29	-1.29	4	9.38	-5.36	-1.39	3.97	14.10
<b>FSA</b>	-5.22	-1.18	4.04	9.53	-5.34	-1.32	4.02	14.07
<b>FSM</b>	-5.26	-1.25	4.009	9.59	-5.35	-1.37	3.98	14.26
<b>FST</b>	-5.29	-1.29	3.99	8.89	-5.37	-1.41	3.96	13.11
<b>FSE</b>	-5.28	-1.27	4.005	9.42	-5.36	-1.39	3.98	14.08
<b>FSO</b>	-5.22	-1.19	4.02	10.60	-5.36	-1.35	4.01	15.49

D'après cette figure25, les remarques suivantes sont soulevées :

- Pour le niveau HOMO, la densité électronique est quasiment localisée sur toute la molécule avec une grande implantation sur l'espaceur  $\pi$  et le groupement donneur pour les colorants FST et FSA.
- Pour le niveau LUMO, cette densité se localise principalement sur le motif acide COOH (groupement accepteur des électrons) et l'espaceur  $\pi$  de la structure dans le colorant FSA; cette localisation de la densité électronique sur l'espaceur  $\pi$  et sur le groupement accepteur d'électrons indique que ce sont les parties les plus riches en électrons ;
- Les orbitales HOMO de tous les composés présentent un caractère liant sur les liaisons qui relient le groupement donneur et l'espaceur  $\pi$  d'une part et le groupement accepteur et espaceur  $\pi$  d'autre part, cela facilite la mobilité des électrons du composé donneur vers la LUMO du composé accepteur de la cellule photovoltaïque.
- Les orbitales LUMO de tous les composés présentent un caractère anti-liant sur les liaisons qui relient le groupement donneur et l'espaceur  $\pi$  d'une part et le groupement accepteur et l'espaceur  $\pi$  d'autre part. Et D'après le résultat de tableau 9, l'ordre décroissant du niveau d'énergie HOMO de l'étude les dérivés de colorants en phase gazeuse et solvant sont :

Etat gaz FSA=FSO>FSM>FSE> FST=FS.

