

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par: GAFOUR MOHAMED HICHAM*

*Spécialité : Chimie*

*Option : Chimie des Matériaux*

*Intitulée*

*Étude Structurale et Modélisation des molécules  
Organiques pour des Applications en Photovoltaïque.*

*Soutenue le :*

*Devant le jury composé de :*

<i>Président :</i>	<i>Mr. Mouffok Benali,</i>	<i>Pr. U. de Sidi Bel Abbés</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>- Mr. Guemra Kaddour,</i>	<i>Pr. U. de Sidi Bel Abbés</i>
	<i>- Mr. Belarbi El Habib,</i>	<i>Pr. U. de Tiaret</i>
	<i>- Mr. Tabti Boufeldja ,</i>	<i>Pr. U. de Tlemcen</i>
<i>Directeur de thèse :</i>	<i>Mr. Haouzi Ahmed,</i>	<i>Pr. U de Tiaret</i>
<i>Co-Directeur de thèse :</i>	<i>Mr. Bassou Ghaouti,</i>	<i>Pr. U. de Sidi Bel Abbés</i>
<i>Encadreur Scientifique :</i>	<i>Mme. Maloufi Nabila,</i>	<i>MCF-HDR, U. de Lorraine, France</i>

*Année universitaire : 2019/2020*



---

## Remerciements

*Ce travail de thèse de doctorat a été réalisé au sein du laboratoire de Microscopie, Microanalyse de la matière et de Spectroscopie Moléculaire (L2MSM) de l'université de Djillaliliabès (Sidi BelAbbès) et du Laboratoire d'Étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3) à l'Université de Lorraine à Metz. Je tiens donc à remercier en premier les responsables respectifs de ces deux laboratoires qui m'ont accueilli dans leurs structures.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **Mouffok Benali**, Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès qui a accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également Monsieur **Guemra Kaddour**, Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès et Monsieur **Belarbi Elhabib**, Professeur à l'université de Tiaret et Monsieur **Tabti Boufeldja**, Professeur à l'université de Tlemcen qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Université.*

*J'accorde ma profonde gratitude à Monsieur **Bassou Ghaouti**, Professeur à l'université de Sidi Bel-Abbès, à Madame **Maloufi Nabila**, Professeur à l'université de Lorraine ainsi que Monsieur **Haouzi Ahmed**, Professeur à l'université de Tiaret, qui ont assuré la direction de cette thèse. Je leur suis entièrement reconnaissant des bons conseils, de ses compétences, encouragements et des astuces qu'ils m'ont transmises.*

*Mon séjour scientifique dans le cadre d'une bourse PNE au sein du Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3) à l'Université de Lorraine à Metz m'a permis de découvrir des gens dont le côté humain et les compétences scientifiques m'ont beaucoup marqué. J'ai réservé ma profonde reconnaissance à Madame **Maloufi Nabila**, Professeur à l'université de Lorraine d'avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire et pour avoir assuré de manière remarquable la direction de mon séjour scientifique comme elle a su me donner de son temps et de sa patience pour le suivi et la correction de la publication. Un grand merci également à monsieur **Muhannad Altarsha**, Ingénieur de recherche en calcul scientifique, pour son aide sur la station de calcul EXPLOR de Nancy dans laquelle la grande partie des calculs ont été effectués.*

*Je remercie aussi Arlette Jacquierre, Gétionnaire RH au LEM3 et Aurore Aubry-Hanson responsable d'accueil et logistique au LEM3 pour leurs accueils et leurs encouragements pendant mon séjour à Metz.*

*Je ne termine pas ces remerciements sans remercier spécialement ma **femme**, pour son soutien sans faille et qui n'a pas cessé de me donner le maximum pour la progression de mon travail de thèse.*

*Enfin, je remercie ma famille et mes proches, qui m'ont soutenu tout au long de ces années, et dont le soutien indéfectible a été une vraie source de réconfort et de motivation.*



---

## *Résumé*

Les cellules photovoltaïques à base de molécules organiques offrent une alternative intéressante en raison de leur faible coût de production et des techniques de mise en œuvre qui sont inaccessibles pour les cellules à base de matériaux inorganiques. Dans notre travail de thèse, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée dans les conditions périodiques aux limites (PBC) pour étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques des endofullerènes  $M@C_{60}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$  ou  $\text{K}$ ) et d'une série de polythiophènes  $(C_4H_4S)_n$  ( $n=1-11$ ).

Des structures énergétiques minimales pour chaque composé ont été obtenues. L'analyse structurale montre que la forme géométrique des endofullerènes n'est pas parfaitement sphérique. Dans les conditions périodiques aux limites, seuls  $\text{K}$  et  $\text{K}^+$  conservent leurs positions au centre du fullerène par contre  $\text{Li}$  et  $\text{Na}$  sont décalés du centre de  $1,53\text{\AA}$  et  $0,89\text{\AA}$  respectivement. L'analyse de la population Mulliken a indiqué que la liaison  $M-C_{60}$  est purement ionique dans le cas de  $\text{K}$  et  $\text{Na}$ , et partiellement ionique dans le cas de  $\text{Li}$ . Les orbitales HOCO, LUCO et l'énergie de Gap des composés étudiés ont été calculées et comparées avec d'autres résultats publiés. L'étude de polythiophène montre que le polymère le mieux placé pour une application en photovoltaïque est celui qui contient sept unités de thiophène car il présente les meilleures propriétés électroniques et optiques par rapport aux autres.

Les résultats obtenus en utilisant l'approche PBCs montrent que le modèle de simulation utilisé dans cette étude est en effet approprié, il est non seulement en accord avec d'autres méthodes théoriques mais également cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus pour le  $C_{60}$ . De plus, ce modèle fournit de nouvelles valeurs de Gap pour le composé  $(M @ C_{60})$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}$  ou  $\text{K}$ ) qui peuvent être utilisées par la communauté scientifique pour dériver d'autres propriétés électroniques.



---

## *Abstract*

Materials based on  $\pi$ -conjugated organic molecules are increasingly attracting attention for photovoltaic energy research fields. This interest is justified by their remarkable properties such as low cost and easy elaboration compared with material based on silicon.

Density functional calculations in periodic boundary conditions (PBCs) were performed to investigate the structural and electronic properties of neutral and charged  $M@C_{60}$  ( $M=Li, Na$  or  $K$ ) and a series of polythiophene ( $C_4H_4S$ )<sub>n</sub> ( $n=1-11$ ).

Minimal energy structures for each compound were obtained. The structural analysis shows that the geometrical shape of the endohedral fullerenes is not perfectly spherical. In the periodic boundary conditions, only  $K$  and  $K^+$  retain their position in the center of fullerene while ( $Li$ ) and ( $Na$ ) are shifted from the center by  $1.53\text{\AA}$  and  $0.89\text{\AA}$  respectively. Mulliken population analysis indicated that the  $M-C_{60}$  bond may be purely ionic in the case of encapsulated  $K$  and  $Na$ , and partly ionic in the case of  $Li$ . For all compounds, the highest occupied cluster orbitals (HOCOs), the lowest unoccupied cluster orbitals (LUCOs) and the Gap energy were calculated and compared with literature. . The study of polythiophene shows that the polymer that contains seven units of thiophene is in the best position to used in the photovoltaic applications because it has the best electronic and optical properties compared to others.

The results obtained using PBCs approach show that the simulation model used in this study is indeed appropriate, it not only agrees very well with other theoretical methods but also is consistent with experimental results for  $C_{60}$ . Furthermore, this model provide new Gap values for ( $M@C_{60}$ ) compound ( $M=Li, Na$  or  $K$ ) that can be used by the scientific community for deriving other electronic properties.



## ملخص

تقدم الخلايا الكهروضوئية القائمة على الجزيئات العضوية بديلاً مثيراً للاهتمام نظراً لتكلفة إنتاجها المنخفضة وتقنيات الاستخدام التي يتعذر الوصول إليها في حالة الخلايا القائمة على المواد غير العضوية. في بحثنا هذا ، تم استخدام نظرية (DFT) في الظروف الدورية (PBC) لدراسة الخواص الهيكلية , الإلكترونية والبصرية لمركبات  $M @ C_{60}$  ( $M = Li, Na, K$ ) وسلسلة من البولي ثيوفين  $(C_4H_4S)_n$  ( $n = 1-11$ )

تم الحصول على الصيغ المستقرة ذات الطاقة الدنيا لكل مركب. يُظهر التحليل الهيكلي أن الشكل الهندسي لـ  $M @ C_{60}$  ليس كروياً تماماً. في ظل الظروف الدورية ، يحتفظ  $K$  و  $K^+$  فقط بمواقعهما في مركز الفوليرين ، من ناحية أخرى ينزاح كل من  $Li$  و  $Na$  من المركز بمقدار  $1.53 \text{ \AA}$  و  $0.89 \text{ \AA}$  على التوالي. أشار تحليل Mulliken إلى أن رابطة  $M-C_{60}$  أيونية بحتة في حالة  $K$  و  $Na$  ، وأيونية جزئياً في حالة  $Li$ . كل من HOCO و LUCO وطاقة Gap تم حسابها ومقارنتها مع النتائج المنشورة الأخرى. أظهرت دراسة البولي ثيوفين أن أفضل بوليمر موضعي للتطبيق الكهروضوئي هو الذي يحتوي على سبع وحدات ثيوفين لأنه يحتوي على أفضل الخصائص الإلكترونية والبصرية مقارنة بالآخرين.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام المقاربة PBCs أن نموذج المحاكاة المستخدم في هذه الدراسة مناسب بالفعل ، فهو لا يتوافق فقط مع الطرق النظرية الأخرى ولكنه يتوافق أيضاً مع النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها لـ  $C_{60}$  بالإضافة إلى ذلك ، يوفر هذا النموذج قيم Gap جديدة للمركب  $(M @ C_{60})$  والتي يمكن للمجتمع العلمي استخدامها لاستنتاج خصائص إلكترونية أخرى.



---

# *Sommaire*

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	02

## **Chapitre I : État de l’art sur le photovoltaïque**

Introduction.....	06
I. Généralités sur les sources d’énergie.....	06
I-1. Sources d’énergie non-renouvelable.....	07
I-1.1. Les énergies fossiles.....	07
I-1.2. L’énergie nucléaire.....	08
I-2. Sources d’énergies renouvelables.....	09
I-2.1. L’énergie éolienne.....	09
I-2.2. L’énergie hydraulique.....	11
I-2.3. L’énergie géothermique.....	12
I-2.4. L’énergie solaire.....	12
I-3. Le gisement solaire.....	14
II. Le Photovoltaïque.....	15
II-1. Historique du photovoltaïque.....	15
II-2. Effet photovoltaïque.....	16
II-2.1. Le quanta d’énergie du photon.....	16
II-2.2. Explication quantique de l’effet photoélectrique.....	16
II-2.3. Le travail d’extraction.....	17
II-3. Les filières technologiques du photovoltaïque.....	18
II-3.1. La filière silicium (Première génération).....	18
II-3.1.1. Silicium monocristallin.....	18
II-3.1.2. Silicium polycristallin.....	19
II-3.1.3. Silicium amorphe.....	19
II-3.2. Les filières « couches minces » non silicium (Deuxième génération).....	20
II-3.3. Les filières multijonctions.....	21
II-3.4. Les cellules organiques (Troisième génération).....	21
II-3.5. Cellules à concentration (technologie dite CPV).....	21
II-3.6. Cellules pérovskites hybrides.....	22
II-4. Perspective d’évolution des différentes technologies photovoltaïques.....	22
Conclusion.....	24

## Chapitre II : Cellules photovoltaïques organiques

Introduction.....	26
I. Mécanismes physiques en jeu dans les cellules photovoltaïques organiques.....	26
I-1. Absorption d'un photon.....	26
I-2. Génération des excitons.....	27
I-3. Diffusion de l'exciton.....	28
I-4. Dissociation de l'exciton.....	29
I-5. Transport des porteurs de charges.....	30
I-6. Collecte des porteurs de charge.....	31
II. Caractérisation des cellules photovoltaïques organiques.....	31
II-1. Caractéristique courant tension.....	31
III. Paramètre des cellules photovoltaïques organiques.....	33
III-1. Le courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ).....	33
III-2. La tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ).....	34
III-3. Le facteur de forme (FF).....	34
III-4. Rendement de conversion en puissance (PCE).....	35
III-5. Le rendement quantique (EQE).....	36
III-6. Rendement énergétique externe ( $\eta_e$ ).....	37
IV. Structure des cellules organiques.....	37
IV-1. Structure générale des cellules organiques.....	37
IV-2. Structure monocouche (de type Schottky).....	38
IV-3. Structure bicouche (hétérojonction PN).....	39
IV-4. Cellules à hétérojonction D/A volumique ou <i>BulkHeterojunction</i> (BHJ).....	40
IV-5. Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant.....	41
IV-6. Les structures tandems.....	42
Conclusion.....	43

## Chapitre III : Généralité sur les Méthodes Théoriques de Modélisation Moléculaire

Introduction.....	45
I. Les méthodes empiriques.....	46
I-1. La mécanique Moléculaire.....	46
I-2. La Dynamique Moléculaire.....	46
II. Les Méthodes semi empiriques.....	47
III. Les Méthodes de la Mécanique quantique.....	48
III-1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	49
III-1.1. Hamiltonien Global.....	49
III-2. Approximation orbitale et déterminant de Slater.....	52
III-3. La méthode Hartree-Fock.....	53
III-3.1. L'approximation LCAO.....	54
III-4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	56
III-4.1. Les équations de Kohn et Sham (KS).....	59
III-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).....	62
Conclusion.....	64

## **Chapitre IV : Résultats et discussions :**

I. Introduction.....	66
II. Méthodologie et détail de calcul.....	68

### **Partie I : Electroattracteur**

Le fullerène $C_{60}$ .....	71
I. Propriétés structurales.....	72
I-1. Diamètres horizontaux et verticaux de la cage de $C_{60}$ .....	72
I-2. Position du métal à l'intérieur de la cage $C_{60}$ .....	75
II. Propriétés électroniques.....	77
II-1. Énergie d'interaction métal- $C_{60}$ .....	77
II-2. Charge du métal.....	79
II-3. Energies HOCO, LUCO et Gap.....	80
Conclusion.....	83

### **Partie II : Electrodonneur**

Le Polythiophène.....	86
I. Propriétés électroniques.....	87
I-1. Niveaux énergétiques HOCO et LUCO.....	87
I-2. Energie de Gap.....	92
I-3. Moment dipolaire, polarisabilités et hyperpolarisabilités.....	95
II. Propriétés optiques.....	97
II-1. Energie d'excitation.....	97
II-2. Force d'oscillateur.....	98
II-3. Absorption.....	100
II-4. L'efficacité de collection de la lumière.....	102
Conclusion.....	103



---

## *Liste des abréviations*

AM : Air masse.

BHJ : Bulkheterojunction.

$C$  : Vitesse de la lumière.

CIS : Cuivre, Indium, Sélénium.

CPU : Unité de processeur central.

CPV : Cellule photovoltaïque à concentration.

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité.

DSSC : Dye-Sensitized Solar Cells.

$E$  : Energie.

$E_{\text{ex}}$  : Energie d'excitation.

EQE : Rendement quantique.

$FF$  : Facteur de forme.

Gap : Energie de gap.

GGA : Approximation de gradient généralisé.

$G_{\text{op}}$  : Gap optique.

GTO : Orbitales type Gaussian.

HF : HartreeFock.

HOMO : orbite moléculaire occupée de plus haute énergie.

$I_0$  : Courant de saturation.

$I_{\text{CC}}$  : Courant de court circuit.

$I_D$  : Energie d'ionisation de l'électrodonneur.

IPCE : Incident Photon to Current Efficiency.

IQE : Rendement quantique interne.

ITO : Oxyde d'étain et d'indium.

$J_{\text{cc}}$  : Densité de courant de court-circuit.

$k$  : Constante de Boltzmann.

LCAO : Combinaison linéaire des orbitales atomiques.

$L_d$  : Longueur de diffusion.

LDA : Approximation de la densité de spin local.

LUMO : orbite moléculaire inoccupée de plus basse énergie.

MD : Dynamique moléculaire.

MM : Mécanique moléculaire.

OPV : photovoltaïque organique.

PCE : Rendement de conversion de puissance.

$P_{max}$  : Puissance maximale de la cellule.

PTCBI : Pérylène tétracarboxylique bibenzimidazole.

PV : Photovoltaïque.

$q$  : Charge de l'électron.

QM : Mécanique quantique.

RMN : Résonnance magnétique nucléaire.

RX : Rayons X.

STO : Orbitale type Slater.

TD-DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante de temps.

$\eta_e$  : Rendement énergétique externe.

$\hat{H}$  : Hamiltonien.

$\nu$  : Fréquence du photon.

$\lambda$  : Longueur d'onde.

$h$  : Constante de Planck.

$V_{OC}$  : Tension de circuit ouvert.

$W_e$  : Travail d'extraction de l'électron.

$\mu$  : Mobilité des électrons.

$\chi_A$  : L'affinité de l'électroattracteur.

$\phi(\lambda)$  : Flux lumineux incident.

$\psi$  : Fonction d'onde.

# Liste des figures

## Chapitre 1 :

Figure I-1 : Sources de production d'électricité à l'échelle mondiale.....	7
Figure I-2 : Réchauffement climatique.....	8
Figure I-3 : Principe de fonctionnement d'une centrale nucléaire.....	9
Figure I-4 : Présentation d'une éolienne.....	10
Figure I-5 : Capacité d'énergie éolienne dans le monde en 2018.....	10
Figure I-6 : Evolution de la puissance du parc éolien.....	11
Figure I-7 : Energie hydraulique (principe de fonctionnement).....	11
Figure I-8 : Schéma descriptif d'une centrale géothermique.....	12
Figure I-9 : Schéma d'une centrale solaire (voie thermodynamique).....	13
Figure I-10 : Transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique (voie photovoltaïque).....	13
Figure I-11 : Répartition du rayonnement solaire dans le monde.....	14
Figure I-12 : Cellule solaire à base de Silicium monocristallin.....	18
Figure I-13 : Cellule solaire à base de Silicium polycristallin.....	19
Figure I-14 : Cellule solaire à base de Silicium amorphe.....	20
Figure I-15 : Cellule solaire en couche mince.....	20
Figure I-16 : Evolution des technologies de cellules photovoltaïque.....	22

## Chapitre II :

Figure II-1 : Illustration de la différence entre un exciton de type Wannier et un exciton de type Frenkel.....	28
Figure II-2 : Conditions de dissociation de l'exciton.....	29
Figure II-3 : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées.....	32
Figure II-4 : Schéma équivalent de la cellule.....	33
Figure II-5 : La tension de circuit ouvert est donnée par la différence des niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur.....	34
Figure II-6 : Schéma général d'une cellule organique photovoltaïque.....	38
Figure II-7 : Structure d'une cellule photovoltaïque monocouche.....	39
Figure II-8 : Cellule photovoltaïque bicouche (hétérojonction P-N).....	40
Figure II-9 : Cellule à hétérojonction D/A volumique ou Bulk-Heterojunction (BHJ).....	41
Figure II-10 : Structure d'une cellule de type DSSC.....	41
Figure II-11 : Schéma d'une structure tandem.....	42

## Chapitre IV :

### Partie I :

Figure IV-1 : Structures de molécule de fullerène $C_{60}$ .....	71
Figure IV-2 : Diamètre horizontal et vertical de fullerène $C_{60}$ .....	72
Figure IV-3 : Structures des molécules étudiées optimisées par B3LYP/6-31+G(d,p).....	73

<b>Figure IV-4 :</b> Structures des molécules étudiées optimisées par UPBEPBE/6-31G(d,p)....	73
<b>Figure IV-5 :</b> Structures des molécules étudiées optimisées par UPBEPBE/6-31+G(d,p)...	74
<b>Figure IV-6 :</b> Déplacement du métal alcalin par rapport au centre de la molécule C <sub>60</sub> ...	75
<b>Figure IV-7 :</b> Energies d'interaction entre le métal alcalin et la molécule C <sub>60</sub> .....	78
<b>Figure IV-8 :</b> HOCOs, LUCOs et énergie de Gap des molécules étudiées.....	81

## Partie II :

<b>Figure IV-9 :</b> Structures de molécule de thiophène (polythiophène) (n=1-11).....	86
<b>Figure IV-10 :</b> Structures des molécules étudiées optimisées avec B3LYP/6-31G(d,p).....	87
<b>Figure IV-11 :</b> Structures des molécules étudiées optimisées avec PBEPBE/6-31G(d,p) dans les conditions périodiques aux limites.....	88
<b>Figure IV-12 :</b> Surfaces d'isodensités des orbitales frontières HOCOs et LUCOs de molécules étudiées optimisées dans les conditions périodiques aux limites.....	90
<b>Figure IV-13 :</b> Energies HOCOs et LUCOs tracées en fonction de nombre d'unité de thiophène calculées avec PBEPBE/631G (d, P) dans les conditions périodiques aux limites.....	91
<b>Figure IV-14 :</b> Energies de Gap tracées en fonction de nombre d'unité de thiophène calculées avec PBEPBE/631G (d, P) dans les conditions périodiques aux limites.....	92
<b>Figure V-15 :</b> Energies de Gap tracées en fonction de l'inverse de nombre (N <sub>c</sub> ) des atomes de carbone de la chaîne conjuguée calculées avec PBEPBE/631G (d, P) dans les conditions périodiques aux limites.....	94
<b>Figure V-16 :</b> Polarisabilité tracée en fonction de nombre d'unité de thiophène calculée avec TD-DFT.....	96
<b>Figure IV-17 :</b> Energie d'excitation tracée en fonction de nombre d'unité de thiophène calculée avec TD-DFT.....	98
<b>Figure IV-18 :</b> Force d'oscillateur tracée en fonction de nombre d'unité de thiophène calculée avec TD-DFT.....	99
<b>Figure IV-19 :</b> Spectres UV-Vis des molécules étudiées calculées avec TD-DFT.....	100
<b>Figure IV-20 :</b> Longueur d'onde ( $\lambda_{\text{max}}$ ) tracée en fonction de nombre d'unité de thiophène calculée avec TD-DFT.....	101
<b>Figure IV-21 :</b> Efficacité de collection de la lumière (LHE) tracée en fonction du nombre d'unité de thiophène calculée avec TD-DFT.....	102



# Liste des tableaux

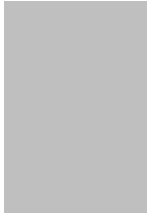
## Chapitre IV :

### Partie I :

Tableau IV-1 : Diamètres horizontaux et verticaux des molécules étudiées.....	74
Tableau IV-2 : Distances entre le centre du métal alcalin et le centre de la molécule C <sub>60</sub> ..	76
Tableau IV-3 : Valeurs des énergies d'interaction entre le métal alcalin et la molécule C <sub>60</sub> .....	79
Tableau IV-4 : Charges partielles du métal encapsulé dans la molécule C <sub>60</sub> .....	80
Tableau IV-5 : Valeurs des HOCOs, LUCOs et Gap des molécules étudiées.....	82

### Partie II :

Tableau IV-6 : Énergies HOCOs, LUCOs calculées avec PBEPBE/6-31G(d,p) dans les conditions périodiques aux limites.....	89
Tableau IV-7 : Energies de Gap calculées avec PBEPBE/6-31G(d,p) dans les conditions périodiques aux limites.....	93
Tableau IV-8 : Moment dipolaire ( $\mu$ ), polarisabilité ( $\alpha$ ) et l' hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) calculés avec TD-DFT.....	95
Tableau IV-9 : Énergie d'excitation ( $E_e$ ) calculée avec TD-DFT.....	97
Tableau IV-10 : Forces oscillateur (f) calculées avec TD-DFT.....	99
Tableau IV-11 : Longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) des molécules étudiées calculée avec TD-DFT.....	101
Tableau IV-12 : Efficacité de collection de la lumière (LHE) des molécules étudiées calculée avec TD-DFT.....	102



---

## *Introduction générale*

## **Introduction générale :**

Les matériaux à base de molécules organiques  $\pi$ -conjuguées attirent de plus en plus l'attention dans le domaine de la recherche sur l'énergie photovoltaïque. Ce phénomène est justifié par leurs propriétés remarquables telles que leur faible coût, leur légèreté, leur élaboration facile et leur compatibilité avec des substrats flexibles à grande échelle [1]. Ces matériaux représentent également une source d'énergie propre et bon marché, de plus en plus efficace [2]. Les dérivés de Fullerène ( $C_{60}$ ), ont des caractéristiques uniques telles qu'un faible potentiel de réduction, une faible réorganisation et une stabilité préférable et présentent une excellente capacité d'acceptation d'électrons dans les processus de transfert de charges photo-induites [3]. Les matériaux à base de fullerène peuvent être utilisés dans les dispositifs photovoltaïques [4], le domaine électronique [5] et les applications médicales [6].

Au cours des dernières années, les rendements de conversion de puissance (PCE) du photovoltaïque organique (OPV) ont augmenté rapidement et atteint plus de 10% [7, 8]. L'efficacité de la photoconversion peut être considérablement améliorée en modifiant les structures des polymères de type p à faible bande interdite et les architectures des dispositifs [9]. En revanche, la quantité de lumière absorbée par le dispositif (OPVs) dépend en grande partie de l'espace énergétique fondamental (Gap) et de l'espace d'énergie optique (Gop) du matériau donneur [10]. Dans les matériaux organiques, l'écart correspond à la différence entre l'énergie la plus élevée des orbitales moléculaires occupées (HOMO) et celles inoccupées (LUMO) de plus basse énergie [11]. Les énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO jouent un rôle important dans la performance des cellules solaires photovoltaïques organiques. En effet, une différence d'énergie appropriée entre HOMO et LUMO des matériaux donneurs et accepteurs, respectivement, permet une efficacité maximale dans la séparation des charges, augmentant l'efficacité globale du dispositif [12].

Les méthodes de la chimie quantique peuvent être utilisées pour explorer la structure moléculaire et les propriétés optoélectroniques des métallofullerènes endoédriques dans le but de mettre en évidence la relation entre ces paramètres [13]. Une étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire tel que ( $M@C_{60}$ ) nécessite de prendre en compte les

effets de corrélation électronique [14]. La négligence de ces effets affecte les calculs d'énergie HOCO, LUCO et Gap.

Il faut savoir que la méthode Hartree Fock ne prend pas en compte ces interactions électron-électron, par contre les approches post-Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais elles sont coûteuses du point de vue du temps de calcul, ce qui les rend peu efficaces et limitées pour un système complexe comme celui étudié. Les interactions d'échange et de corrélation sont mieux modélisées dans la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), ce qui justifié le choix de cette méthode pour notre étude. D'autre part, la théorie fonctionnelle dépendante du temps (TD-DFT) sont en effet parmi les méthodes les plus courantes pour les calculs d'énergie orbitale des systèmes conjugués avec un coût de calcul modéré.

Les endofullerènes ont différentes applications telles que les cellules solaires photo-électrochimiques [15] et les mémoires à base de transistors organiques non volatils [16] dans le cas de (Li@C<sub>60</sub>), la supraconductivité dans le cas de (K@C<sub>60</sub>) [17] et le traitement des tumeurs dans le cas de (Na@C<sub>60</sub>) [18]. Plusieurs études ont été menées [19-23] mais seulement en utilisant les conditions non périodiques (non-PBC). Dans ce travail, nous nous concentrons sur l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques des atomes alcalins encapsulés (Li, Na ou K) dans le fullerène (C<sub>60</sub>) et une série de polythéophène en se basant sur l'approche PBC très peu utilisé par la communauté scientifique malgré que ce dernier est plus proche du système réel.

### ***Intérêt scientifique du sujet :***

Les cellules photovoltaïques à base de molécules organiques offrent une alternative intéressante en raison de leur faible coût de production et des techniques de mise en œuvre qui sont inaccessibles aux cellules à base de matériaux inorganiques. En effet, les molécules organiques sont faciles à manipuler et leur choix comme matériau de base permettrait de n'avoir recours pour l'ensemble de l'ingénierie de la cellule solaire qu'à une seule et même technologie. Par ailleurs, les polymères à base de molécules organiques sont pour certains biodégradables garantissant une technologie propre dans un contexte de développement durable.

La connaissance de la relation entre la structure et les propriétés optiques et électroniques des molécules organiques permet d'améliorer le rendement de la cellule photovoltaïque qui est l'intérêt principal de notre étude.

***Problématique de la thèse et hypothèses de travail :***

La production de l'énergie photovoltaïque à partir de cellules solaires à base de molécules organiques s'est imposée dans le domaine de l'énergie durable vue leurs faibles couts de fabrication par rapport aux autres types de cellules ainsi que leurs caractères inertes sur l'environnement. Le matériau organique destiné à la fabrication de la cellule doit répondre à plusieurs critères qui sont primordiales pour le bon fonctionnement de la cellule.

Le matériau candidat pour la fabrication de la cellule solaire doit être stable avec un rendement élevé et présenter une certaine facilité dans sa conception. Trouver un matériau avec ces caractéristiques pose une grande difficulté pour les chimistes expérimentateurs qui doivent passer par la caractérisation après chaque synthèse pour déterminer leurs propriétés optiques ou électroniques. Cette démarche peut être contournée sans passer par l'expérience pour un chimiste théoricien moyennant des logiciels puissants dédiés à la modélisation et la prédiction de nouveaux matériaux.

Dans notre travail nous allons ouvrir un volet sur l'étude théorique des molécules organiques (Fullerènes et thiophène) pour l'application en photovoltaïque dans les conditions périodiques aux limites (PBC), très peu étudiées par la communauté des chimistes. Nous allons essayer aussi de trouver la relation structure/propriétés optiques et électroniques des matériaux étudiés car la connaissance de cette relation nous permettre d'améliorer ces propriétés et par suite le rendement de la cellule solaire.

# Chapitre I

## État de l'art sur le Photovoltaïque

Introduction.....	06
I. Généralités sur les sources d'énergie.....	06
I-1. Sources d'énergie non-renouvelable.....	07
I-1.1. Les énergies fossiles.....	07
I-1.2. L'énergie nucléaire.....	08
I-2. Sources d'énergies renouvelables.....	09
I-2.1. L'énergie éolienne.....	09
I-2.2. L'énergie hydraulique.....	11
I-2.3. L'énergie géothermique.....	12
I-2.4. L'énergie solaire.....	12
I-3. Le gisement solaire.....	14
II. Le Photovoltaïque.....	15
II-1. Historique du photovoltaïque.....	15
II-2. Effet photovoltaïque.....	16
II-2.1. Le quanta d'énergie du photon.....	16
II-2.2. Explication quantique de l'effet photoélectrique.....	16
II-2.3. Le travail d'extraction.....	17
II-3. Les filières technologiques du photovoltaïque.....	18
II-3.1. La filière silicium (Première génération).....	18
II-3.1.1. Silicium monocristallin.....	18
II-3.1.2. Silicium polycristallin.....	19
II-3.1.3. Silicium amorphe.....	19
II-3.2. Les filières « couches minces » non silicium (Deuxième génération).....	20
II-3.3. Les filières multijonctions.....	21
II-3.4. Les cellules organiques (Troisième génération).....	21
II-3.5. Cellules à concentration (technologie dite CPV).....	21
II-3.6. Cellules pérovskites hybrides.....	22
II-4. Perspective d'évolution des différentes technologies photovoltaïques.....	22
Conclusion.....	24

**Introduction :**

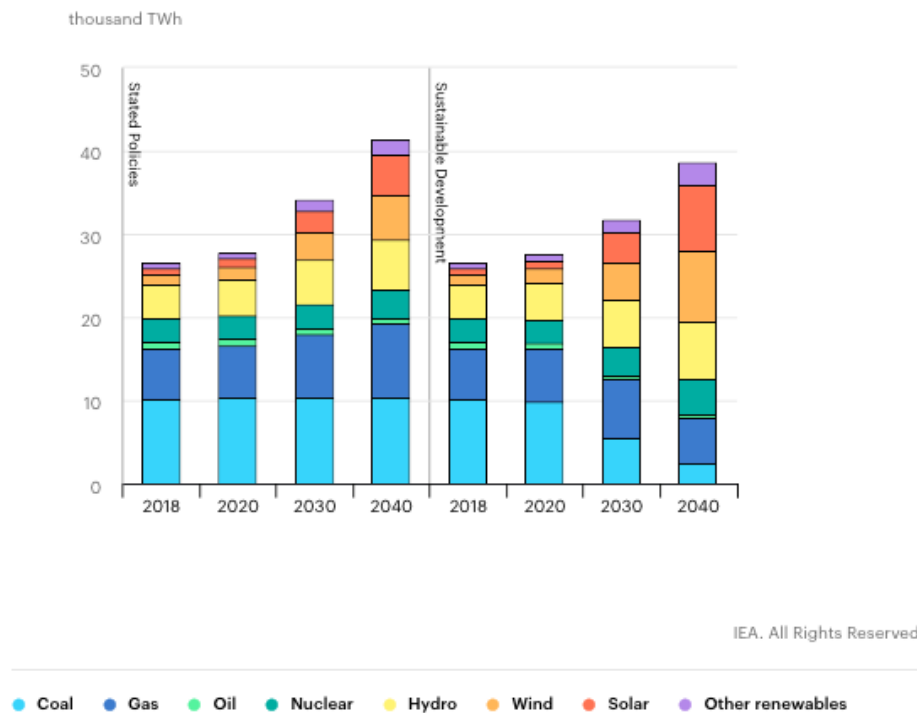
La diminution des ressources énergétiques fossiles et la hausse durable de leur prix, l'augmentation considérable des besoins en énergie, les difficultés d'approvisionnement, le poids du secteur énergétique dans les émissions de CO<sub>2</sub> et la lutte contre le changement climatique imposent d'adapter les modes de production et de consommation d'énergie. Il semble que les énergies renouvelables soient un des éléments de réponse à cette question, dans laquelle l'énergie solaire sera d'après la communauté scientifique, le meilleur candidat qui pourra remplacer les énergies fossiles.

Le domaine photovoltaïque connaît dans les dernières années une révolution aussi bien dans le domaine de la recherche que celui de l'industrie. Dans ce contexte, nous allons nous intéresser à cette technologie en présentant dans ce premier chapitre une synthèse bibliographique afin d'introduire les chapitres suivants. Avant d'entamer l'état de l'art de photovoltaïque, nous commençons par une petite généralité sur les différentes ressources d'énergie, nous aborderons quelques statistiques sur la consommation mondiale de ces sources dans le domaine de la production d'électricité.

Nous parlerons après, de l'état de l'art de photovoltaïque en commençant par l'historique, nous décrivons ensuite l'aspect théorique de l'effet photoélectrique. Puis nous citons les différentes filières des cellules photovoltaïques, leurs avantages et inconvénients. En dernier lieu nous présentons les perspectives des différentes technologies des cellules photovoltaïques.

**I. Généralité sur les sources d'énergie :**

l'International Energy Agency [24] montre dans son rapport publié en 2019 que la demande d'énergie au niveau mondial augmente de 1,3% chaque année jusqu'en 2040. La couverture de ces besoins demandera des investissements énormes que le monde sera amené à fournir. Mais la question se pose plutôt : vers quelles sources d'énergie les états se tourneront ils afin de répondre à la hausse de la demande ?



**Figure I-1 :** Sources de production d'électricité à l'échelle mondiale [24].

La figure I-1 montre que les énergies fossiles restent toujours les sources les plus utilisées pour la production de l'électricité à l'échelle mondiale mais on remarque aussi une évolution progressive de l'utilisation des énergies renouvelables qui gagnent de plus en plus leurs places et qui peut être domineront.

## I-1. Sources d'énergie non-renouvelable :

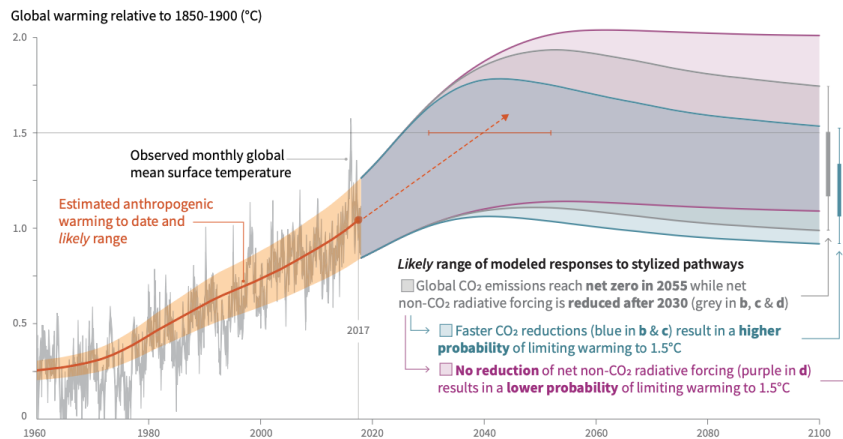
### I-1.1. Les énergies fossiles :

Ce sont le charbon, le pétrole et le gaz trouvé dans des gisements souterrains issus de la décomposition d'organismes vieux de millions d'années et qui sont les principales sources énergétiques utilisées au niveau mondial.

D'après le rapport de 'Climate Change 2018': The Physical Science Basis, publication du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat [25], les activités humaines ont causé environ 1,0 °C de réchauffement climatique au-dessus des niveaux préindustriels,



avec un intervalle probable de 0,8 °C à 1,2 °C. Le réchauffement climatique atteindra 1,5 °C entre 2030 et 2052 s'il continue d'augmenter au rythme actuel (Figure I-2)

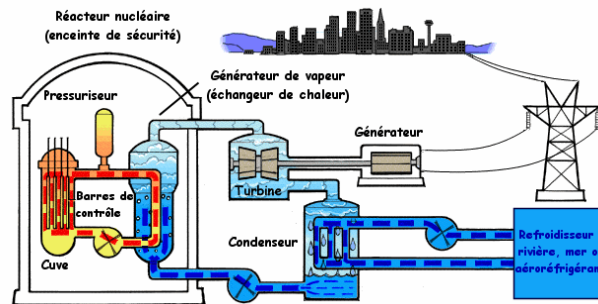


**Figure I-2 : Réchauffement climatique [25].**

Ce réchauffement est en corrélation avec une hausse du taux de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, hausse attribuée par une majorité de scientifiques aux activités humaines. Ce gaz participe à l'effet de serre, soit le confinement des rayonnements solaires dans l'atmosphère terrestre. Au lieu d'être réfléchi dans l'espace, certains rayonnements émis par le sol sont captés par le CO<sub>2</sub>, participant ainsi au réchauffement global de l'atmosphère.

### I-1.2. L'énergie nucléaire :

Le point positif de cette technologie est qu'elle ne rejette pas de gaz à effet de serre, mais l'inconvénient de l'utilisation de cette source d'énergie est la gestion des déchets radioactifs qui restent entier : on enfouit aujourd'hui des déchets radioactifs dont la durée de demi-vie est de l'ordre de 10000 ans, et d'un million d'années pour certains et encore plus comme dans le cas de l'uranium 238 avec 4,5 milliards d'années.