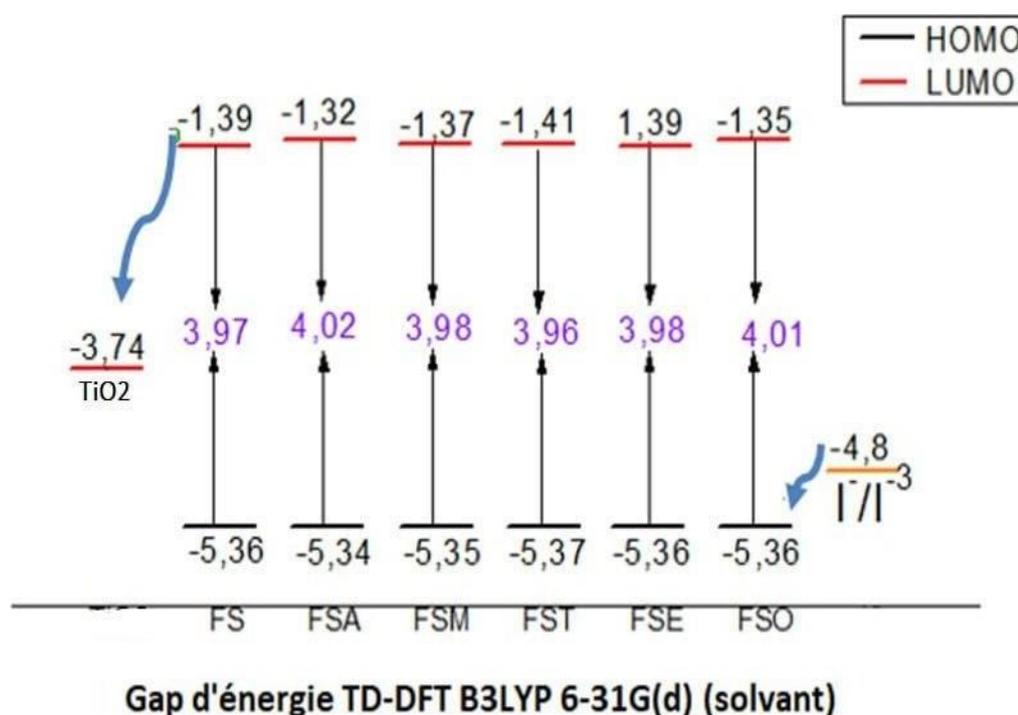
Etat solvatoé : FSA>FSM>FSE=FSO=FS>FST

La différence d'énergie entre HOMO et LUMO permet de caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique des molécules, plus la valeur de la différence d'énergie  $\Delta E = \text{HOMO} - \text{LUMO}$  est faible, plus la molécule est plus sa réactivité chimique et sa stabilité sont faibles. Et le résultat montre que le composé FST qui est le colorant le plus stable et moins réactive par rapport à les autres composées.

Et comme nous le savons, le potentielle d'ionisation est l'énergie nécessaire pour arracher un électron de l'HOMO (donneur) et le transférer au LUMO' (accepteur). Sur la base des résultats obtenus, on peut dire que le transfert d'électrons de HOMO à LUMO est difficile pour les composés FST car PI est le plus grand par rapport aux autres composés dans phase gaz et phase solvato.

Et l'infinité électronique (-ELUMO) est l'énergie nécessaire pour accepter un électron dans notre cas le composé FST a la plus grande infinité électronique dans état gaz et solvato.

## 2) L'électrolyte et semi-conducteur :



**Figure 26 : gap d'énergie des 6 colorants avec le semi-conducteur et électrolyte état solvant TD/B3LYP 6-31G (d)**

Les cellules solaires à colorant (DSSC) sont composées d'un semi-conducteur, d'un électrolyte et d'un colorant (sensibilisateur). Dans la synthèse du panneau solaire, l'énergie HOMO du colorant doit être inférieure à celle de l'électrolyte. L'énergie LUMO du colorant doit être supérieure à celle de semi-conducteur. D'autre part L'efficacité d'injection d'électrons ( $\Delta G_{\text{inject}}$ ), est la capacité du colorant à éjecter un électron de l'état excité (LUMO) à la bande de conduction du semi-conducteur, ce signifie que l'état excité de tous les colorants était au-dessus de la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>, favorisant ainsi l'injection d'électrons des colorants à l'état excité vers la conduction de le TiO<sub>2</sub>[11].

La comparaison du potentiel des 5 différent molécules et le FS avec les bandes de conduction de semi-conducteur TiO<sub>2</sub> pour déterminer éventuellement leur caractère de « dye sensitizer » est représenté dans la Figure 26 a l'état solvant.

D'après les résultats de l'étude, tous les HOMO des dérivés de colorants ont une énergie inférieure à celle de l'électrolyte et une énergie supérieure à celle de l'électrolyte. Une énergie plus faible que celle de l'électrolyte et une énergie plus élevée au niveau LUMO que celle du semi-conducteur. Par conséquent, tous les dérivés peuvent être utilisés dans la synthèse de panneaux solaires.

D'après les résultats de tableau 9 et le figure 26 qui montre la différence d'énergie entre la LUMO des composé et l'énergie de la LUMO de semi-conducteur, en remarque que tous l'HOMO des dérivés de colorant ont une énergie inférieure et une énergie supérieure à celle de l'électrolyte. Énergie inférieure à celle des électrolytes et énergie de niveau LUMO supérieure à celle des semi-conducteurs. Mais **FST** a un bon potentiel d'application dans le PV en raison de son écart énergétique inférieur à celui des autres dérivés dans état solvaté.

### 3) Le moment dipolaire :

Le moment dipolaire et la polarisabilité calculés pour les cinq molécules étudiées avec le FS à l'état excité sont regroupés dans le Tableau 9. Montre que le moment dipolaire de composer **FSO** est supérieure à celle des autres molécules dans l'état gaz et solvate, cette différence entre les cinq valeurs montre que les interactions intermoléculaires sont fortes dans le composé **FSO**, le moment dipolaire faible est associé au composé qui indique qu'il est le plus polaire.