**Figure I-3 :** Principe de fonctionnement d'une centrale nucléaire [26].

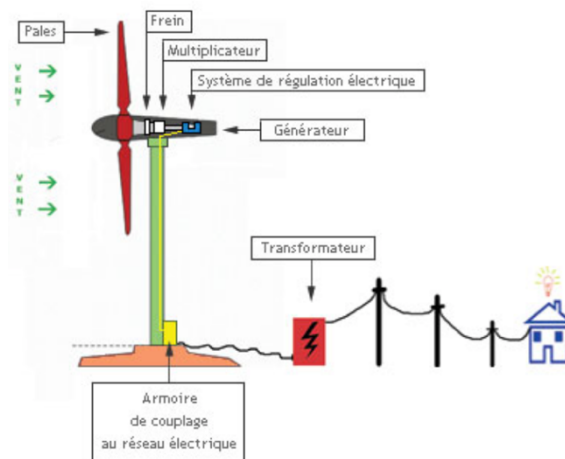
La maîtrise des mesures de sécurité des réacteurs nucléaires (Figure I-3) a posé beaucoup de questions après les accidents des centrales nucléaires de Tchernobyl en Ukraine et de Three Miles Island aux Etats-Unis. Plusieurs pays tels que la France et l'Allemagne ont décidé de minimiser le nombre des centrales nucléaires destinées à la production de l'électricité.

## **I-2. Sources d'énergies renouvelables :**

L'urgence de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> pousse les nations à développer les énergies renouvelables, peu ou pas émettrices de gaz à effet de serre. Les gisements éoliens et solaire devraient être les principales sources d'énergie renouvelables dans le siècle à venir, et pourraient répondre en partie à ces problématiques.

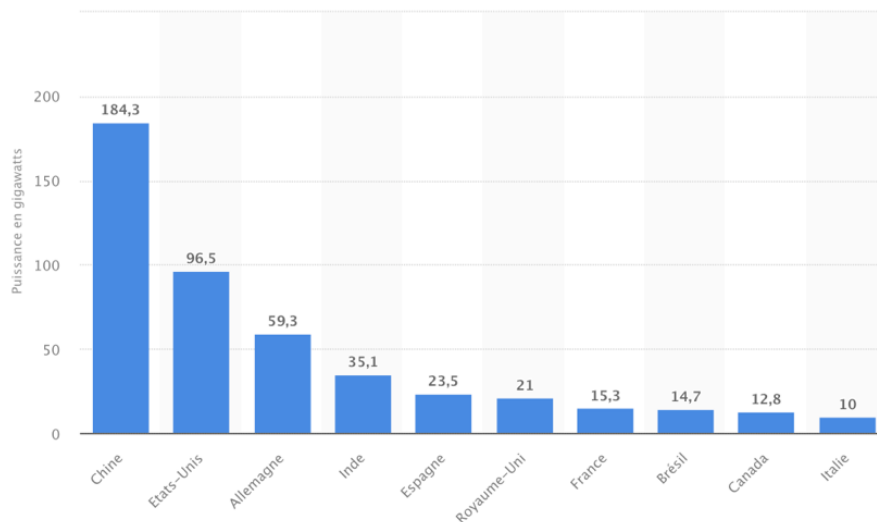
### **I-2.1. L'énergie éolienne :**

Depuis plusieurs siècles, l'énergie éolienne a été utilisée pour fournir un travail mécanique en exploitant la force aérodynamique du vent (Figure I-4). Cette énergie a été utilisée pour la première fois dans la marine à voile puis dans les moulins à vent et les pompes à vent. C'était vers la fin du 19<sup>ème</sup> siècle que cette énergie a été exploitée pour reproduire de l'électricité.



**Figure I-4 :** Présentation d'une éolienne [27].

Selon la figure I-5, la capacité en énergie éolienne de la Chine s'établissait à environ 184 gigawatts en 2018, plus que dans tout autre pays du monde à ce temps-là. Les États-Unis obtenaient la deuxième place du classement, disposant d'une capacité en énergie éolienne de près de 100 gigawatts en 2018.



**Figure I-5 :** Capacité d'énergie éolienne dans le monde en 2018 [28].

Au niveau mondial, le développement de l'éolien est relativement stable depuis 2014, avec plus de 50 GW de nouvelles capacités installées chaque année (Figure I-6)

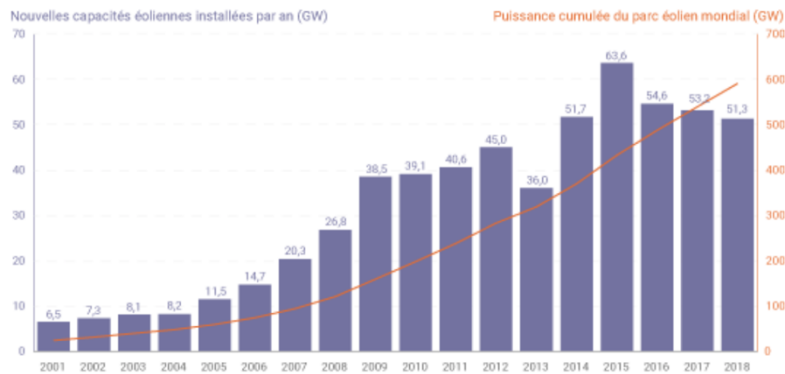


Figure I-6 : Evolution de la puissance du parc éolien [29].

### I-2.2. L'énergie hydraulique :

L'eau est une source exploitée depuis des milliers d'années au travers des barrages, des moulins à eau et des systèmes d'irrigation. Plusieurs technologies permettent d'exploiter l'énergie produite par la chute ou le mouvement de l'eau. Les roues à aubes peuvent la transformer directement en énergie mécanique (moulin à eau), tandis que les turbines et les générateurs électriques la transforment en électricité (Figure I-7).

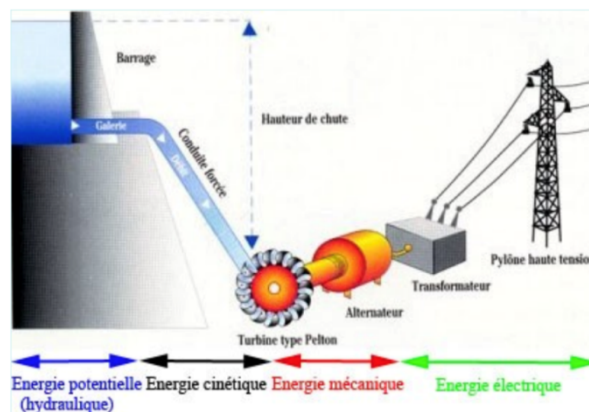


Figure I-7 : Energie hydraulique (principe de fonctionnement) [30].

L'énergie produite par les vagues et les marées dans les mers et les océans peut être exploitée pour reproduire l'électricité. Les océans, qui couvrent presque 70 % de la surface du globe,

pourraient constituer la source d'énergie renouvelable du futur, même si, pour l'instant, leur exploitation pour produire de l'électricité n'est pas rentable.

### I-2.3. L'énergie géothermique :

L'énergie géothermique désigne l'énergie créée et emmagasinée dans la terre sous forme thermique. Elle est parfois libérée à la surface par des volcans ou des geysers, mais elle peut aussi être accessible à tout moment, comme dans les sources d'eau chaude. La géothermie peut servir à produire de l'électricité ou à chauffer et refroidir.

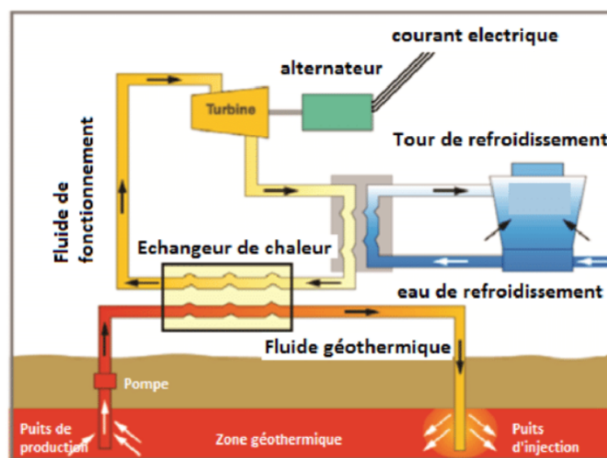


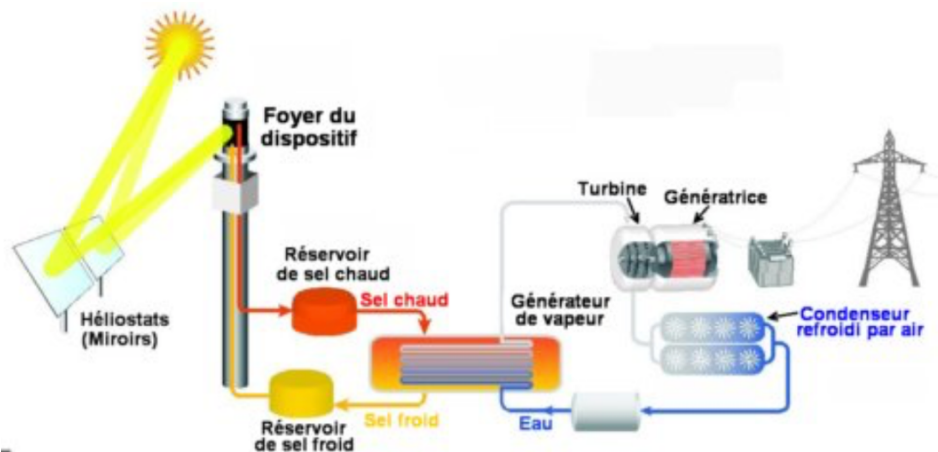
Figure I-8 : Schéma descriptif d'une centrale géothermique [31].

Pour capter l'énergie géothermique, on fait circuler un fluide dans les profondeurs de la Terre. Le fluide se réchauffe et remonte chargé de calories (énergie thermique). Ces calories sont utilisées directement ou converties partiellement en électricité (Figure I-8).

### I-2.4. L'énergie solaire :

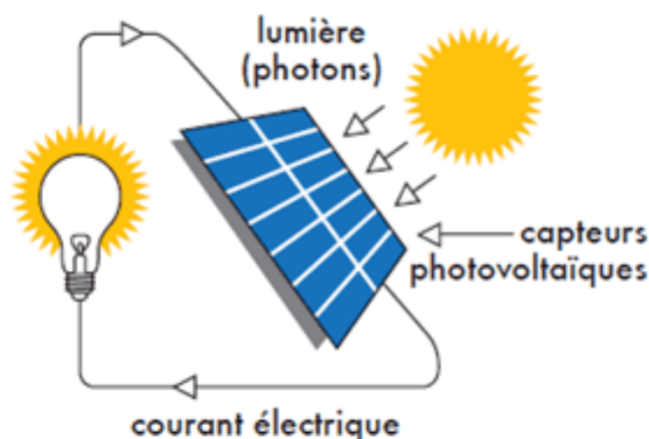
Chaque année, la Terre reçoit  $1,56.10^{18}$  kWh en énergie solaire, ce qui représente plus de 15000 fois la consommation mondiale d'électricité ! Il existe deux façons d'exploiter cet incroyable gisement : convertir le rayonnement en chaleur puis (éventuellement) en électricité par voie dite thermodynamique ou convertir le rayonnement directement en électricité par la voie dite photovoltaïque.

La voie thermodynamique représentée dans la Figure I-9 est une technologie qui utilise des miroirs qui concentrent l'énergie solaire vers un tube contenant un fluide. Ce dernier est chauffé jusqu'à une température pouvant atteindre  $500^{\circ}\text{C}$ . La chaleur obtenue est transférée à un circuit d'eau, la vapeur alors produite actionne une turbine couplée à un alternateur qui produit de l'électricité.



**Figure I-9 :** Schéma d'une centrale solaire (voie thermodynamique) [32].

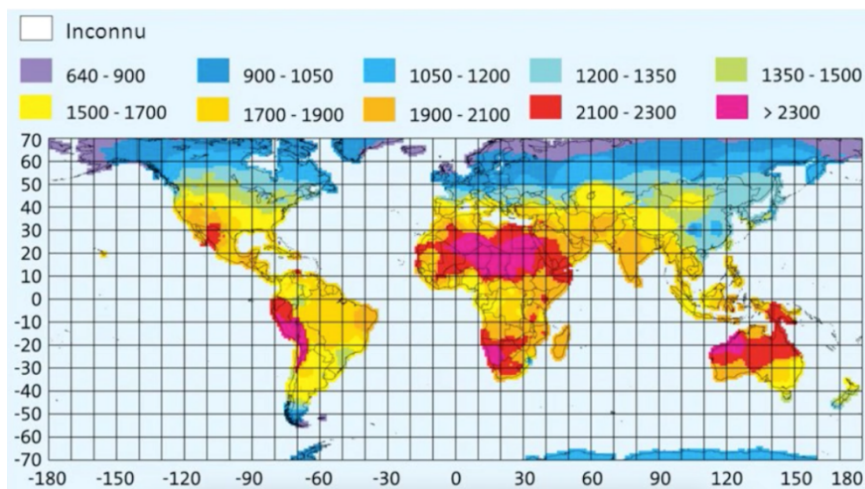
Dans la voie photovoltaïque, La lumière solaire (photons) transmet son énergie aux électrons contenus dans un semi-conducteur (qui constitue une cellule photovoltaïque) capable de convertir le rayonnement solaire en électricité (Figure I-10). Les électrons sont alors mis en mouvement, produisant ainsi un courant électrique.



**Figure I-10 :** Transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique (voie photovoltaïque).

### I-3. Le gisement solaire :

Contrairement aux autres énergies renouvelables, l'énergie solaire ne souffre pas de problème de gisement et est disponible partout sur notre planète. Cependant, cette source d'énergie est propre, facilement accessible et virtuellement inépuisable. Le flux d'énergie solaire reçu annuellement sur la surface de la terre représente environ 15000 fois notre consommation globale d'énergie. Au niveau géographique, l'énergie solaire reçue est inégalement répartie. Dans les régions les plus chaudes du globe, l'ensoleillement annuel peut atteindre 2300 kWh/m<sup>2</sup>.an (Figure I-11) comme dans le cas de l'Algérie.



**Figure I-11** : Répartition du rayonnement solaire dans le monde [33].

L'énergie solaire arrive sous la forme d'un rayonnement dont les longueurs d'onde vont de l'ultraviolet à l'infrarouge :

- 09% dans la bande des ultraviolets ( $<0,4 \mu\text{m}$ ).
- 47% dans la bande visible ( $0,4 \text{ à } 0,8 \mu\text{m}$ ).
- 44% dans la bande des infrarouges ( $>0,8 \mu\text{m}$ ).

Pour pouvoir comparer les performances des cellules solaires et qualifier les différents spectres solaires utilisés, la notion d'Air-masse (AM), ou « masse atmosphérique » a été créée. Cette grandeur caractérise la puissance transportée par le rayonnement solaire. Sa valeur dépend de la pression, de l'altitude et de l'angle d'incidence des rayons lumineux, définie par :

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \text{ (Eq. I. 1)}$$

Où  $\theta$  est l'angle que fait le soleil avec son zénith.

## **II. Le Photovoltaïque :**

### **II-1. Historique du photovoltaïque :**

En 1839, Antoine Becquerel publie un papier sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires relatif à une expérience menée par son fils Edmond avec une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydé plongeant dans une solution électrolytique acide [34, 35]. Dans l'année 1873, L'ingénieur américain Willoughby Smith découvre les propriétés photosensibles du sélénium [36], en 1877, W. G. Adams et R. E. Day découvrent l'effet photovoltaïque du sélénium [37], et C. Fritts met au point le premier panneau photovoltaïque à base de sélénium [38]. Il est surtout le premier à croire à l'énorme potentiel de l'énergie solaire. À cette époque, le niveau des connaissances scientifiques ne permettait pas d'expliquer le fonctionnement de ces dispositifs, et ce n'est qu'en 1905 qu'Albert Einstein publie un article convaincant sur l'effet photoélectrique [39], ce qui lui a valu le prix Nobel en 1921. En 1916, Robert Millikan a été le premier à produire de l'électricité avec une cellule solaire [40].

A cette époque les rendements de ces cellules étaient négligeables, il faut attendre 1954 pour que des chercheurs de Bell Téléphone Laboratoires (États-Unis), annoncent la mise au point d'une cellule dont le rendement de conversion énergétique atteint 6%, marquant ainsi véritablement la naissance de l'électricité photovoltaïque [41]. L'énergie solaire connaîtra un second élan au cours du premier choc pétrolier dans les années 1970. Alors que le prix du pétrole augmente de façon spectaculaire, les panneaux solaires photovoltaïques commencent à être utilisés pour la première fois dans les maisons [42]. L'évolution de cette nouvelle source d'énergie a connu leurs années lumières dans les années 1980 avec la naissance de la première voiture alimentée par énergie photovoltaïque [43]. L'énergie solaire devient une priorité pour de plus en plus de pays. Des centrales solaires sont en cours de construction dans le monde entier. Les entreprises d'électricité et les gouvernements ont offert des subventions



et des réductions pour encourager les propriétaires à investir dans l'énergie solaire pour leur maison.

## **II-2. Effet photovoltaïque :**

Le terme « photovoltaïque » désigne le processus physique qui consiste à transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique par le transfert de l'énergie des photons aux électrons d'un matériau. Le préfixe Photo vient du grec « phos » qui signifie lumière. « Volt » vient du patronyme d'Alessandro Volta (1745-1827), physicien qui a contribué aux recherches sur l'électricité. Photovoltaïque (PV) signifie donc littéralement électricité lumineuse.

### **II-2.1. Le quanta d'énergie du photon :**

Grâce à l'hypothèse de la quantification de la lumière effectuée par Albert Einstein, la lumière est maintenant considérée comme étant un faisceau d'onde-particules nommé « photon » se déplaçant chacun à la vitesse de la lumière (**c**) et transportant chacun une quantité d'énergie unique quantifiée (**E**) qui est égale à la fréquence (**v**) du photon multiplié par le quanta d'énergie fondamentale (**h**) qui est la constante de Planck :

$$\text{En fréquence : } E = h\nu. \quad (\text{Eq. I. 2})$$

$$\text{En longueur d'onde : } E = hc / \lambda. \quad (\text{Eq. I. 3})$$

E: Énergie transportée par le photon (J).

$\nu$ : Fréquence du photon ( $s^{-1}$  ou Hz).

$\lambda$ : Longueur d'onde de la lumière (m)

$h$  : Constante de Planck ( $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ )

$c$ : Vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ )

### **II-2.2. Explication quantique de l'effet photoélectrique :**

En appliquant l'hypothèse de l'existence du photon, Albert Einstein fut en mesure d'expliquer la nature quantique de l'effet photoélectrique et il fut récompensé du prix Nobel de physique en 1921 pour ses travaux :

- Lorsqu'une structure est exposée à la lumière, elle est exposée à un torrent de photons. Ceux-ci entrent en collision avec les électrons et peuvent être absorbés. S'il y a absorption, l'énergie cinétique de l'électron sera augmentée d'un facteur ( $h\nu$ ) (énergie du photon).
- Pour que l'électron puisse être éjecté, il doit avoir suffisamment d'énergie pour quitter la structure ce qui l'invite à changer d'état de liaison avec la structure. Cette énergie porte le nom de « travail d'extraction ».
- L'électron ne peut pas accumuler temporairement de l'énergie avec plusieurs photons moins énergétiques pour atteindre le travail d'extraction, car les l'énergie cinétique se dissipent très rapidement dans la structure s'il n'y a pas de changement d'état.
- Pour être éjecté, le photon doit permettre dès la collision à l'électron de changer d'état. Pour les électrons près de la surface du matériau, il n'y a pas d'état de transition entre l'électron lié et l'électron libéré.

### II-2.3. Le travail d'extraction :

Afin d'éjecter un électron d'une structure, un photon doit être absorbé par un électron et lui fournir une énergie ( $h\nu$ ) supérieure au travail d'extraction :

$$E=h\nu>w_e$$

E : énergie transportée par le photon (J)

$\nu$ : La fréquence du photon ( $s^{-1}$  ou Hz)

$w_e$ : Le travail d'extraction (J ou eV)

h : Constante de Planck ( $6,63.10^{-34}J.s$ )

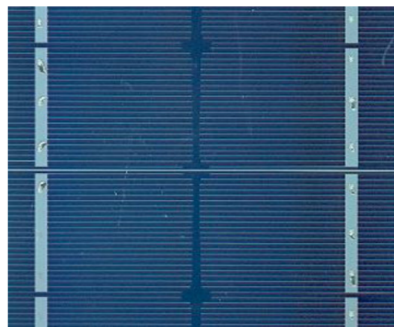
## II-3. Les filières technologiques du photovoltaïque :

### II-3.1. La filière silicium (Première génération):

Le silicium représente le deuxième élément le plus abondant sur terre après l'oxygène et peut donc être considéré comme inépuisable. Les cellules à base de silicium représentent la majorité de la production mondiale de cellules photovoltaïques. Le silicium cristallin est un élément stable et qui possède un gap indirect de 1,11 eV, ce qui lui permet d'absorber une partie importante du rayonnement solaire. Afin de permettre la réalisation d'une jonction p-n, le silicium dopé n et p est obtenu en substituant respectivement des atomes de phosphore et de bore à certains atomes de silicium. Il existe différents types de cellules silicium :

#### II-3.1.1. Silicium monocristallin :

Ce matériau est composé d'un seul cristal qui donne une couleur unie. Il est obtenu par croissance d'un lingot cylindrique à partir d'un monocristal « souche ». Les lingots sont découpés en plaques aux angles arrondis d'environ 250  $\mu\text{m}$ . Les rendements des cellules à base de silicium monocristallin (Figure I-12) sont parmi les meilleurs, de 15 à 18% avec une durée de vie de 30 ans. Leur conception demande une plus grande dépense énergétique, son coût est donc élevé et leur rendement diminué sous un faible éclaircissement.



**Figure I-12 :** Cellule solaire à base de Silicium monocristallin.

### II-3.1.2. Silicium polycristallin :

Ce matériau est constitué d'une mosaïque de cristaux monocristallins de silicium, d'orientations et de tailles différentes. Le matériau en fusion est coulé dans des lingots de forme rectangulaire puis refroidi. Les lingots sont découpés en plaques rectangulaires d'environ 250  $\mu\text{m}$ . Le rendement des cellules à base de silicium polycristallin (Figure I-13) est de 12 à 15% avec une durée de vie de 30 ans. Leur conception est moins cher par rapport au monocristallin et leur rendement diminué sous un faible éclairement.



**Figure I-1 :** Cellule solaire à base de Silicium polycristallin.

### II-3.1.3. Silicium amorphe :

Le silicium amorphe est une variante «couche mince». Les éléments actifs (semi-conducteurs, photosensibles) représentent une couche d'épaisseur de 1 à 2  $\mu\text{m}$  soit 100 à 200 fois plus fine que pour les technologies cristallines. Cela permet à la fois une économie de matériau et d'énergie puisque le procédé employé se réalise à basse température. Il en résulte une réduction significative des coûts de production. En plus les cellules à base de silicium amorphe (figure I-14) fonctionnent avec un éclairage faible, elles sont moins sensibles aux températures élevées. Le seul inconvénient est leur durée de vie relativement faible par rapport au silicium cristallin avec une durée de 10 ans.



**Figure I-14 :** Cellule solaire à base de Silicium amorphe.

### **II-3.2. Les filières « couches minces » non silicium (Deuxième génération) :**

Deux filières se sont imposées progressivement, l'une basée sur le tellure de cadmium (Cd-Te) et l'autre sur les alliages Cuivre, Indium, Sélénium appelée filière CIS. Les modules au CIS présentent des rendements de 11 à 13 % contre des rendements à 9 % pour les modules au Cd-Te. Les filières «couche mince» bénéficient des mêmes avantages que le silicium amorphe, avec un coût de fabrication moins élevé et permettent de réaliser des structures multijonctions. La cellule couche mince (Figure I-15) peut être construite sur un substrat flexible, mais elle nécessite une surface plus importante pour des meilleurs rendements.



**Figure I-15 :** Cellule solaire en couche mince.

**II-3.3. Les filières multijonctions :**

Les cellules multijonctions, composées de plusieurs couches minces de cellules, permettent de convertir différentes parties du spectre solaire et ainsi d'obtenir de meilleurs rendements de conversion. Il s'agit de cellules multijonction à base de semi-conducteurs dits III-V. à base de matériaux composés avec les éléments des colonnes respectives du tableau de Mendeleïev. Le rendement obtenu par ces cellules multijonctions est très élevé bien qu'encore inférieur au rendement théorique. Il est typiquement de l'ordre de 40% pour les cellules commerciales sous concentration et va jusqu'à 46% pour la cellule ayant obtenu le record absolu sous concentration et possédant 4 jonctions [44].

**II-3.4. Les cellules organiques (Troisième génération) :**

Ce type de cellules est constitué de molécules organiques. Les capteurs solaires se présentent sous forme de films de type photographique, souples, légers et faciles à installer. Il y a actuellement trois types de cellules photovoltaïques organiques : les moléculaires, celles en polymères et les organiques hybrides. L'intérêt potentiel de ces technologies est d'offrir une énergie solaire à un prix significativement inférieur aux technologies de première et de deuxième génération mais elles sont encore au stade de la recherche et développement. Ces cellules sont toutefois déjà utilisées dans certaines applications spécifiques à faible consommation et forte valeur ajoutée comme les calculatrices ou le rechargement des appareils nomades. On parlera de ce type de cellule avec détail dans le deuxième chapitre.

**II-3.5. Cellules à concentration (technologie dite CPV) :**

Cette technologie utilise des lentilles optiques qui concentrent la lumière sur de petites cellules photovoltaïques à haute performance. Leur rendement est plus élevé que pour la filière silicium mais il est toutefois nécessaire d'être toujours positionné face au soleil, ce qui est rendu possible avec l'installation d'un « tracker » (support mobile pivotant). Cette technologie n'est actuellement intéressante économiquement que dans les zones où l'ensoleillement direct est très important.

### II-3.6. Cellules pérovskites hybrides :

Encore au stade de développement en laboratoire, il s'agit d'une filière très prometteuse, dont les progrès en termes de rendement ont été spectaculaires ces dernières années. Cette filière est apparentée à la technologie des couches minces et repose sur le méthylammonium iodure de plomb. Des rendements de l'ordre de 22% ont été atteints en laboratoire. Des travaux de recherche sont en cours afin d'atteindre une meilleure stabilité de ces cellules et de les rendre plus résistantes à l'humidité.

### II-4. Perspective d'évolution des différentes technologies photovoltaïques :

Pour chaque technologie des progrès sont constants y compris pour les cellules les plus anciennes dont les rendements record obtenus en laboratoire continuent à s'élever. Sur la figure I-16, nous pouvons remarquer une évolution globalement linéaire avec des tendances relativement nettes pour la majorité des technologies de cellules.

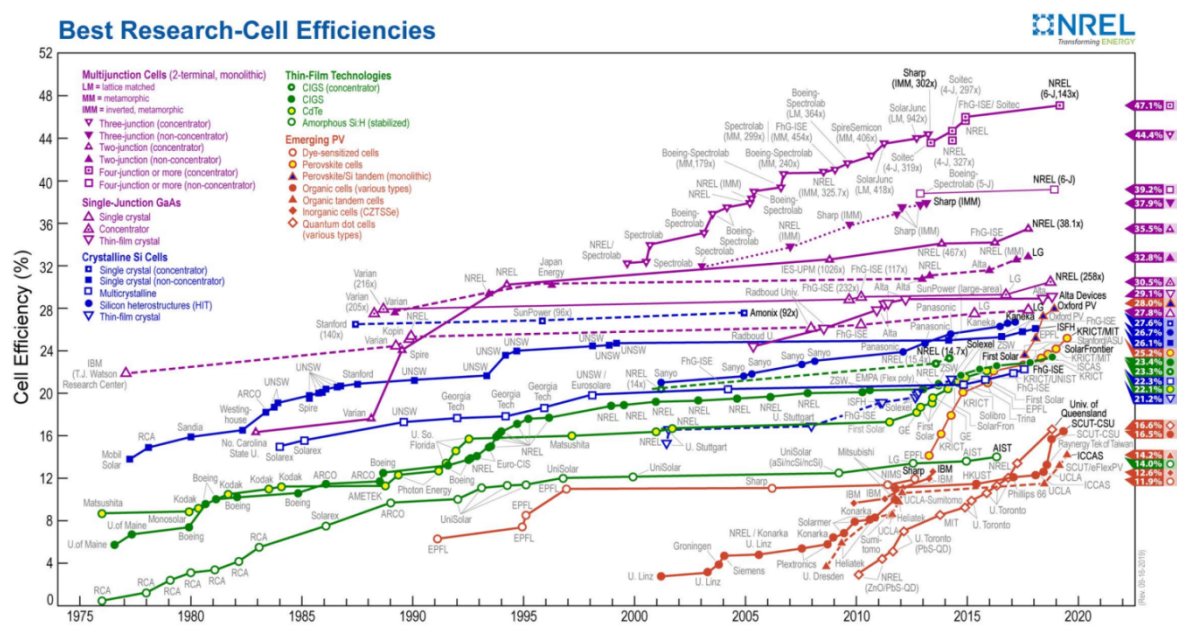


Figure I-16 : Évolution des technologies de cellules photovoltaïque [45].

Il apparait que la technologie silicium est quasiment arrivée à maturité et proche de son rendement théorique (30% pour les cellules à une seule jonction). Le rendement record de 27,6 % est actuellement détenu par le fabricant Japonais Kaneka.

Pour les cellules à une jonction avec des matériaux III-V, la progression du rendement dans le temps est un peu plus rapide que celle du Si avec un pourcentage record de 30,5 %. La raison en est l'éventail des matériaux et de leurs dopants, qui autorise plus de choix pour trouver un optimum.

Concernant les cellules à multijonctions, la croissance des performances est encore plus rapide. Le choix des matériaux a encore augmenté, ainsi que le nombre de couches. L'épaisseur, le dopage et le type de matériau de chaque couche ont une influence. Cette technologie est actuellement classée à la tête des technologies point de vue rendement avec un pourcentage record de 47,1%.

Pour la technologie couche mince, l'évolution de leur rendement est relativement faible, cela est justifié par le coût élevé de leur fabrication. Le meilleur rendement pour les cellules à couche mince est de 23,4%.

D'autres technologies récentes viennent de gagner leurs places avec une progression remarquable par rapport aux autres technologies anciennes, il s'agit de la technologie des cellules à base de molécules pérovskite avec un rendement record de 25,2% et celle à base de molécules organiques, qui est malgré leurs faibles rendements (16,5%), elle présente à l'horizon un grand avenir d'après la communauté scientifique.



**Conclusion :**

Les sources d'énergie sont réparties en deux classes : la première est renouvelable, il s'agit de sources qui se renouvellent et ne s'épuiseront donc jamais à l'échelle du temps humain! La deuxième est non-renouvelable qui sont les énergies fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz dont les gisements limités peuvent être épuisés. Les sources renouvelables sont l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique, marine et la biomasse.

L'impact de l'utilisation colossale des ressources d'énergie non-renouvelables sur l'environnement telle que la pollution, l'effet de serre, les radiations radioactives ainsi que l'épuisement de ces ressources qui due à l'augmentation des besoins énergétiques mondiale impose aux industriels de chercher une autre source à la fois durable et non polluante.

D'après la communauté scientifique, l'énergie solaire est le premier candidat qui pourra à l'avenir remplacer les sources d'énergie non-renouvelables, car le soleil est une source d'énergie puissante propre et gratuite, il n'y a qu'à l'exploiter !

Depuis la découverte de l'effet photoélectrique, les chercheurs ont essayé de rendre cette source exploitable et rentable. Dans les dernières années et avec le développement des sciences de matériaux ainsi que les techniques de synthèse et d'élaboration des cellules solaires, le domaine du photovoltaïque a connu une grande révolution.

Jusqu'aujourd'hui, la filière des cellules à bas de silicium est la plus dominante par rapport aux autres technologies telles que les cellules à couche mince et les cellules à multi-jonction. Une autre technologie innovante a gagné leur place dans le marché des cellules solaire, il s'agit des cellules à base de matériaux organiques, malgré leurs rendements relativement faibles par rapport aux cellules à base de silicium, elles présentent plusieurs avantages à savoir leurs synthèse assez simple et non couteuse ainsi que leurs stabilités thermiques et chimiques en plus elles sont recyclables, propres et flexibles.

## *Cellules Photovoltaïques Organiques*

Introduction.....	26
I. Mécanismes physiques en jeu dans les cellules photovoltaïques organiques.....	26
I-1. Absorption d'un photon.....	26
I-2. Génération des excitons.....	27
I-3. Diffusion de l'exciton.....	28
I-4. Dissociation de l'exciton.....	29
I-5. Transport des porteurs de charges.....	30
I-6. Collecte des porteurs de charge.....	31
II. Caractérisation des cellules photovoltaïques organiques.....	31
II-1. Caractéristique courant tension.....	31
III. Paramètre des cellules photovoltaïques organiques.....	33
III-1. Le courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ).....	33
III-2. La tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ).....	34
III-3. Le facteur de forme (FF).....	34
III-4. Rendement de conversion en puissance (PCE).....	35
III-5. Le rendement quantique (EQE).....	36
III-6. Rendement énergétique externe ( $\eta_e$ ).....	37
IV. Structure des cellules organiques.....	37
IV-1. Structure générale des cellules organiques.....	37
IV-2. Structure monocouche (de type Schottky).....	38
IV-3. Structure bicouche (hétérojonction PN).....	39
IV-4. Cellules à hétérojonction D/A volumique ou <i>BulkHeterojunction</i> (BHJ).....	40
IV-5. Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant.....	41
IV-6. Les structures tandems.....	42
Conclusion.....	43

**Introduction :**

Les matériaux à base de molécules organiques  $\pi$ -conjuguées attirent de plus en plus l'attention dans le domaine de la recherche sur l'énergie photovoltaïque. L'intérêt de ce type de matériaux est justifié par leurs propriétés remarquables telles que leurs faibles coûts, leurs légèretés, leurs élaborations faciles et leurs compatibilités avec des substrats flexibles à grande échelle [1, 46]. Les molécules organiques présentent également une source d'énergie propre et efficace [2, 47]. Au cours des dernières années, les rendements de conversion de puissance (PCE) des cellules à base de molécules organique ont augmenté rapidement et atteignent plus de 10% [7, 8]. L'efficacité de la photoconversion peut être améliorée en modifiant les structures des polymères de type (p) à faible bande interdite et les architectures des dispositifs [48]. En revanche, la quantité de lumière absorbée par le dispositif photovoltaïque organique (OPV) dépend en grande partie de l'espace énergétique fondamental (Gap) et de l'espace d'énergie optique (Gop) du matériau donneur [10]. Dans ces matières organiques, l'écart correspond à la différence entre l'énergie de l'orbite moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et celle de l'orbite moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) [11, 49]. Les énergies orbitales frontières HOMO et LUMO jouent un rôle important dans la performance des cellules solaires photovoltaïques organiques. En fait, une différence d'énergie appropriée entre HOMO et LUMO respectivement des matériaux donneurs et accepteurs, permet une efficacité maximale dans la séparation des charges, augmentant l'efficacité globale du dispositif [12, 50].

**I. Mécanismes physiques en jeu dans les cellules photovoltaïques organiques :****I-1. Absorption d'un photon :**

Afin d'atteindre un rendement de conversion en énergie élevé, le matériau actif dans les cellules solaires doit absorber la plus grande partie possible du spectre de la lumière solaire. Tout photon pénétrant dans un semi-conducteur a une probabilité d'interagir avec le réseau si son énergie est supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite. Cette interaction se manifeste par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Il faut savoir qu'un gap de 1,1 eV permet d'absorber 77% de radiations solaires. Or, la plupart des matériaux organiques possèdent des gaps supérieurs à 2 eV, limitant alors l'absorption efficace à 30%. Par contre, grâce à leur coefficient d'absorption généralement élevé, des épaisseurs de l'ordre de 100 nm sont suffisantes pour absorber près de 60% de la lumière et 90% si un contact arrière réfléchissant est utilisé.

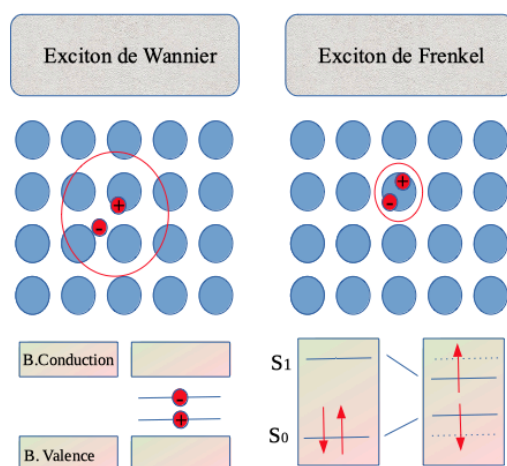
## I-2. Génération des excitons :

Lors du passage de la lumière dans la couche active de la cellule photovoltaïque organique, un photon peut être absorbé par cette couche pour produire une paire électron-trou corrélées par des forces de Coulomb. Les paires électron-trou nommées aussi excitons sont très liées par rapport à celle produite dans les cellules solaires inorganiques. Cela provient du fait que les matériaux organiques ont une faible constante diélectrique, comparativement aux semi-conducteurs inorganiques à forte constante diélectrique et qui génèrent directement des porteurs libres.

La création de cet exciton correspond à la transition d'un électron de la HOMO d'une molécule vers sa LUMO, transition permise par l'apport en énergie du photon absorbé. Dans cet état excité, la molécule possède donc un électron dans sa LUMO et un trou (une lacune électronique) dans sa HOMO, ce qui maintient la neutralité de l'ensemble de la molécule.

Les excitons peuvent être de deux types (Figure II-1). S'ils sont localisés sur une seule molécule, ils sont nommés excitons de Frenkel [51]. A contrario s'ils sont délocalisés sur plusieurs unités moléculaires, on parle alors d'excitons de type Mott-Wannier [52].

Dans le cas des matériaux organiques, ces excitons sont presque toujours de type Frenkel [53]. Les excitons dans le cas des matériaux organiques sont donc mobiles, électriquement neutres et fortement localisés.



**Figure II-1 :** Illustration de la différence entre un exciton de type Wannier et un exciton de type Frenkel [54].

Cette étape de conversion peut être optimisée en élargissant le spectre d'absorption des matériaux utilisés dans la couche active afin d'augmenter le nombre de photons absorbés.

### I-3. Diffusion de l'exciton :

Les excitons ont une durée de vie ( $\tau$ ) très courte, de l'ordre de la nanoseconde. Si rien ne se produit pendant ce temps ( $\tau$ ), l'électron et le trou se recombinent et l'énergie de l'exciton se transforme en un nouveau photon ou en chaleur. Il faut donc dissocier les charges liées avant leur recombinaison.