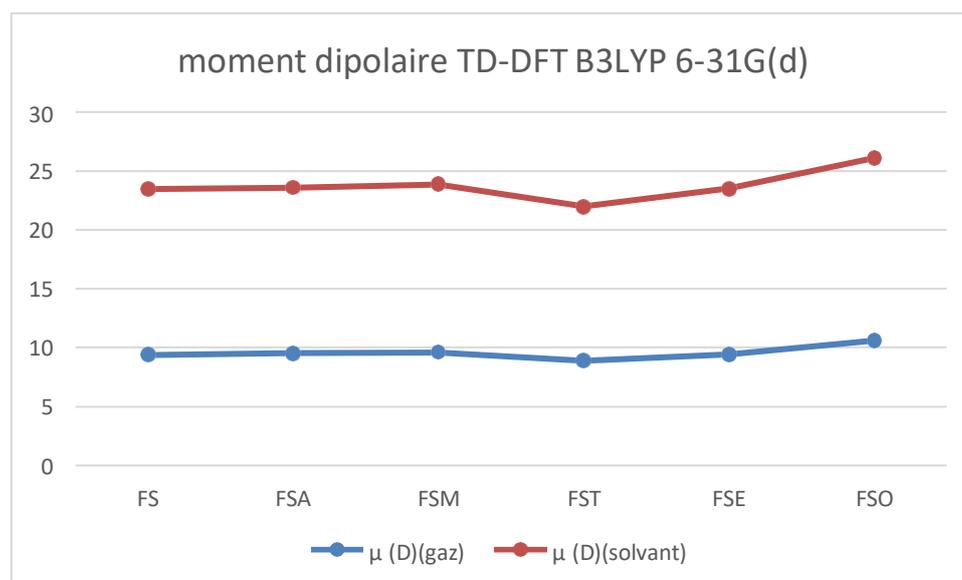


Figure 27 : le moment dipolaire des colorants optimisées obtenues par TD/B3LYP/6-31G(d).

## II Les propriétés électrochimiques :

À partir des structures optimisées par la méthode TD-DFT/B3LYP/6-31G(d), nous avons déterminé plusieurs paramètres chimiques à savoir : le potentiel chimique électronique ( $\mu$ ), la dureté globale ( $\eta$ ), et L'électrophilicité  $\omega$  tous sont représentés dans le tableau 10 suivants à l'état gaz et solvant :

**Tableau 10 : Paramètres chimiques potentiel chimique ( $\mu$ ), dureté globale ( $\eta$ ), d'électrophile global ( $\omega$ ) en eV des colorants optimisées obtenues par TD/B3LYP/6-31G(d).**

Composé	Gaz			Solvant		
	$\eta$	$\mu$	$\omega$	$\eta$	$\mu$	$\omega$
<b>FS</b>	2	3.29	2.71	1.985	3.375	2.869
<b>FSA</b>	2.02	3.19	2.51	2.01	3.33	2.75
<b>FSM</b>	2.004	3.25	2.63	1.99	3.36	2.83
<b>FST</b>	<b>1.99</b>	<b>3.29</b>	<b>2.71</b>	<b>1.98</b>	<b>3.39</b>	<b>2.90</b>
<b>FSE</b>	2.003	3.28	2.68	1.99	3.37	2.85
<b>FSO</b>	2.01	3.21	2.56	2	3.35	2.80

### 1) La dureté ( $\eta$ ) :

Les **FST** et parmi la molécule étudiée qui présentent les valeurs de dureté globale les plus faibles à l'état gaz et état solvato. Cela signifie que la **FST** est plus réactive que les autres couleurs.

### 2) Un potentiel chimique :

Les résultats du Tableau 10 montrent que le colorant **FST** et **FSE** a un potentiel chimique élevé dans l'état gaz et dans l'état solvato, ce qui est un bon donneur d'électrons par rapport aux autres dérivés. Alors que le colorant **FSA** est un bon accepteur d'électron. A cause de sa faible potentiel chimique dans les deux états.

### 3) L'indice d'électrophile global ( $\omega$ ) :

D'après les résultats de Tableau 10 les composés **FST** elle a des caractères électrophile et composé **FSA** elle a des caractères nucléophiles (dans les deux états gaz et solvant).

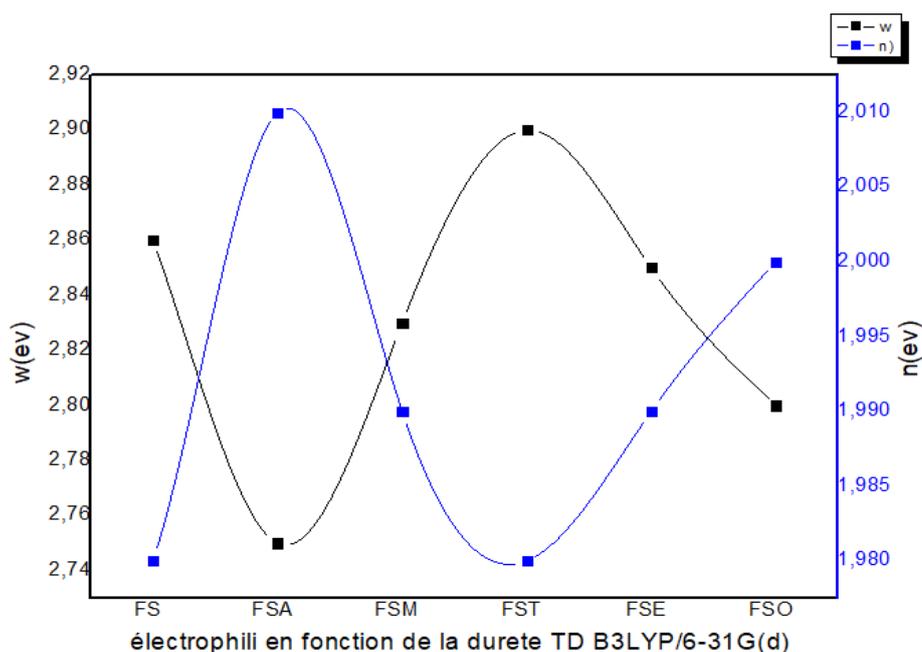


Figure 28 : spectre d'électrophili en fonction de la dureté chimique TD/B3LYP/6-31G(d)

D'après le graphe de la figure 28 on remarque que plus le colorant est dur, difficile d'arracher un électron plus électrophili et petit, donc il est moins réactif.

### III Propriétés d'absorption :

Ce sont les propriétés des molécules à absorber la quantité de lumière solaire. Ces les propriétés incluent la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{max}$ ), la force de l'oscillateur. Le tableau 11 affiche les  $\lambda$  (nm), les énergies d'excitation ( $\Delta E$  eV), les forces d'oscillateur (f), l'efficacité de la lumière absorbé (LHE) des colorants étudiés obtenus par niveau TD-DFT/B3LYP/6-31G(d) en phase gaz et solvanté (acétonitrile).