Le cas des matériaux organiques est plus complexe. Leur permittivité diélectrique est généralement largement inférieure à celle des matériaux inorganiques. Ceci entraîne une dissociation de la paire électron-trou improbable, l'énergie thermique (quelques meV) ne suffisant plus à briser l'énergie de liaison de l'exciton, comprise entre 0,1 et 1,4 eV [55-64]. La probabilité de recombinaison dans les matériaux organiques est donc extrêmement importante. Il faut donc que les excitons atteignent un site de dissociation si l'on veut espérer séparer les porteurs de charges puis les collecter. Cette capacité à atteindre un site de dissociation est caractérisée par la longueur de diffusion de l'exciton ( $L_d$ ). La distance entre le lieu de création d'un exciton et son lieu de dissociation ne doit pas dépasser ( $L_d$ ) car il y aurait

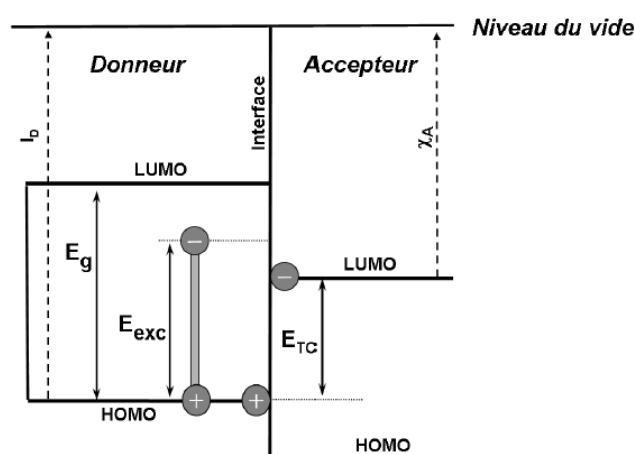
alors recombinaison. Cette grandeur varie d'un matériau à l'autre et est comprise entre 5 et 20 nm dans les matériaux organiques [65-73].

Pour remédier au problème de recombinaison des électrons-trous, il faut que la distance entre les sites de génération des charges et les sites de dissociation des charges soit inférieure à la longueur de diffusion des excitons. Pour cela, plusieurs solutions peuvent être envisagées, comme l'optimisation de la longueur de diffusion en améliorant la structuration du polymère, ou l'augmentation de la surface de contact entre le donneur et l'accepteur.

#### I-4. Dissociation de l'exciton :

Les matériaux organiques se prêtent mal à la dissociation des excitons et donc à la génération de porteurs de charges libres susceptibles de participer à la génération d'énergie photovoltaïque. Ce problème peut néanmoins être résolu en utilisant deux composés avec des niveaux énergétiques HOMO/LUMO différents.

En effet, ces deux matériaux possèdent des niveaux énergétiques différents, induisant un champ électrique local capable de compenser l'attraction entre l'électron et le trou. Si l'exciton atteint cette l'interface donneur/accepteur et sous l'effet du champ créé, il peut être dissocié en un électron dans la bande LUMO de l'accepteur et un trou dans la bande HOMO du donneur *via* un mécanisme de transfert de charge. Pour que ce transfert ait lieu, il faut que l'énergie de l'exciton ( $E_{ex}$ ) soit supérieure à la différence entre l'énergie d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur ( $I_D - \chi_A$ ) [74] comme le montre la Figure II-2.



**Figure II-2** : Conditions de dissociation de l'exciton ( $E_{ex} > I_D - \chi_A$ ) [74].

Donc le facteur déterminant l'efficacité de la dissociation est la différence d'énergie entre le niveau LUMO du donneur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus haut des deux composés) et le niveau LUMO de l'accepteur d'électrons (matériau possédant le niveau HOMO le plus faible des deux composés). Si la différence entre ces deux niveaux n'est pas d'au moins 0,3eV, la dissociation est peu probable.

Pour obtenir une dissociation des excitons efficace, il est donc indispensable de contrôler les niveaux énergétiques des matériaux. L'ingénierie moléculaire, permet, dans certaines limites, de choisir ces valeurs par modification de la structure.

### **I-5. Transport des porteurs de charges :**

La dernière étape de la conversion photovoltaïque consiste à ramener les charges électriques vers les électrodes. Les propriétés de transport des matériaux organiques ont été discutées par Schott [75]. La mobilité des trous dans le matériau donneur d'électron et la mobilité des électrons dans le matériau accepteur d'électron doivent être les plus grands possibles afin d'assurer le transport des porteurs de charge au mieux. Elles doivent également être proches afin d'assurer une bonne balance des charges. Une plus grande organisation (ordre) moléculaire est souvent facteur de bonnes mobilités. Les impuretés agissent comme des pièges qui diminuent fortement les mobilités [76].

Le transport des charges est caractérisé par la valeur de la mobilité ( $\mu$ ), définie comme le rapport entre la vitesse moyenne et le champ électrique appliqué. De nombreuses investigations menées sur les matériaux organiques montrent que la mobilité est dépendante de la température et du champ électrique.

Les matériaux organiques présentent une faible valeur de mobilité de charges ce qui augmente le taux de recombinaison des charges sur leur trajet vers les électrodes. Cette faible **valeur** peut être compensée soit par l'amélioration de la cristallinité de la couche active, soit par l'utilisation de couches intermédiaires. Ces couches sont intercalées entre la couche active et les électrodes [77].

**I-6. Collecte des porteurs de charge :**

Le choix des électrodes chargées de collecter les porteurs de charges est primordial pour obtenir de bonnes performances photovoltaïques. En effet, les travaux de sortie de ces électrodes doivent permettre un contact ohmique pour les électrons à l'interface accepteur/cathode et pour les trous à l'interface donneur/anode. Ces électrodes doivent de plus être bloquantes pour les porteurs de charges opposés à ceux qu'elles doivent collecter (électron pour l'anode et trou pour la cathode).

La structure même des cellules photovoltaïques organiques impose qu'une des deux électrodes soit transparente pour pouvoir laisser passer la lumière jusqu'à la couche active.

Or les matériaux qui se prêtent le mieux à la collecte des charges sont les métaux : leur conductivité est élevée, ils sont faciles d'accès, facilement déposables par évaporation sous vide et donnent accès à toute une gamme de travaux de sortie [78].

**II- Caractérisation des cellules photovoltaïques organiques :**

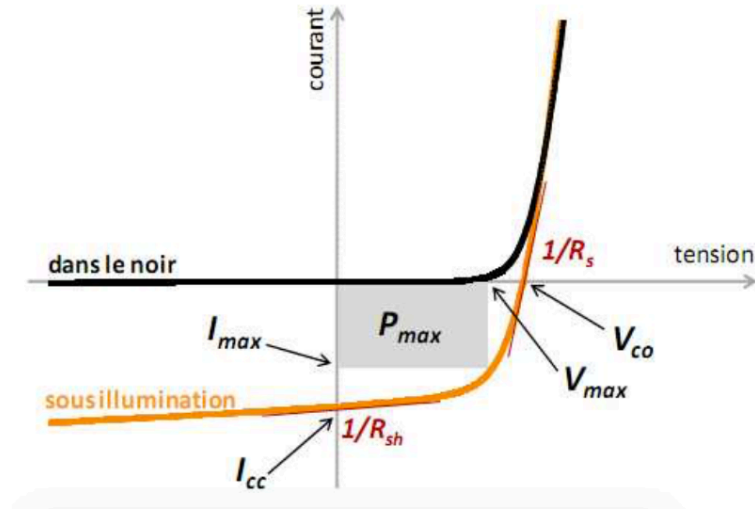
Une cellule photovoltaïque est caractérisée par un rendement de conversion  $\eta$ , une tension à circuit ouvert  $V_{OC}$ , un courant de court circuit  $I_{CC}$  et un facteur de forme  $FF$ . Les caractéristiques courant tension sont utilisées pour déterminer ces paramètres [79].

**II-1. Caractéristique courant tension :**

La capacité d'une cellule à produire de l'énergie est mesurée grâce à sa caractéristique courant-tension (Figure II-3).

On peut facilement obtenir à partir de cette caractéristique certains paramètres qui vont nous renseigner sur les phénomènes physiques mis en jeu dans la cellule.





**Figure II-3** : Caractéristique courant-tension et grandeurs physiques associées [80].

La figure II-3 représente une caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque à jonction PN. Dans l'obscurité et dans le cas idéal, la courbe obéit à l'équation de Shockley [81] suivante :

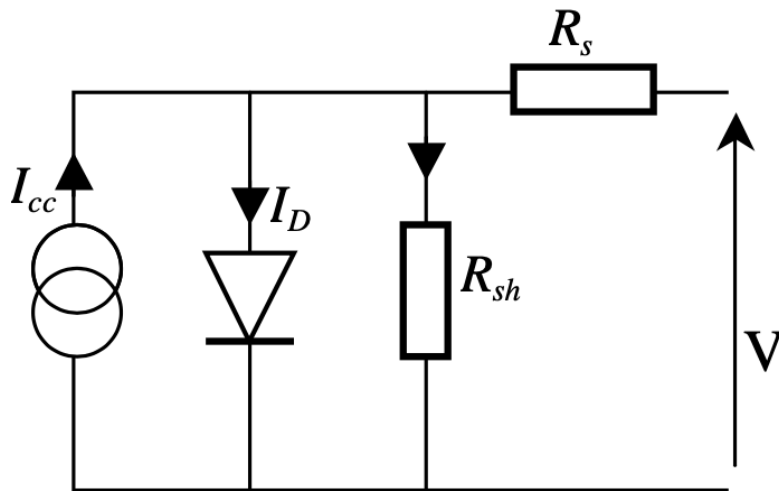
$$I = I_0 \left[ \exp \left[ \frac{qV}{nKT} \right] - 1 \right] \quad (\text{Eq. II} - 1)$$

Où ( $I_0$ ) est le courant de saturation, ( $q$ ) la charge de l'électron, ( $K$ ) la constante de Boltzmann, ( $T$ ) la température et ( $n$ ) le facteur d'idéalité de la diode. Ce dernier tient compte des recombinaisons.

Sous éclairage, un terme  $I_{ph}$ , tenant compte du photocourant généré est rajouté. On obtient l'équation suivante :

$$I = I_0 \left[ \exp \left[ \frac{qV}{nKT} \right] - 1 \right] - I_{ph} \quad (\text{Eq. II} - 2)$$

Le schéma équivalent est représenté sur la figure II-4 par un générateur de courant  $I_{cc}$ , une diode et deux résistances  $R_s$  et  $R_{sh}$ .



**Figure II-4 :** Schéma équivalent de la cellule.

La puissance fournie au circuit extérieur par une cellule photovoltaïque sous éclairage dépend de la résistance de charge (résistance externe placée aux bornes de la cellule). Cette puissance est maximale (notée  $P_{max}$ ) pour un point de fonctionnement  $P_M(I_M, V_M)$  de la courbe courant-tension (courants compris entre 0 et  $I_{CC}$  et tension comprise entre 0 et  $V_{OC}$ ) (Figure II-3). Ce point  $P_M$  est obtenu en modifiant la valeur de la résistance externe, quand l'aire du rectangle défini par les axes  $O_x, O_y$  et les droites  $x = I_M$  et  $y = V_M$  passe par un maximum. En dehors de ce point de fonctionnement  $P_M$  particulier, la diminution du courant par recombinaison intervient à des points de fonctionnement ayant  $V_x$  supérieur à  $V_M$  et des pertes par chauffage (effet joule) des résistances séries apparaissent dans le cas  $I > I_M$ .

### III- Paramètre des cellules photovoltaïques organiques :

Les paramètres des cellules photovoltaïques, extraits des caractéristiques courant-tension, permettent de comparer différentes cellules éclairées dans des conditions identiques.

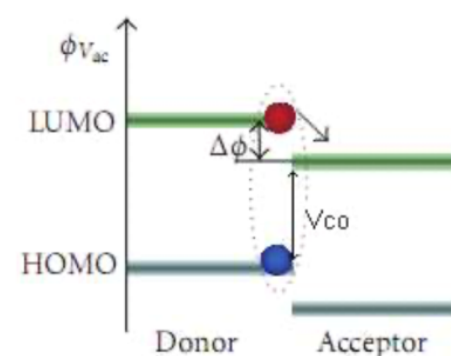
#### III-1. Le courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ) :

Il s'agit du courant lorsque le potentiel appliqué à la cellule est nul. C'est le plus grand courant que la cellule peut fournir. Celui-ci est fonction de la température, de la longueur d'onde du

rayonnement, de la surface active de la cellule, de la mobilité des porteurs et est linéairement dépendant de l'intensité lumineuse reçue [82]

### III-2. La tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) :

Il s'agit du potentiel maximum que la cellule peut fournir, lorsque le courant est nul. Dans le cas des cellules photovoltaïques organiques, le  $V_{co}$  est fonction du niveau HOMO du matériau donneur d'électron et du niveau LUMO du matériau accepteur d'électron [83-85] (Figure II-5).



**Figure II-5 :** La tension de circuit ouvert est donnée par la différence des niveaux HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur.

Les pertes de charges aux interfaces matériau-électrode affectent également cette valeur. La  $V_{co}$  décroît légèrement avec la température et varie peu avec l'intensité lumineuse reçues [86].

### III-3. Le facteur de forme (FF) :

Il s'agit d'un rapport qui rend compte de la qualité de la forme de la caractéristique courant-tension. Il est égal au rapport de la surface du rectangle  $P_{max}$  défini ci-dessus (Figure II-3) sur celle du rectangle dont les côtés mesurent  $V_{oc}$  et  $I_{cc}$ .

Il est défini par la relation suivante :

$$FF = \frac{P_{Max}}{I_{CC}V_{CO}} = \frac{I_{Max}V_{Max}}{I_{CC}V_{CO}} \quad (Eq. II - 3)$$

Où  $I_{max}$  et  $V_{max}$  représentent respectivement le courant et la tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance ( $P_{max}$ ) de la cellule (Figure II-3).

Le facteur de forme peut aussi donner des informations sur la qualité des interfaces matériau-électrode. Lorsque sa valeur descend en dessous de 25%, cela trahit généralement la présence d'un contact non-ohmique ou d'une couche oxydée et/ou isolante à l'interface matériau-électrode.

Plus ce paramètre est élevé, meilleure est l'efficacité de conversion. Le ( $FF$ ) est lié au nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes à différentes tensions de fonctionnement.

#### III-4. Rendement de conversion en puissance (PCE) :

Il est défini par le rapport entre l'énergie maximale délivrée par la cellule  $P_{max}$  et l'énergie lumineuse incidente  $P_{in}$  :

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{OC}}{P_{in}} \quad (Eq. II - 4)$$

Ce rendement peut être amélioré en augmentant le facteur de forme, le courant de court-circuit et la tension à circuit ouvert. Le rendement de conversion est un paramètre essentiel. En effet, la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule.

### III-5. Le rendement quantique (EQE) :

Le rendement quantique est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents.

$$EQE = \frac{\text{nombre d'électrons dans le circuit externe}}{\text{nombre de photons incidents}} \quad (Eq. II - 5)$$

Lorsque les photons perdus par réflexion (à la fenêtre de la cellule) et les photons transmis (à cause de l'absorption incomplète) ne sont pas pris en compte, cette grandeur s'appelle alors le rendement quantique interne, *IQE* (internal quantum efficiency). Dans le cas contraire, ce paramètre s'appelle le rendement quantique externe, *EQE* (external quantum efficiency). Le rendement quantique est défini comme suit :

$$EQE = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{E_{ph}(\lambda)}{e} = \frac{J_{cc}(\lambda)}{\varphi(\lambda)} \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (Eq. II - 6)$$

où ( $J_{cc}$ ) est la densité de courant de court-circuit,  $\varphi(\lambda)$  est le flux lumineux incident, ( $e$ ) la charge de l'électron et ( $E_{ph}$ ) l'énergie du photon (avec  $E_{ph}(\lambda) = hc/\lambda$ ,  $h$  étant la constante de Planck, ( $c$ ) la vitesse de la lumière et ( $\lambda$ ) la longueur d'onde).

Le rapport  $J_{cc}(\lambda)/\varphi(\lambda)$  est appelée « réponse spectrale » de la cellule, elle est notée  $SR(\lambda)$ . Elle représente la sensibilité de la cellule pour chaque longueur d'onde. On peut donc redéfinir le rendement quantique externe comme suit :

$$EQE = SR(\lambda) \times \frac{hc}{e\lambda} \quad (Eq. II. -7)$$

L'EQE est aussi désigné sous le terme d'IPCE (Incident Photon to Current Efficiency). En remplaçant les trois constantes par leur valeur numérique, on obtient :

$$IPCE = 1,24 \times \frac{J_{cc}}{\varphi(\lambda) \times \lambda} \quad (Eq. II - 8)$$

Le rendement quantique dépend du coefficient d'absorption des matériaux utilisés, du potentiel d'ionisation, et de l'efficacité de la collecte. Il est mesuré en fonction de la longueur d'onde émise par une source monochromatique. Un rendement de 100%, dans le cas idéal, correspond à une collecte par les électrodes d'une paire électron-trou par photon incident.

### III-6. Rendement énergétique externe ( $\eta_e$ ) :

Le rendement énergétique externe ( $\eta_e$ ) est défini comme le rapport de la puissance maximale développée par la cellule photovoltaïque ( $P_{max}$ ) sur le flux énergétique lumineux incident ( $\Phi_e$ ).

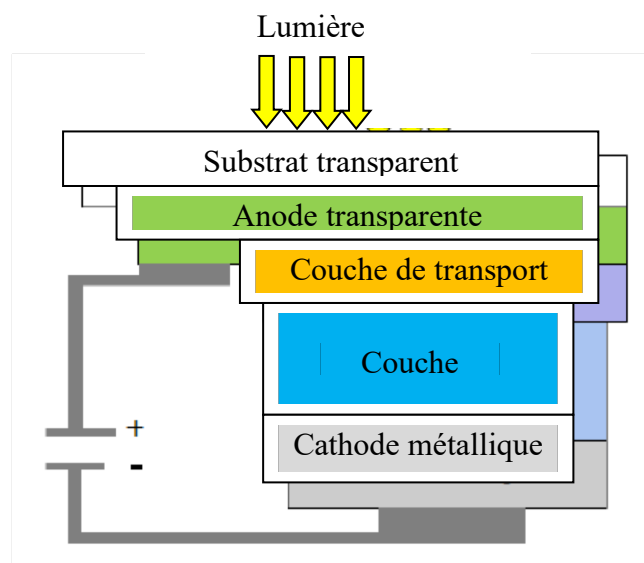
$$\eta_e = \frac{P_{max}}{\Phi_e} = \frac{FF \times I_{cc} \times V_{OC}}{\Phi_e} \quad (Eq. II - 9)$$

## IV- Structure des cellules organiques :

### IV-1. Structure générale des cellules organiques :

Une cellule organique est constituée de plusieurs couches (Figure II-6). Une électrode transparente à base d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) est utilisée en tant qu'anode pour assurer que la lumière incidente pénètre bien dans la couche active. Sur cette électrode d'ITO, on dépose ensuite le plus souvent une couche de transport intermédiaire à base de polymère, qui a pour rôle d'améliorer l'injection des charges et de supprimer le contact direct entre l'oxyde et la couche photoactive organique. La couche photoactive est ensuite déposée sur cette couche.

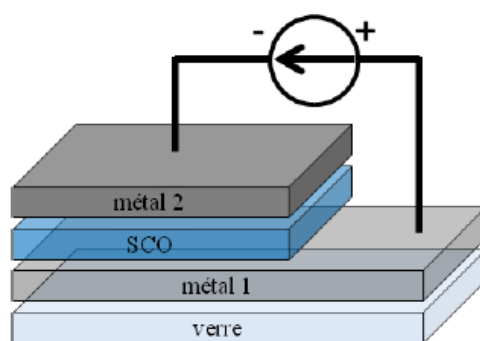
Une fine couche interfaciale peut aussi être déposée directement sur la cathode. Le rôle de cette fine couche, généralement constituée de fluorure de lithium (LiF) ou de bathocuproïne (BCP), est de réduire la dissociation des excitons à l'interface entre le semi-conducteur organique et la couche métallique (cathode).