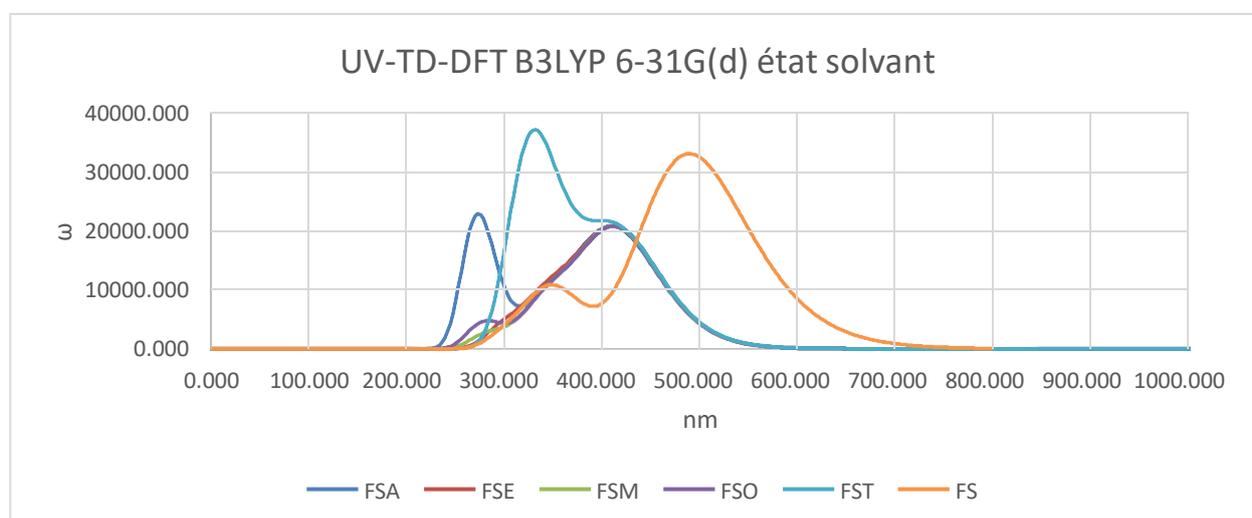


Figure 29 : spectre UV des six colorants état solvaté TD/B3LYP/6-31G(d)

Tableau 11 : Données spectrales d'absorption calculées des composés étudiés obtenus en phase gazeuse et en phase solvant TD/B3LYP/6-31G(d)

	Gaz							Solvant					
	F	$\lambda_{\max}$	E <sub>ex</sub>	% de contribution MO	E <sub>ex</sub>	LHE	V <sub>oc</sub>	f	$\lambda_{\max}$	% de contribution MO	E <sub>ex</sub>	LHE	V <sub>oc</sub>
FS	0.39	479.07	2.59	H-1 → L (87.29%)	2.594	0.60	2.45	0.8116	489.37	H → L (86.87%)	2.53	0.85	2.35
FSA	0.409	473.69	2.62	H-1 → L (87.92%)	2.617	0.61	2.56	0.83	483.51	H → L (98%)	2.56	0.85	2.42
FSM	0.3980	477.41	2.93	H-1 → L (87.36%)	2.597	0.60	2.49	0.81	488.40	H → L (95.22%)	2.54	0.84	2.37
FST	0.3802	478.29	2.92	H-1 → L (85.63%)	2.592	0.58	2.45	0.79	491.59	H → L (97.16%)	2.52	0.83	2.33
FSE	0.3879	477.86	2.59	H-1 → L (86.39%)	2.594	0.59	2.47	0.81	488.60	H → L (97.44%)	2.54	0.84	2.35
FSO	0.4039	476.54	2.60	H-1 → L (87.86%)	2.601	0.605	2.55	0.82	486.40	H → L (97.72%)	2.55	0.84	2.39

On remarque que la transition la plus dominante est celle qui a la valeur de la force d'oscillation la plus grande, alors la transition la plus probable entre l'état fondamental et l'état excité de tous les composés est la transition qui correspond à l'excitation de HOMO vers LUMO d'après les résultats obtenus dans le tableau on déduit que le composé FSA a la plus grande force d'oscillation = 0.8313 dans état solvant et 0.4090 dans état gaz.

Par conséquent, ces dérivés peuvent être bons pour application dans la cellule solaire à colorant par rapport à d'autres dérivés. Les colorants dérivés FSA indiquent la transition la plus importante dans les phases gazeuse et solvantée (87.92%, 98%) respectivement. L'ordre croissant de contribution des molécules étudiées dans : Phase gazeuse :

- FST<FSE<FSM<FSO<FST<FSE<FSO
- Phase solvate: FSM<FST<FSE<FSO

A partir de ce résultat, on peut se rendre compte que lorsque le groupe de fixation a un système de double liaison conjuguée, il augmente la contribution d'un électron de HOMO à LUMO c'est-à-dire transition d'électron augmente.

### 1) Spectres d'absorption :

Selon les résultats de tableau 11, la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) de tous les colorants étudiés en phase gazeuse varie de 473.69 à 478.29 nm. Les plus grandes valeurs de  $\lambda_{\max}$  ont été attribuées aux dérivés FST et FSE colorants comme indiqué dans les figures 29. Ces dérivés montrent les plus grandes valeurs de  $\lambda_{\max}$  car ont de forts groupes donneurs d'électrons avec le double  $\pi$ -conjugué système d'obligations. On sait que les espaceurs  $\pi$  comme le thiophène et le benzène pourraient avoir une influence remarquable sur le degré de  $\pi$ -conjugaison des colorants organiques et donc sur leur spectre d'absorption et propriétés redox. L'ordre d'augmentation la longueur d'onde maximale est FSA<FSO<FSM<FSE<FSO<FSM<FSE dans état gaz et leurs valeurs sont 473.69, 476.54, 477.41, 477.86, et 478.29nm respectivement, et dans état solvate FSA<FSO<FSM<FSE<FST leur valeur 483.51, 486.40, 488.40, 488.60, 491.59 nm respectivement.

Généralement, les valeurs maximales de longueur d'onde d'absorption de tous les dérivés de colorants dans la phase solvant diminue par rapport à la phase gazeuse. La raison en est que le solvant contient l'atome ayant le doublet non liant qui réduit la capacité d'absorption de la molécule.

#### **IV Propriétés photovoltaïques :**

##### **1) Efficacité de récolte de la lumière (LHE) :**

Le LHE est considéré comme un facteur très important pour les colorants organiques qui pourraient apprécier le rôle des colorants dans le DSSC. Le colorant absorbe les photons du soleil et injecter des électrons photo excités dans la bande de conduction du semi-conducteur (TiO<sub>2</sub>).

Le LHE dépend de la force de l'oscillateur du colorant comme décrit dans l'Eq 10 . Le LHE pour DSSC peut être amélioré en sélectionnant le groupe donneur d'électrons approprié avec groupe accepteur d'électrons.

Comme le montrent les tableaux 11, l'efficacité de collecte de la lumière (LHE) des colorants se situe dans la plage de **0,58-0,61** et **0,83-0,85** en phase gazeuse et solvant respectivement. Les différentes valeurs de LHE sont dues à l'attachement de différents groupes donneurs d'électrons. Il est révélé que plus le groupe  $\pi$ -conjugué et la présence d'une paire isolée entraîne une augmentation du LHE.

Par conséquent, le dérivé de colorant FSA a le LHE le plus élevé, car il contient le fort groupe donneur d'électrons avec des doubles liaisons  $\pi$ -conjuguées et l'atome avec un seul paire. Les valeurs LHE des colorants se situent dans des plages différentes, c'est-à-dire que tous les colorants donnent photo courant différent.

L'ordre croissant de LHE est **FST < FSE < FSM < FSO < FSA en phase gaze et état solvate.**

##### **2) La tension photoélectrique en circuit ouvert (Voc) :**

Est le paramètre utilisé pour déterminer l'efficacité de la conversion de puissance dans la cellule solaire à colorant (DSSC). Ce paramètre est calculé comme indiqué dans l'Eq11. Le photovoltage en circuit ouvert peut être affecté par une composante du moment dipolaire de la molécule individuelle perpendiculaire à la surface du semi-conducteur (Zhang et al., 2012)[11].

Selon les données calculées dans le tableau 11 des molécules de colorant étudiées montrent que le dérivé de colorant FSA a une valeur de photovoltage en circuit ouvert plus élevée que les autres dérivés étudiés. Cependant, le dérivé de colorant FST présente la valeur la plus faible de photovoltage en circuit ouvert. Les ordres de décroissance du photovoltage en circuit ouvert (Voc) dans les phases gaz sont **FSA > FSO > FSM > FSE > FS = FST** et en phase solvant **FSA > FSO > FSM > FS = FSE > FST**.

## V Conclusion :

Nouvelles molécules organiques de structure donneurs-espaceur-accepteurs (D- $\pi$ -A) utilisées pour les cellules solaires organiques basées sur la fluorescence ont été étudiées par la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et la théorie de la densité fonctionnelle dépendante de temps DFT (TD-DFT). Pour expliquer comment l'ordre de conjugaison influe sur les performances des cellules solaires le groupe accepteur d'électrons était composé de l'acide (COOH) pour tous les composés, tandis que l'unité donneuse d'électrons était variée (NH<sub>3</sub>, CHO, CH<sub>3</sub>, thiophène, C=C) et que son influence fut étudiée. Les résultats théoriques ont montré que les calculs TD-DFT, avec une fonction hybride d'échange – corrélation utilisant la méthode d'atténuation (B3LYP) en conjonction avec un modèle de solvation à cycle continu polarisable combinée avec la base 6-31G(d), était raisonnablement capable de prédire les énergies d'excitation, les spectres d'absorption et d'émission des molécules étudiées. Les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires frontières (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) de ces composés peuvent avoir un effet positif sur le processus d'injection et de régénération d'électrons. La tendance des lacunes calculées HOMO-LUMO se compare bien avec les données spectrales. Le solvant joue un rôle très important dans la stabilité chimique et la réactivité des molécules des colorants en fonction du temps.