**Figure II-6 :** Schéma général d'une cellule organique photovoltaïque.

#### **IV-2. - Structure monocouche (de type Schottky) :**

C'est la plus simple des cellules photovoltaïques organiques. Ces structures sont formées d'un polymère conjugué unique déposé entre deux électrodes (métal ou ITO) (Figure II-7). Une électrode offre un contact ohmique avec le polymère, tandis que la seconde doit offrir des propriétés rectifiantes. Le champ électrique généré à l'interface bloquante, forme une barrière de potentiel qui est responsable de la dissociation des excitons. L'exciton créé doit pouvoir rejoindre l'interface métal/matériau organique rectifiante, ce qui signifie que l'épaisseur de la couche ne doit pas dépasser la longueur de diffusion de l'exciton. Celle-ci étant comprise entre 5 et 20nm dans les polymères semi-conducteurs, ces cellules présentent en général des absorptions très limitées.



**Figure II-7.** Structure d'une cellule photovoltaïque monocouche.

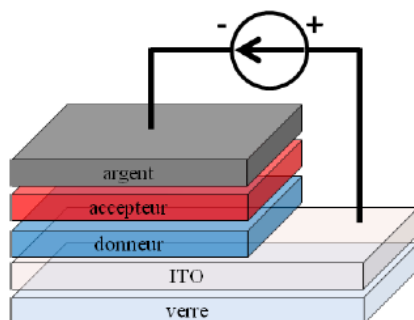
A. K. Ghosh et T. Feng ont démontré que le photocourant généré dans cette structure est gouverné par la diffusion des excitons vers l'interface matériau organique/métal où ils se dissocient en électron et trou [87].

Les rendements publiés pour ces structures sont faibles à cause d'une hauteur de barrière d'énergie insuffisante pour dissocier efficacement les excitons, mais aussi à cause d'un faible facteur de forme.

#### **IV-3. - Structure bicouche (hétérojonction PN) :**

Cette structure est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes, leurs niveaux HOMO et LUMO doivent être adaptés au transfert et au transport de charges. (Figure II-8). Ces deux couches organiques sont mises en contact entre deux électrodes présentant des contacts ohmiques à l'interface avec les matériaux organiques. L'anode est en contact avec le donneur d'électrons et la cathode avec l'accepteur d'électrons.





**Figure II-8 :** Cellule photovoltaïque bicouche (hétérojonction P-N).

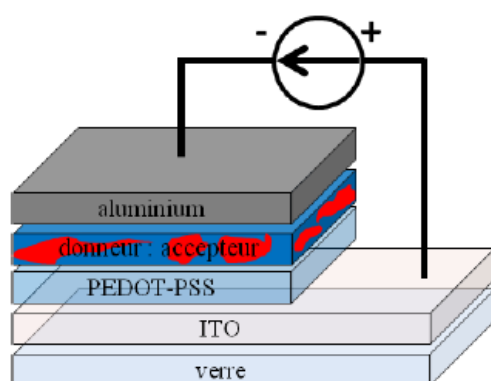
En 1986, Tang réalise la première cellule photovoltaïque bicouche tout organique à haut rendement de photoconversion [88]. Cette cellule utilisant le 3,4,9,10-pérylène tétracarboxyliquebisbenzimidazole PTCBI (comme accepteur d'électrons) et une phthalocyanine de cuivre CuPc (comme donneur d'électrons) a donné presque 0,95% de rendement.

En 2001, Peumans et Forrest réalisent une cellule bicouche composée aussi de phthalocyanine de cuivre, mais dans laquelle le pérylène est remplacée par du C<sub>60</sub>. Ils obtiennent un rendement de 3,6% [89].

#### **IV-4. Cellules à hétérojonction D/A volumique ou *BulkHeterojunction*(BHJ) :**

Dans cette structure, la couche active est constituée d'un mélange physique entre le donneur et l'accepteur d'électrons (Figure II-9) d'où l'appellation « réseaux interpénétrés ».

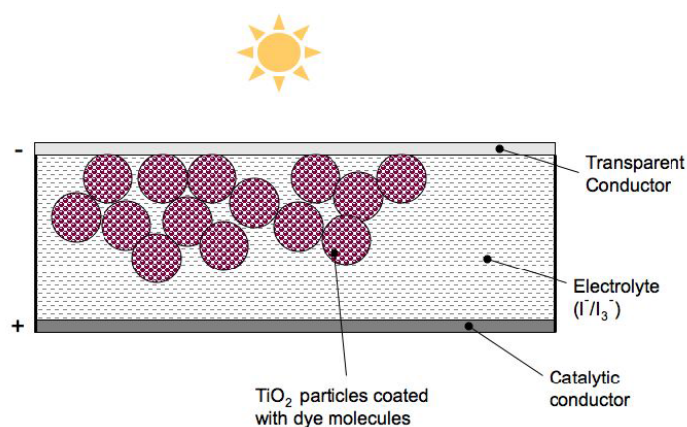
Les premières cellules synthétisées sont celles des groupes de A. Heeger à Santa Barbara [90, 91] et de R. H. Friend à Cambridge [92] qui ont montré l'existence d'un processus de transfert d'électrons photoinduits entre un polymère conjugué (PPV) et le C<sub>60</sub>. Ce type de cellules permet de multiplier les zones interfaciales entre le matériau donneur et le matériau accepteur et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons générés loin de l'interface.



**Figure II-9 :** Cellule à hétérojonction D/A volumique ou Bulk-Heterojunction (BHJ).

#### IV-5. Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant :

Ils sont communément appelés DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells) ou cellules Graetzel. Dans ces cellules, une couche de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , semi-conducteur de type (n), recouverte d'un colorant organique qui absorbe la lumière, est mise en contact avec un électrolyte (solution aqueuse contenant un couple redox) ce type de cellule est représenté dans la figure II-10.



**Figure II-10 :** Structure d'une cellule de type DSSC.

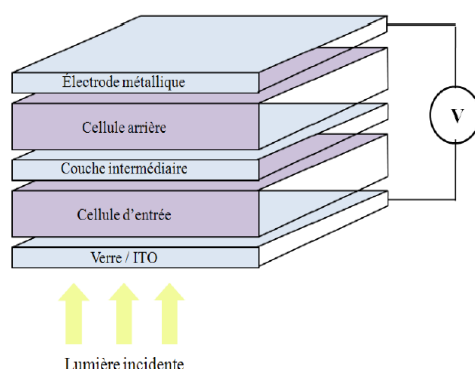
Les premiers sensibilisateurs étaient des complexes organométalliques à base de Ruthénium ou d'Osmium. Des sensibilisateurs organiques comme les mérocyanines, les coumarines ou les phénothiazines [93] donnent des rendements de conversion très encourageants (6.8% sous

100 mW/cm<sup>2</sup> AM1.5) [94] malgré leurs couvertures spectrales plus réduites que les complexes de Ru.

Des rendements de plus de 10% certifiés [95] ont été obtenus par Sharp grâce à ces cellules utilisant un oxyde semi-conducteur inorganique, un électrolyte et un colorant [96].

#### IV.6. La structure tandem :

La cellule est constituée d'un empilement de deux cellules l'une sur l'autre. Ces deux cellules sont mises en série grâce à une couche de recombinaison des porteurs de charges (Figure II-11). La tension de circuit ouvert du dispositif est donc la somme des tensions de circuit ouvert des cellules si elles étaient prises seules, et le courant de court-circuit est le plus faible des deux cellules [74, 97].



**Figure II-11 :** Schéma d'une structure tandem.

Les matériaux utilisés dans les deux cellules photovoltaïques possèdent des bandes interdites différentes et donc des spectres d'absorption différents ce qui permet de couvrir de façon plus complète le spectre d'émission du rayonnement solaire. L'inconvénient majeur est que le courant de court circuit total de la cellule est celui de la cellule présentant le plus faible courant de court-circuit.

**Conclusion :**

Aujourd'hui, avec des rendements de conversion supérieurs à 10%, les cellules photovoltaïques constituées de matériaux organiques prennent leur place comme de matériaux concurrents qui peuvent remplacer les cellules à base de matériaux inorganiques dans certaines applications.

Les performances des cellules organiques sont déterminées par l'absorption de la lumière qui génère des excitons. Ceux-ci diffusent à travers la couche organique et se dissocient lorsqu'ils se trouvent en présence d'un champ électrique suffisamment élevé. Dans le cas contraire, des recombinaisons radiatives ou non radiatives interviennent. Après dissociation, les porteurs générés sont transportés vers les électrodes. Cette dernière étape nécessite une valeur importante de leurs mobilités pour éviter leurs recombinaisons.

Pour la caractérisation des cellules photovoltaïques organiques, plusieurs paramètres physiques sont pris en compte tels que le courant de court-circuit, tension à circuit ouvert, facteur de forme, rendement de conversion en puissance et le rendement quantique externe. En outre, les énergies des niveaux HOMO, LUMO ainsi que l'énergie de gap des matériaux donneurs et accepteurs jouent un rôle primordial dans la conversion de l'énergie en photovoltaïque.

Une cellule organique est constituée de plusieurs couches. La séquence et la nature de ces couches déterminent la structure de cette cellule à savoir la structure monocouche, bicouche et à hétérojonction D/A volumique. Pour améliorer les performances de la cellule, il est indispensable de contrôler quelques paramètres tels que l'absorbance UV-Vis, la mobilité des porteurs de charge ainsi que les énergies de gap liées aux niveaux HOMO et LUMO.

# Chapitre III

## *Généralités sur les Méthodes Théoriques de Modélisation Moléculaire*

Introduction.....	45
I. Les méthodes empiriques.....	46
I-1. La mécanique Moléculaire.....	46
I-2. La Dynamique Moléculaire.....	46
II. Les Méthodes semi empiriques.....	47
III. Les Méthodes de la Mécanique quantique.....	48
III-1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	49
III-1.1. Hamiltonien Global.....	49
III-2. Approximation orbitale et déterminant de Slater.....	52
III-3. La méthode Hartree-Fock.....	53
III-3.1. L'approximation LCAO.....	54
III-4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	56
III-4.1. Les équations de Kohn et Sham (KS).....	59
III-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).....	62
Conclusion.....	64

**Introduction :**

Avec la venue de méthodes théoriques de calcul de plus en plus sophistiquées et les ressources de computation plus accessibles, la modélisation par ordinateur est maintenant acceptée comme un outil de plus en plus utile à la fois pour l'industrie et le milieu académique.

La modélisation d'un système consiste en l'établissement d'un modèle mathématique décrivant ce système, dans le but de trouver une solution analytique permettant de prévoir son comportement dans certaines conditions par l'introduction de paramètres. La simulation informatique utilise à cette fin des algorithmes de programmation, basés sur des relations arithmétiques et logiques, écrits dans des langages définis. Elle est aujourd'hui présente dans tous les domaines de recherche : physique, chimie, biologie, économie....

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui d'expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour l'expérimentale. Elle vise la compréhension et la prédiction du comportement de la matière sous différentes conditions de pression ou de température par exemple. Elle peut ainsi éviter de lourds travaux expérimentaux, apporter des éléments nouveaux de compréhension ou d'orientation de l'expérience.

Les propriétés physiques des matériaux sont rarement décrites avec exactitude à cause de la complexité que présentent ces systèmes à plusieurs particules. En effet, la résolution de ces problèmes dits "à N corps", doit inévitablement avoir recours à des approximations, non seulement pour simplifier les calculs mais aussi pour une bonne représentation de ce système très compliqué. Dans ce chapitre nous présenterons avec détail l'approche théorique sur laquelle repose la méthode de calcul utilisée dans nos simulations qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à travers le logiciel Gaussian ainsi qu'une brève description des autres méthodes utilisées dans le même contexte. Le choix de la méthode (DFT) est soutenu par les travaux les plus récents cités dans le cinquième chapitre.

Pour rationaliser les phénomènes physiques et chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques:

Les méthodes empiriques (dynamique moléculaire (DM), la mécanique moléculaire (MM) ; les méthodes semi-empiriques ; les méthodes de la mécanique quantique (QM) et depuis quelques années, l'association QM/MM qui apparaît très porteuse [98, 99].

## **I. Les méthodes empiriques :**

Parmi les méthodes *empiriques* qui utilisent les champs de forces moléculaires, il existe :

### **I-1. La mécanique Moléculaire :**

La mécanique moléculaire est apparue en 1930 [100], mais s'est développée à partir des années soixante, quand les ordinateurs furent plus accessibles et plus performants. La mécanique moléculaire, une méthode empirique où les atomes sont représentés par des masses ou des sphères et les liaisons par des ressorts de différentes constantes de forces. Les valeurs de ces constantes de forces proviennent de données expérimentales de spectroscopie vibrationnelle, de données de diffraction des RX ou de valeurs obtenues par les méthodes *ab-initio*.

La mécanique moléculaire permet de modéliser de grands systèmes en limitant le calcul quantique à la région qui subit la réaction, le reste du système étant traité par la mécanique moléculaire [101].

Le but de la mécanique moléculaire [102] est de calculer l'énergie potentielle d'une molécule (ou d'un système de molécules) en fonction des coordonnées des atomes. Cette méthode est basée sur l'utilisation de champs de forces empiriques et la minimisation d'énergie [103].

### **I-2. La Dynamique Moléculaire :**

Les premiers pas de la dynamique moléculaire n'ont pu se faire que grâce à l'arrivée des premiers ordinateurs (1957) [104]. Mais les premières réelles simulations ont été faites par Rahman, grâce à ses travaux sur la simulation de l'argon liquide en 1964 avec un temps de simulation de 10-11s pour un temps de CPU de 0.05h, puis de l'eau liquide [105].

La dynamique moléculaire consiste à simuler les mouvements intramoléculaires au cours du temps, ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum, ou au passage d'un minimum à un autre minimum d'énergie. Les champs de force utilisés sont identiques à ceux utilisés dans les méthodes de minimisation, les forces calculées à partir de l'énergie potentielle servent à résoudre les équations de Newton régissant les mouvements du système. L'avantage majeur de la dynamique moléculaire est de conduire à des conformations qui dépendent moins de la structure initiale que celles obtenues par la mécanique moléculaire. Une application importante de la dynamique moléculaire est l'analyse des modes normaux de vibration le long de la trajectoire. Une autre application est la recherche et l'optimisation des structures 3D d'après les données de la cristallographie et/ou de la RMN. La mise en œuvre de cette méthode requiert néanmoins des moyens de calcul particulièrement puissant et elle est coûteuse en temps et en argent.

La dynamique moléculaire prend en compte l'effet de la température, de la pression et du temps, calcule les trajectoires des atomes et approche la flexibilité des molécules, leur comportement en solution ou les modes de vibration.

Elle consiste à étudier la trajectoire d'une molécule en lui appliquant les lois de la mécanique classique newtonienne. Une molécule est considérée comme un assemblage d'atomes dont les positions spatiales varient au cours du temps.

Chaque atome est considéré comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces qui s'exercent sur elle. Il en résulte un mouvement atomique correspondant à des oscillations autour d'un minimum d'énergie ou au passage d'un de ces minima à un autre. La dynamique moléculaire possède ainsi la faculté d'extraire la molécule d'un minimum local.

## **II. Les Méthodes semi empiriques :**

Une méthode semi empirique est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaires aux calculs Hartree-Fock, des paramètres sont ajustés sur des valeurs expérimentales. En général toutes ces méthodes sont très précises pour des familles de produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation. Les méthodes semi-empiriques permettent de



résoudre l'équation de Schrödinger en introduisant des approximations qui incluent des paramètres optimisés pour reproduire les valeurs expérimentales des propriétés moléculaires.

Parmi ces méthodes, on peut citer :

- **Méthode CNDO/2** (complete Neglecting of Differential Overlap/Version 2) [106].
- **Méthode INDO** (Intermediate Neglecting of Differential Overlap) [106].
- **Méthode NDDO** (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [107, 108].
- **Méthode PCIO** ou (perturbative configuration interaction using localized orbitale) [109].
- **Méthode MNDO** (Modified Neglect of Diatomic Overlap) [110].
- **Méthode AM1** (Austin Model 1) [111].

### III. Les Méthodes de la Mécanique quantique :

La mécanique quantique est le prolongement de la théorie du quanta, issue des travaux de Planck, de leur interprétation par Einstein et de leur application à la théorie atomique par Bohr et Sommerfeld. Elle explique la quantification de certaines grandeurs (énergie, moment cinétique) et fait émerger le principe d'exclusion de Pauli. La nouvelle conception des particules qui découle de la dualité onde- corpuscule, explicitée dans les travaux de De Broglie conduit à la mécanique ondulatoire. Les méthodes de la mécanique quantique, qui font appel à la distribution des électrons répartis en orbitales autour de la molécule, impliquent des temps de calcul souvent élevés ; ce qui limite leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à de nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées au calcul des charges et des potentiels électrostatiques, à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique [112].

La mécanique quantique définit la structure moléculaire comme un noyau autour duquel gravitent des électrons, qui sont décrits par leur probabilité de présence en un point et représentés par des orbitales [113]. Les équations de la mécanique quantique sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit pour les états stationnaires [114]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{Eq. III} - 1)$$

Où:

$\psi$  : Fonction d'onde de la molécule.

$\hat{H}$ : Hamiltonien totale d'une molécule comportant (N) noyaux et (n) électrons. Il est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsion entre électrons, terme de répulsion entre noyaux, et le terme d'attraction électrons-noyaux).

$E$ : Énergie totale d'une molécule.

La résolution exacte de cette équation n'est possible que pour l'atome de l'hydrogène et les systèmes mono-électroniques. Il faut remarquer que la solution exacte de l'équation de Schrödinger (Eq. III-1) pour des problèmes concrets de la théorie atomique et moléculaire se heurte à des grandes difficultés mathématiques [115]. Ces solutions permettent d'interpréter la nature et les propriétés des liaisons chimiques, la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives (études de conformations), les spectres de vibrations, les spectres électroniques.

La solution de l'équation (III-1) conduit à la résolution d'un problème à N corps (systèmes moléculaires). Il est hors de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de *Born-Oppenheimer* [116].

### III-1. Approximation de Born-Oppenheimer :

#### III-1.1. Hamiltonien Global :

L'équation (III.1) de Schrödinger, pour un système de (N) noyaux et (n) électrons indépendants du temps, où (E) est l'énergie et (H) l'hamiltonien du système, correspond à l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles [117]:

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2}_1 + \underbrace{\sum_k \sum_v^N \frac{Z_v e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kv}}}_2 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{lk}}}_3 - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_v^N \frac{1}{M_v} \nabla_v^2}_4 + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_v \sum_{\mu}^N \frac{Z_v Z_{\mu} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{v\mu}}}_5 \quad (Eq. III - 2)$$

$$= \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} - \hat{T}_n + \hat{V}_m \quad (Eq. III - 3)$$

Où :

$\nabla_k^2$  est le laplacien du k<sup>ième</sup> électron (le même formalisme est appliqué à  $\nabla_v^2$ )

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_k^2} \quad (Eq. III - 4)$$

$\hbar = h/2\pi$  où h est la constante de Planck

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

$M_v$  : la masse du noyau (v)

$m$  : la masse de l'électron

$r_{kv}$  : la distance séparant le K<sup>ième</sup> électron du v<sup>ième</sup> noyau

$r_{kl}$  : la distance séparant le K<sup>ième</sup> électron du l<sup>ième</sup> noyau

$R_{\mu v}$  : la distance séparant les noyaux (μ) et (v) dont les charges sont respectivement  $Z_{\mu}$  et  $Z_v$ .