Les études computationnelles portent sur le calcul théorique approximatif des propriétés des molécules, en outre, lors de la conception du colorant, il est recommandé de sélectionner le groupe qui peut augmenter le système de conjugaison tel que le benzène, le pyrrole et le thiophène. Cela permet d'augmenter la transition ainsi que l'absorption de la longueur d'onde.

D'après les calculs théoriques, le dérivé de colorant FST s'est avéré plus efficace que les autres dérivés pour l'application aux cellules solaires à colorant. Par conséquent, afin de confirmer l'applicabilité du dérivé de colorant FST, la partie expérimentale est nécessaire pour confirmer son efficacité.

Pour cette raison on a choisi le colorant FST pour continuer les études théoriques par la méthode TD-DFT B3LYP 6.31G(d), à différentes températures (-5°C, 0°C, 35°C, 45°C, 55°C, 65°C) pour voir l'effet de température sur la stabilité de colorant, Selon les résultats, nous voyons qu'il n'y a pas beaucoup de différence dans les spectres d'absorption à différentes températures. Et ici nous concluons que le colorant FST est un colorant très stable, n'affecté pas par des facteurs de la température

# Conclusion générale

# Conclusion Générale

La chimie théorique a réussi à prédire avec précision de multiples propriétés de nouveaux composés de diverses applications industrielles, écologiques, pharmaceutiques, énergétiques.

Son rôle principal consiste à examiner les propriétés géométriques et optiques de chromophores et d'apprécier certaines grandeurs thermodynamiques et cinétiques liées à l'injection électronique du colorant dans la bande de conduction.

La détermination de la nature des états excités est nécessaire pour concevoir des composés plus performants.

Les géométries optimisées et les fréquences vibratoires de la fluorescéine et cinq de ses dérivés de colorant fluorescéine ont été calculés par la méthode DFT/B3LYP avec 6-31G(d) base en phase gazeuse et solvée.

Les paramètres géométriques calculés étaient observés dans la phase gazeuse et solvée. Les longueurs de liaison du donneur au pont  $\pi$  (espaceur) dans la phase solvant étaient presque les mêmes à la phase gazeuse pour tous les colorants dérivés. De plus, la longueur de la liaison entre le pont  $\pi$  et l'accepteur était légèrement différente dans la phase gazeuse par rapport à la phase de solvant.

L'énergie d'excitation (HOMO à LUMO) pour tous les dérivés de colorants étudiés était calculée par la méthode TD-DFT/B3LYP avec la base 6-31G(d) définie dans les deux phases gazeuse et solvée. Cela permet d'obtenir les LHE, propriétés électroniques de l'objet étudié dérivés de colorants. Le FSA a un LHE plus élevé que les autres dérivés de colorants. Pour que le colorant soit bon pour l'application dans les DSSC, il doit avoir une valeur élevée de LHE et le gap énergétique.

D'autre part, les descripteurs moléculaires quantiques ont été calculés dans le but de comprendre la réactivité des dérivés de colorant fluorescéine. Le colorant FST est meilleur en réactivité que les autres dérivés car il a bien en AE, PI, indice d'électrophilie et dureté globale. Généralement, la méthode DFT et TD-DFT est une bonne méthode de calcul théorique des propriétés des molécules telles que comme l'optimisation de la géométrie, le calcul de fréquence, les propriétés optoélectroniques de molécules et descripteurs moléculaires. Par

## **Conclusion générale**

---

conséquent, les dérivés des colorants FSA et FST sont bons pour application dans les DSSC par rapport aux autres dérivés.