Les cinq termes de l'équation (IV-2) peuvent être interprétés comme suit :

- 1- Energie cinétique des électrons.
- 2- Energie potentielle dans le champ des noyaux.
- 3- Energie de répulsion électrostatique entre les électrons.
- 4- Energie cinétique des noyaux.
- 5- Energie de répulsion électrostatique entre les noyaux.

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle *Born et Oppenheimer* [116] supposent que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions et les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent

externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de  $NZ$  particules négatives (les électrons) en interaction, mouvant dans un champ de noyaux fixes [116], supposé maintenant externe.

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) \text{ (Eq. III - 5)}$$

Où

$\Psi(r, R)$  est la fonction d'onde totale à (n) électrons et (N) noyaux.

$\Psi_R(r)$  est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions (R) de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre.

$\phi(R)$  est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux ; r, R symbolisent les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement [117]. Ainsi, dans le cadre de cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et l'énergie potentielle (répulsion) noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

Les termes restants de l'équation (III.2) permettent de définir l'hamiltonien électronique  $\hat{H}^e$ :

$$\begin{aligned} \hat{H}^e &= -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_v^N \frac{Z_v}{r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^n \frac{1}{r_{kl}} \text{ (Eq. III - 6)} \\ &= \hat{T} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \text{ (Eq. III - 7)} \end{aligned}$$

Ce hamiltonien est alors utilisé pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}^e \psi_R(\vec{r}) = E_R^e \psi_R(r) \phi(\vec{r}) \text{ (Eq. III - 8)}$$

La résolution pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques qui dépendent pratiquement des coordonnées nucléaires.

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; Ce qui donne à cette approximation le nom *adiabatique*, Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

### III-2. Approximation orbitale et déterminant de Slater :

L'approximation orbitale consiste à exprimer la fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger limitée à l'hamiltonien électronique  $H^e$  décrit plus haut, par un produit de fonctions dépendantes chacune des coordonnées d'un seul électron :

$$\psi(1,2, \dots, n) = \psi_1(1)\psi_2(2) \dots \psi_n(n) \text{ (Eq. III - 9)}$$

Les fonctions mono électroniques  $\Psi_i$  sont appelées orbitales.

Malheureusement, cette fonction d'onde ne satisfait pas au principe de Pauli [118] qui stipule que la fonction d'onde décrivant un système multiélectronique doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques. Dans l'approximation orbitale, la fonction d'onde qui satisfait ce principe se met sous la forme d'un déterminant de Slater [119] :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} x_a(1) & x_b(1) & \dots & x_p(1) \\ x_a(2) & x_b(2) & \dots & x_p(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_a(i) & x_b(i) & \dots & x_p(i) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_a(n) & x_b(n) & \dots & x_p(n) \end{vmatrix} \text{ (Eq. III - 10)}$$

Où est  $x_i$  une spin-orbitale, produit d'une orbitale et de sa fonction de spin associée.

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est le facteur de normalisation ;  $2n$  étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminante de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales (i) doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant de Slater (Eq. III-10) s'annule.

Généralement, les orbitales sont développées en une combinaison linéaire finie d'orbitales atomiques. Cette approche est appelée *LCAO* : (*Linear Combination of Atomic Orbitals*).

### III-3. La méthode Hartree-Fock :

Après avoir défini la forme de la fonction d'onde électronique globale d'un système polyélectronique à  $2n$  électrons, il nous faut encore trouver l'expression de l'énergie électronique de ce système. D'autre part il nous reste à déterminer comment on peut obtenir les orbitales spatiales (i) servant à construire le déterminant de Slater ; celles-ci étant des orbitales moléculaires (construites sur une base de fonctions qui reste à déterminer) dans le cas des systèmes polyatomiques.

La fonction d'onde  $\psi = |x_1 x_2 \dots x_n|$  construite sous la forme d'un déterminant de Slater est utilisée pour résoudre l'équation (Eq. III.8) et calculer l'énergie électronique correspondante :

$$E = \langle \psi / \hat{H} / \psi \rangle$$

$$E = \sum_k \langle x_k(1) | \hat{H}^c(1) | x_k(1) \rangle + \sum_k \sum_{l>k} \left[ \langle x_k(1)x_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | x_k(1)x_l(2) \rangle - \langle x_k(1)x_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | x_k(2)x_l(1) \rangle \right] \quad (Eq. III - 11)$$

La fonction d'onde multiélectronique qui minimise cette énergie peut-être approchée en cherchant les spin-orbitales solution des équations de Hartree-Fock :

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1) \quad (Eq. III - 12)$$

Où  $\varepsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale  $\psi_i$  correspondante et (F) l'opérateur de Fock défini selon l'équation:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^c(1) + \sum_i [\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)] \quad (Eq. III - 13)$$

$\hat{H}^c(1)$  est l'hamiltonien de cœur relatif à un électron, qui comprend l'énergie cinétique et l'énergie d'attraction de l'électron par les noyaux (voir équation III-6). (J) et (K) sont respectivement les opérateurs coulombien et d'échange défini selon les équations:

$$\hat{J}_i(1) = \int_{(2)} x_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} x_i(2) dr_2 \quad (Eq. III - 14)$$

$$\hat{K}_i(1)x_j(1) = x_i(1) \int_{(2)} x_j(2)^* \frac{1}{r_{12}} x_j(2) dr_2 \quad (Eq. III - 15)$$

Les équations de Hartree-Fock [120, 121] qui prennent la forme

$$\hat{F}x_k = e_k x_k \text{ (Eq. III - 16)}$$

On obtient alors un ensemble de fonctions parmi lesquelles se trouvent des spin-orbitales permettant de construire un déterminant de Slater qui approche le mieux la fonction d'onde multiélectronique du système étudié.

### III-3.1. L'approximation LCAO :

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [122] consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [123]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

D'une manière pratique, la résolution des équations Hartree-Fock se fait en réécrivant la partie spatiale des Orbitales Moléculaires (OM) sous la forme d'une combinaison linéaire d'Orbitales Atomiques (OA). Ce développement est appelé méthode de Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (LCAO)

$$\psi_i = \sum_{\alpha}^{M_{base}} C_{\alpha i} x_{\alpha} \text{ (Eq. III - 17)}$$

$M_{\text{base}}$  est le nombre d'orbitales atomiques utilisées pour représenter une orbitale moléculaire. La forme des (OM) étant généralement compliquée, il est utile de les approximer par l'utilisation de fonctions sur lesquelles il sera plus facile de réaliser des opérations mathématiques. Ces fonctions peuvent être par exemple des exponentielles, des gaussiennes, des polynômes, etc. En utilisant l'approximation LCAO pour l'expression des orbitales moléculaires, on obtient les équations de Roothaan-Hall :

$$\hat{F}C = SC\varepsilon \quad (\text{Eq. III} - 18)$$

$$F_{\alpha\beta} = \langle x_\beta | \hat{F} | x_\alpha \rangle \quad (\text{Eq. III} - 19)$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle x_\alpha | x_\beta \rangle \quad (\text{Eq. III} - 20)$$

(S) est la matrice de recouvrement entre deux fonctions de base, (C) est la matrice des coefficients atomiques, ( $\varepsilon$ ) est la matrice diagonale contenant les énergies d'orbitales, et (F) est l'opérateur de Fock représenté dans la base des orbitales atomiques :

$$F_{\alpha\beta} = H_{\alpha\beta}^{\text{core}} + G_{\alpha\beta} \quad (\text{Eq. III} - 21)$$

$$H_{\alpha\beta}^{\text{core}} = \langle x_\alpha | \hat{H} | x_\beta \rangle \quad (\text{Eq. III} - 22)$$

$$G_{\alpha\beta} = \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left[ \langle x_\alpha x_\beta | x_\mu x_\nu \rangle - \frac{1}{2} \langle x_\alpha x_\mu | x_\nu x_\beta \rangle \right] \quad (\text{Eq. III} - 23)$$

$$D_{\alpha\beta} = 2 \sum_j^{N/2} C_{\mu j} C_{\nu j} \quad (\text{Eq. III} - 24)$$

D : est la matrice de la densité électronique



L'insertion de l'opérateur de Fock dans l'équation de l'énergie Hartree-Fock, ainsi que l'utilisation de la méthode LCAO permet d'écrire :

$$E^{HF} = \sum_{\alpha\beta}^{M_{base}} D_{\alpha\beta} H_{\alpha\beta}^{core} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta}^{M_{base}} (D_{\alpha\beta} D_{\gamma\delta} - \frac{1}{2} D_{\alpha\delta} D_{\gamma\beta}) \langle x_{\alpha} x_{\gamma} | x_{\beta} x_{\delta} \rangle \quad (Eq. III - 25)$$

Les équations de Roothaan-Hall servent à déterminer les valeurs propres de l'opérateur de Fock. Pour ce faire, il faut donc connaître la matrice des coefficients inconnus (C). Le problème est que l'opérateur de Fock n'est connu qu'une fois les coefficients déterminés. Il faut donc utiliser pour la résolution du problème une méthode itérative.

La méthode Hartree-Fock fait appel à l'utilisation d'orbitales moléculaires (OM), développées sur une base d'orbitales atomiques selon l'approximation de LCAO (voir équation (III-17)). Ainsi, on a besoin de définir une base d'orbitales permettant de décrire le mieux possible les (OM). Si cette base est complète, alors les OM sont décrites exactement. Dans la pratique, il est absolument nécessaire de faire une représentation approximative des fonctions de base car les bases utilisées sont finies.

Le choix de la base a une forte influence sur les ressources de calcul utilisées. En effet, l'effort numérique pour les intégrales bi-électroniques croît en  $M_{base}^2$  ( $M_{base}$  étant la taille de la base). Plus la base sera petite, moins les ressources nécessaires pour calculer les intégrales seront importantes. Par contre, moins la base sera précise pour décrire les OM, plus la précision des résultats obtenus seront mauvaises.

On voit donc que le choix de la base d'orbitales est primordial pour les calculs quantique. Il existe deux types de fonctions de base principalement utilisées dans les calculs de structures électroniques : les Orbitales de Type Slater [124] (STO) et celles de Type Gaussiennes (GTO).

#### III-4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT forme aujourd'hui l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière.

Comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de *Hartree* et *Hartree-Fock* [120, 121].

En fait, l'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec des travaux de *Thomas* [125] et *Fermi* [126] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une *fonctionnelle* de cette grandeur. Cependant, la précision obtenue était inférieure à celle de *Hartree-Fock* à cause de l'absence du terme d'*échange-corrélation*. *Dirac* a amélioré cette théorie en ajoutant au modèle de *Thomas* et *Fermi* une énergie d'*échange* fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de *corrélacion* électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

Cette approche est basée sur deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn [127]. Le premier stipule que "l'énergie totale d'un système dans son état fondamental ne dépend que de sa seule densité électronique  $\rho(r)$ " (l'énergie est donc une fonctionnelle de la densité électronique).

Toute propriété de l'état fondamental, dont l'énergie, peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E = E[\rho(r)] \text{ (Eq. III - 26)}$$

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \text{ (Eq. III - 27)}$$

avec  $T[\rho]$  la fonctionnelle d'énergie cinétique,  $V_{ee}[\rho]$  le potentiel d'interaction et  $V_{ext}[\rho]$  le potentiel externe.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle  $F_{HK}$ , indépendante du potentiel extérieur :

$$E[\rho] = \int \rho(r_1) V_{ext}(r_1) dr_1 + F_{HK}[\rho] \text{ (Eq. III - 28)}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock*, dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde.

Le second théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, exactement en théorie, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental. Par conséquent, pour un potentiel  $\hat{V}_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho(r)$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (Eq. III - 29)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (Eq. III - 30)$$

Où :

$\hat{V}_{ext}(r)$  représente le potentiel externe agissant sur les particules.

$F[\rho(r)]$  représente la *fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn* pour n'importe quel système à plusieurs électrons, avec :

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (Eq. III - 31)$$

La connaissance de cette fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe *variationnel* (qui signifie que la densité de l'état fondamental minimise l'énergie et que cette valeur minimale est l'énergie de l'état fondamental).

### III-4.1. Les équations de Kohn et Sham (KS) :

*Kohn et Sham* [128] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le *principe variationnel* pour obtenir l'énergie de l'état fondamental. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie s'écrit sous la forme :

$$F[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \text{ (Eq. III - 32)}$$

Où :  $(T_0)$  est l'énergie *cinétique* du système sans interaction (gaz d'électrons non interagissant).  $(V_H)$  désigne le terme de *Hartree* (l'interaction de coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge).  $(V_{xc})$  le terme qui comprend les effets de *l'échange et de corrélation* (est fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique) et  $(V_{ext})$  inclut l'interaction *coulombienne* des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de *Hartree* et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons.

La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de *Hartree* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation.

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad i = 1, \dots, N \quad \text{(Eq. III - 33)}$$

Où les  $(j_i)$  sont les plus bas états propres, avec les valeurs propres  $(\varepsilon_i)$  correspondantes. Ils forment la fonction d'onde de l'état fondamental et sont appelées les *orbitales (KS)*.

La grande innovation de *l'approche (KS)* est l'introduction du terme  $(\hat{V}_{xc})$  appelé le potentiel d'*échange-corrélation* qui est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \text{ (Eq. III - 34)}$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \text{ (Eq. III - 35)}$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (III.33) appelés équations de *Kohn et Sham*. La somme des trois termes ( $V_H$ ), ( $V_{xc}$ ) et ( $V_{ext}$ ) constitue un potentiel effectif ( $V_{eff}$ ) qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de ( $r$ ). Cette méthode est formellement exacte puisque aucune approximation n'a été faite, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

Ces équations seraient exactes si le potentiel d'échange-corrélation ( $V_{xc}$ ) était connu. La précision de la méthode réside donc dans le choix des fonctionnelles d'échange-corrélation. Trois principaux types de fonctionnelles existent :

- **Les fonctionnelles locales (LDA) (Local Spin Density Approximation)** qui dépendent uniquement de la densité électronique en chaque point du système et négligent toute influence de l'inhomogénéité du système. L'approximation LDA consiste à diviser l'espace en éléments de volume infinitésimaux dans lesquels la densité est considérée comme constante. On peut exprimer cette énergie d'échange-corrélation comme [128] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \text{ (Eq. III - 36)}$$

$\varepsilon_{xc}$  est l'énergie d'échange corrélation.

- **Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA) (Generalized Gradient Approximation)** qui introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettent de

tenir compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique. Les fonctionnelles les plus employées sont : PBE [129-131] la plus récente et qui est utilisée dans notre étude, Becke88 [132], PW91[133], P86 [134] et LYP [135].

Dans ces fonctionnelles, l'énergie d'échange-corrélation est généralement exprimée sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\tilde{r}) \varepsilon_{XC}(n, |\tilde{\nabla}_n|, \dots) \quad (Eq. III - 37)$$

$$= \int d^3r n(\tilde{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}(n) F_{XC}(n, |\tilde{\nabla}_n|, \dots) \quad (Eq. III - 38)$$

Où  $F_{XC}$  est une fonction sans dimension qui peut être divisée en deux termes d'échange et de corrélation.

Dans celle-ci l'énergie d'échange est donnée par :

$$E_{XC}^{PBE}[n] = \int d^3r n(\tilde{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}(n) F_{XC}^{PBE}(n, |\tilde{\nabla}_n|, \dots) \quad (Eq. III - 39)$$

Où le facteur d'échange PBE est :

$$F_{XC}^{PBE}(n, |\tilde{\nabla}_n|, \dots) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} \quad (Eq. III - 40)$$

$$s = \frac{|\tilde{\nabla}_n|}{2n(3\pi^2n)^{1/3}} \quad (Eq. III - 41)$$

Dans la dernière expression,  $\mu$  et  $k$  sont des constantes déterminées par la théorie. Il est à noter que la relation d'échelle pour les spins doit être appliquée pour une fonctionnelle PBE avec spins polarisés.

La partie corrélation de l'énergie est exprimée pour la fonctionnelle PBE par :

$$E_C^{PBE}[n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3r n(\tilde{r}) (\varepsilon_{XC}^{LDA}(n \uparrow, n \downarrow) + H(n \uparrow, n \downarrow, \tilde{\nabla}_{n\uparrow}, \tilde{\nabla}_{n\downarrow})) \quad (Eq. III - 42)$$

Le terme  $H$  dans l'énergie de corrélation représente la correction due à l'ajout du gradient dans la fonctionnelle comparée à la LDA. Bien entendu, si la densité est constante,  $H$  est nul, reflétant le fait que le gradient de la densité est nul lui aussi.

Les fonctionnelles GGA tiennent compte de l'inhomogénéité de la densité électronique. Elles représentent donc une avancée par rapport à l'approximation de la densité locale. En général, les résultats obtenus par une GGA devraient être plus près de la réalité que ceux obtenus par une fonctionnelle LDA,

- **Les fonctionnelles hybrides HF-DFT**, apparues récemment, qui incluent pour l'énergie d'échange un mélange Hartree-Fock et DFT tandis que l'énergie de corrélation reste purement DFT. Ces fonctionnelles apparaissent comme étant les plus fiables du moment. La fonctionnelle que nous avons employée dans nos calculs pour l'optimisation de la structure est la fonctionnelle hybride B3LYP [132, 135] couramment utilisée dans la littérature.

B3LYP est aujourd'hui la fonctionnelle la plus employée dans l'étude structurale et modélisation des différents systèmes. C'est une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. B3LYP veut dire Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr et est décrite comme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (Eq. III - 43)$$

$a_0$ ,  $a_X$  et  $a_C$  sont des paramètres empiriques.

### III-5. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) :

La DFT est par sa nature limitée à l'état fondamental et à l'étude des propriétés indépendantes du temps. La DFT dépendante du temps ou TD-DFT [136] est justement formulée pour traiter les problèmes dépendant du temps. Cette méthode est essentiellement utilisée pour calculer les propriétés des états d'excitation (énergie de transition électroniques, polarisabilité, propriétés optiques...) à partir d'un état stationnaire de référence. Cette théorie est basée sur

le théorème de Runge-Gross [137] et sa généralisation aux systèmes moléculaires par van Leeuwen [138].

La méthode TD-DFT stipule que l'énergie peut être obtenue en étudiant la réponse linéaire de la structure électronique de ce dernier à une petite perturbation dépendante du temps  $\partial V_{ext}(t)$  du champ extérieur  $V_{ext}(t, r)$ .

Le formalisme qui permet d'obtenir les énergies d'excitation verticales est particulièrement complexe et ne sera pas présenté. En revanche, il est important de savoir qu'en TD-DFT, une transition électronique est exprimée comme une combinaison linéaire de mono-excitations entre les orbitales (KS) occupées vers les orbitales (KS) virtuelles de l'état fondamental. L'expression générale de la fonction d'onde d'un état excité est donnée dans l'équation suivante

$$|\psi_{ex}\rangle = \sum_i \sum_a C_{ia} a_i^\dagger a_a |\psi_0\rangle \quad (Eq. III - 44)$$

Où  $(a)$  est l'opérateur création qui met un électron dans une orbitale virtuelle  $(a)$ ,  $(a^\dagger)$  est l'opérateur annihilation qui enlève un électron d'une orbitale occupée  $(i)$  et  $(C_{ia})$  est le coefficient de la configuration excitée correspondant à une mono-excitation d'une orbitale  $(i)$  vers une orbitale  $(a)$ .