La connaissance de la chimie quantique à travers l'investigation les changements de densité électronique dans les colorants nous aident à mieux comprendre les transitions intramoléculaires des molécules de colorant et les transferts de charge dans les DSSC. Sur la base des méthodes théoriques de description et de l'analyse des processus dans les DSSC, la conception de les sensibilisants seront d'un grand intérêt dans les études futures

# Référence

## Les références

---

1. CASSORE, F., G. ORLANDI, and R. Maxime, *CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES À COLORANT*.
2. Madoui, K., *Etude des propriétés optiques du colorant utilisé dans la conception des Cellules Photovoltaïques Nanocristallines*. 2018.
3. Daoudi, S., *Approches théoriques pour les cellules photovoltaïques: étude des effets de substitution, du greffage et de la géométrie sur les propriétés optiques des sensibilisateurs*. 2020, Université de Lorraine; Université de Tunis El Manar.
4. Ouennoughi, M. and D. Rekioua, *Gestion d'un système photovoltaïque avec stockage*. 2016, Université Abderrahmane Mira-Bejaia.
5. Verrier, C., *Fabrication et caractérisation avancée de cellules photovoltaïques à base de nanofils de ZnO*. 2017, Université Grenoble Alpes.
6. Feldman, D., et al., *Photovoltaic System Pricing Trends: Historical, Recent, and Near-Term Projections. 2014 Edition (Presentation)*. 2014, National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States).
7. Wirth, H. and K. Schneider, *Recent facts about photovoltaics in Germany*. Fraunhofer Ise, 2015. **92**.
8. El Jouad, Z., *Realization and characterization of organic photovoltaic cells*. Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques. 2016, Université d'Angers Université IBN TOFAIL au Maroc.
9. Bui, T.-T. and F. Goubard, *Matériaux de transport de trous à base de petites molécules organiques pour cellules photovoltaïques hybrides solides*. Matériaux & Techniques, 2013. **101**(1): p. 102.
10. Maroua, A., *Etude expérimentale de l'effet de la poussière et de fientes des oiseaux sur le fonctionnement des panneaux solaires photovoltaïques pour le site de M'sila*. 2022, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
11. Juma, J.M., *Computational study of fluorescein derivatives as dye for dye-sensitized solar cells (DSSCs)*. The University of Dodoma.
12. Hourri, R., S. Mogdad, and M. Kebaili, *Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants*. 2020.
13. NEBBACHE, N., *Analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques*. 2013.
14. Djdid, K., *Etude et caractérisation de la 1, 5-benzodiazépine*. 2017, université de bouira.
15. BENAÏSSA, R., *Etude théorique du complexe d'inclusion «acide férulique/Hydroxypropyle-β-cyclodextrine» par les méthodes quantiques*. 2020.
16. GACEM, S., *Etude d'un mécanisme réactionnelle cas d'une aminopyranone*. 2015.
17. Souhila, M.B., *Etude théorique des molécules organiques utilisées dans les diodes à effets électroluminescents*. 2018, Université de Batna.
18. MEBARKIA, R. and H. ZERIFI, *ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES MOLECULES ORGANIQUES «DITHIAFULVALENES VANILLEES»*. 2022, Université Larbi Tébessi-Tébessa.
19. Gagui Samra, H.A., *Evaluation de l'activité inhibitrice de corrosion d'une série de Dérivés Pyrimidine: Approche théorique DFT*.
20. Midoune, A., *Etude de la structure électronique de conducteurs moléculaires de complexes métalliques à ligand multifonctionnels*. 2020, UB1.
21. Hafidi, K., *optimisation et utilisation moléculaire de la synthèse*. 2020, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.
22. BOUCHELKIA, M. and Y. REDJEDAL, *Les propriétés physico-chimiques du Diclofénac sodique*. 2022, université akli mohand oulhadj-bouira.

## Les référence

---

23. Bourass, M. and M. Bouachrine, *Étude structurale des systèmes dissymétriques de structure D- $\pi$ -A à base de thiénypyrazine destinés aux cellules solaires organiques de type «bulk heterojunction»(BHJ)*. Canadian Journal of Chemistry, 2019. **97**(10): p. 745-755.
24. Midoune, A. and A. Messaoudi, *Etude computationnelle DFT/TD-DFT de la molécule tétrathiafulvalène-1, 3-benzothiazole pour mettre en évidence ses propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles et optiques non linéaires*. Comptes Rendus. Chimie, 2020. **23**(2): p. 143-158.