**Conclusion :**

Les calculs théoriques peuvent apporter des précisions aux résultats expérimentaux pour sonder des propriétés difficiles à mesurer et procurer de nouveaux liens nécessaires à la compréhension de ces propriétés. Plusieurs outils de calculs théoriques permettent de sonder les propriétés de matériaux parmi eux les méthodes empiriques, semi-empiriques et les méthodes de la dynamique moléculaire.

Pour avoir une bonne compréhension des propriétés optoélectroniques, il est utile de partir de principes premiers et de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes de calculs qui ne sont pas basées sur des données expérimentales sont appelées *ab initio*.

Une technique intéressante pour résoudre l'équation de Schrödinger est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn, qui stipule que n'importe quel observable du système, peut être exprimé en tant que fonctionnelle de la densité de l'état fondamental grâce à un principe de minimisation de l'énergie. La fonctionnelle utilisée dans la majorité de cette thèse est la B3LYP, une fonctionnelle semi-empirique très répandue en terme d'optimisation de la géométrie des structures moléculaires.

Pour le système 2D et 3D, il est préférable d'utiliser la fonctionnelle PBE qui décrit différemment l'échange-corrélation en comparant à la LDA, car cette fonctionnelle tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique par un terme additionnel de gradient de la densité, celle-ci est une approximation de la fonctionnelle universelle. Théoriquement, cette fonctionnelle devrait être capable de simuler tous les systèmes correctement.

# Chapitre IV

## Résultats et discussions

I. Introduction.....	66
II. Méthodologie et détail de calcul.....	68

### Partie I : Electroattracteur

Le fullerène C <sub>60</sub> .....	71
I. Propriétés structurales.....	72
I-1. Diamètres horizontaux et verticaux de la cage de C <sub>60</sub> .....	72
I-2. Position du métal à l'intérieur de la cage C <sub>60</sub> .....	75
II. Propriétés électroniques.....	77
II-1. Énergie d'interaction métal- C <sub>60</sub> .....	77
II-2. Charge du métal.....	79
II-3. Energies HOCO, LUCO et Gap.....	80
Conclusion.....	83

### Partie II : Electrodonneur

Le Polythiophène.....	86
I. Propriétés électroniques.....	87
I-1. Niveaux énergétiques HOCO et LUCO.....	87
I-2. Énergie de Gap.....	92
I-3. Moment dipolaire, polarisabilités et hyperpolarisabilités.....	95
II. Propriétés optiques.....	97
II-1. Énergie d'excitation.....	97
II-2. Force d'oscillateur.....	98
II-3. Absorption.....	100
II-4. L'efficacité de collection de la lumière.....	102
Conclusion.....	103

## I. Introduction :

Dans les dernières années, les cellules solaires à base de molécules organiques ont montré une meilleure efficacité. Par conséquent, les cellules photovoltaïques organiques présentent plusieurs avantages par rapport aux matériaux à base de silicium tels que le coût de fabrication relativement faible, un traitement facile, grande flexibilité et possibilité de recyclage. Le seul inconvénient des cellules solaires organiques est leur rendement relativement faible [139] par rapport aux cellules à base de silicium. En effet, il ya d'autres facteurs importants qui affectent l'efficacité et la performance de la cellule solaire, à savoir la mobilité des porteurs de charge, l'extraction des charges au niveau des électrodes et la stabilité photochimique [140]. En revanche, le développement des cellules solaires organiques a progressé rapidement avec la synthèse de nouveaux matériaux organiques, le contrôle des conditions de traitement telles que le recuit et l'utilisation d'additifs [141] ainsi que l'introduction de diverses structures de dispositifs, tels que le tandem et structure inversée [142-144]. L'amélioration significative des performances du dispositif des cellules photovoltaïques organiques (PVO) a été accomplie par l'introduction de diverses architectures, comme la bulk-heterojonction (BHJ), aussi le développement de polymères conjugués de faible bande interdite et des petites molécules organiques innovantes qui sont utilisées comme des matériaux électro-donneurs.

Toutefois, de nouveau type de cellules solaires, ont attiré l'attention considérable des chercheurs en raison de leur respect de l'environnement et le faible coût de production. Par conséquent, une étude plus approfondie est nécessaire pour accroître l'efficacité, améliorer la durée de vie et réduire les coûts de production avant de passer à la synthèse à l'échelle industrielle. Jusqu'à présent, les principaux efforts ont porté sur l'amélioration de l'efficacité de conversion photovoltaïque, environ 10,7% [145] et encore 11% [146] d'efficacité ont été réalisés dans les dernières années. Il est généralement considéré qu'une efficacité minimale de conversion de 10% est nécessaire pour la construction photovoltaïque organique intégrée.

Les principales différences entre la physique des cellules solaires organiques par rapport à celles inorganiques sont la faible mobilité (entre 1 à  $10^{-5} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ) des porteurs de charge ainsi que la faible constante diélectrique qui sont les résultats de la forte interaction coulombienne entre électrons et trous après la photo-excitation [147].

Le niveau énergétique de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) et de l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie (LUMO) du donneur et accepteur et la bande interdite (Gap) sont les paramètres les plus importants pour la performance de (PVO), ainsi que de bonnes propriétés filmogènes donne une grande capacité d'absorption, et une mobilité de charge élevée [148].

La performance de la cellule est limitée par la charge produite dans la zone interfaciale entre les couches de donneurs et accepteurs [149]. En outre, des efforts importants ont été consacrés pour développer des méthodes permettant de contrôler la bande interdite ainsi que les positions des niveaux HOMO et LUMO des matériaux conjugués avec l'objectif de produire des matériaux technologiquement utiles à faible énergie de Gap.

L'analyse théorique de la structure électronique des systèmes conjugués peut établir les relations entre la structure moléculaire et les propriétés électroniques [150]. Les valeurs de HOCO (Orbitale cristalline occupée de plus haute énergie)/LUCO (Orbitale cristalline inoccupée de plus basse énergie) et l'énergie de Gap peuvent être estimées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [151-154] avec différents jeux de bases. Par conséquent, les calculs théoriques par la méthode DFT donnent une bonne description des propriétés d'absorption du composé étudié et peuvent être utilisés pour prédire leurs propriétés électroniques.

Jusqu'à présent, les matériaux photo-actifs pour les cellules solaires organiques ont fait l'objet de plusieurs études théoriques [155-162]. Bien que, il est important de comprendre la nature de la relation entre la structure moléculaire et les propriétés électroniques dans le but de fournir des directives pour développer de nouveaux matériaux et de la nécessité de bénéficier de leurs propriétés pour l'adaptation aux cellules photovoltaïques.

Différents composés ayant des structures conjuguées peuvent être utilisés comme électrodonneurs dans des dispositifs (PVO). En particulier, le fullerène et ses dérivés ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs au cours de la dernière décennie en raison de leurs applications potentielles à des dispositifs électroniques et optoélectroniques. Le choix de ce

composé dépend de plusieurs paramètres dont le plus important est l'énergie de Gap du matériau. En plus, les dérivés de Fullerène ( $C_{60}$ ), ont des caractéristiques uniques telles qu'un faible potentiel de réduction, une faible réorganisation et une stabilité préférable et présentent une excellente capacité d'acceptation d'électrons dans les processus de transfert de charges photo-induites [3, 163, 164]. En plus de leurs utilisations dans les dispositifs photovoltaïques [4, 165]. Les matériaux à base de fullerène peuvent être aussi utilisés dans le domaine électronique [5, 166, 167], et les applications médicales [6, 168].

L'utilisation de matériaux à faible bande interdite est une méthode rentable pour une meilleure exploitation du spectre solaire et par conséquent d'augmenter son efficacité [169]. Le contrôle de ce paramètre est une question de recherche d'intérêt actuel. Dans le présent travail, l'investigation de la mécanique quantique a été effectuée pour explorer les propriétés géométriques, électroniques et optiques de ces composés dans le but de mettre en évidence la relation entre la structure moléculaire et les propriétés optoélectroniques.

## II- Méthodologie et détail de calcul :

Dans la présente étude, le calcul par la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été effectué pour toutes les molécules. Dans un premier temps, nous avons effectué des calculs utilisant la base B3LYP / 6-31G (d, p) dans le but d'obtenir les conformations optimisées les plus stables (la stabilité des structures géométriques obtenues a été vérifiée par un calcul de fréquences). On a choisi cette base car, selon Liu et al. [170], les calculs par B3LYP donnent des structures raisonnables. Les calculs ont été réalisés en utilisant le programme GAUSSIAN 09-D [171]. La visualisation des molécules après optimisation de la géométrie a été effectuée par le programme GaussView 05 [172].

Tous les calculs des structures moléculaires optimisées ont été réalisés dans la phase gazeuse utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [173, 174] combinée avec le jeu de base 6-31G (d, p) puis avec la base 6-31G +(d, p).

Pour les conditions aux limites périodiques (PBC), la fonctionnelle d'échange-corrélation Perdew-Burke-Eenzerhof (PBE/PBE) [129, 175] de l'approximation du gradient généralisée

(GGA) a été utilisée. Les énergies HOCO, LUCO et l'énergie de Gap des molécules étudiées ont été calculées et reportées.

Pour la détermination des propriétés optiques, l'énergie d'excitation et de spectres d'absorption UV-Vis des transitions singulier-singulier des molécules étudiées ont été simulées par la méthode TD-DFT avec la fonctionnelle B3LYP combinée avec la base 6-31G (d, p).

Le choix de la TD-DFT est justifié car cette méthode est devenue parmi les approches les plus fiables pour le traitement théorique de processus électroniques d'excitation et par les travaux récents qui démontrent la bonne précision de cette méthode pour une large gamme de systèmes organiques [176-178].

La tension maximale de circuit ouvert ( $V_{oc}$ ) de la cellule solaire organique est liée à la différence entre LUMO de l'électroaccepteur et HOMO de l'électrodonneur. Les valeurs de  $V_{oc}$  peuvent être calculées à partir de la formule suivante [179]:

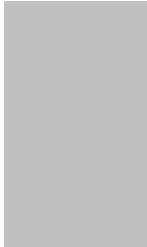
$$V_{oc} = |E_{LUMO}(Accepteur)| - |E_{HOMO}(Donneur)| (Eq. IV - 1)$$

L'efficacité de collection de la lumière (LHE) des composés doit être aussi élevée que possible pour maximiser la réponse photoélectrique. LHE est exprimée par la relation suivante [180].

$$LHE = 1 - 10^{-f} (Eq. IV - 2)$$

Où (f) est l'absorption (force d'oscillateur) des composés associée à  $\lambda_{max}$ . La force de l'oscillateur est directement dérivée des calculs TD-DFT.

## Chapitre IV



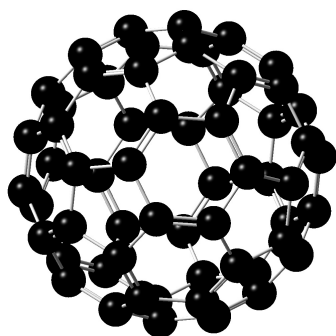
---

### *Partie I : L'électroattracteur*

**Le fullerène C<sub>60</sub> :**

Le fullerène est une molécule composée de carbone pouvant prendre une forme géométrique d'une sphère, d'un ellipsoïde, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. Les fullerènes sont similaires au graphite, composé de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate. Les fullerènes sont la troisième forme connue du carbone. C'est un composé solide, noir d'une formule brute C<sub>60</sub> avec une masse molaire de 720,64 g/mole et un point de fusion de 280 °C. Du fait de sa forte affinité électronique, le C<sub>60</sub> s'est imposé dans les cellules solaires organiques comme molécule acceptrice de type (N). De plus, sa structure sphérique lui confère une conductivité isotrope.

La forme la plus abondante contient 60 atomes de carbone (Figure IV-2). Les premiers à avoir réussi la synthèse de fullerène sont Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley [181] ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996.



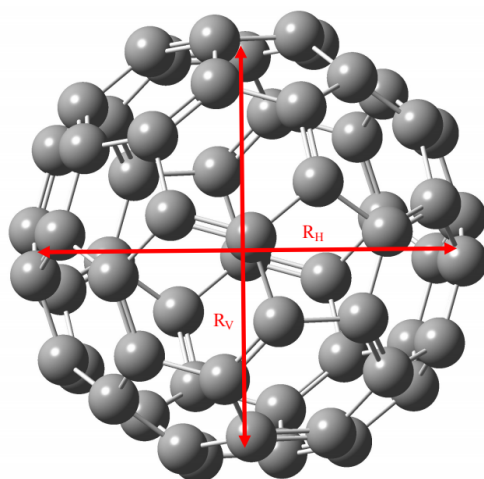
**Figure IV-1 :** Structures de molécule de fullerène C<sub>60</sub>.



## I. Propriétés structurales :

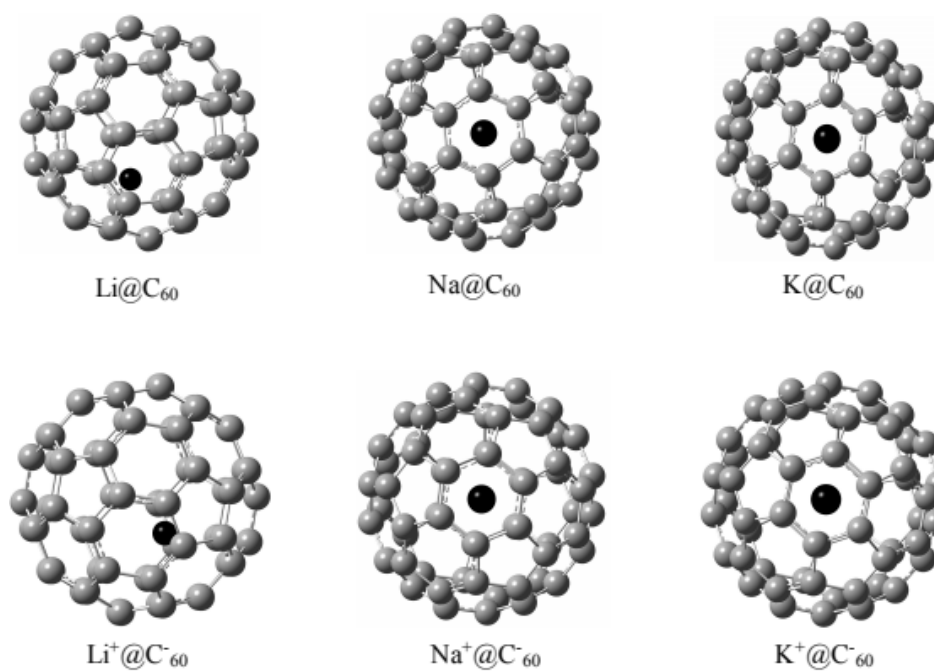
### I-1. Diamètres horizontaux et verticaux de la cage de $C_{60}$ :

Les endofullerènes ont été initialement décrites en insérant le métal alcalin au centre du fullerène en utilisant le logiciel Gauss-View [172]. Toutes les structures ont été initialement optimisées dans le vide et dans les conditions non périodiques (non PBC) en utilisant la fonction B3LYP avec la base 6-31+G(d, p). Les structures obtenues ont été à nouveau optimisées dans les conditions périodiques aux limites (PBC) en utilisant la fonctionnelle PBEPBE [129, 131] avec l'ensemble de base 6-31G(d, p) dans un premier temps puis avec la base 6-31+G(d, p). Tous les calculs ont été effectués dans un formalisme de spin sans restriction.

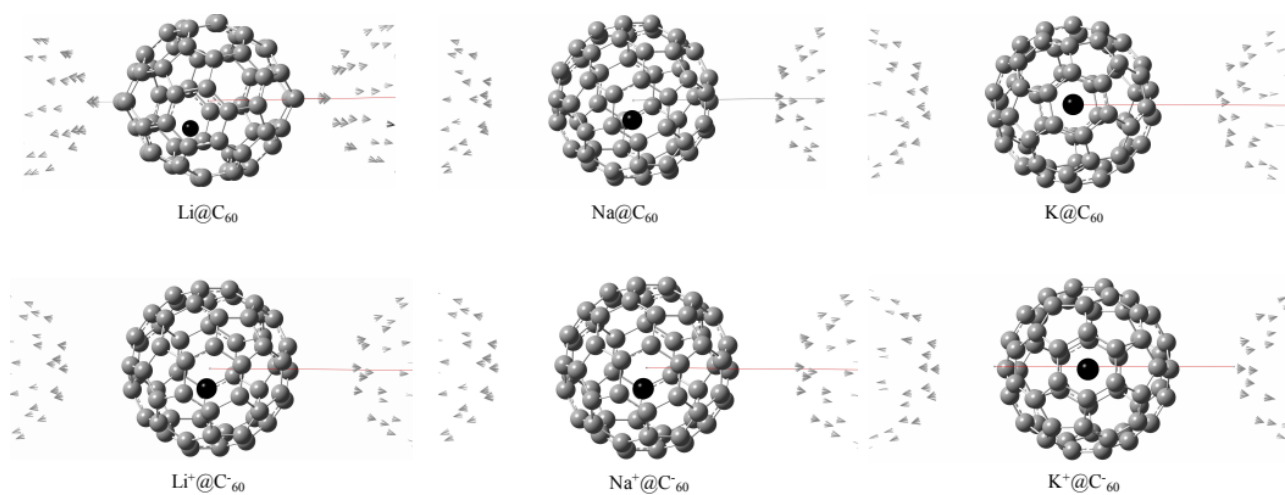


**Figure IV-2** : Diamètre horizontal et vertical de fullerène  $C_{60}$ .

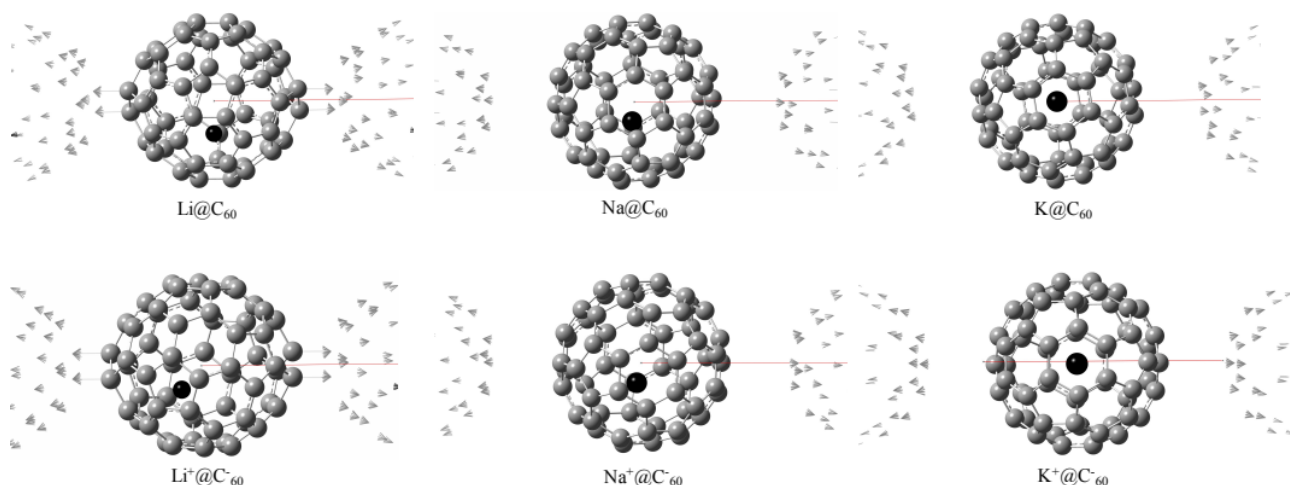
Les diamètres horizontaux ( $R_H$ ) et verticaux ( $R_V$ ) illustrés sur la figure IV-2 de toutes les structures optimisées sont calculés et reportés dans le tableau IV-1. Les structures optimisées de tous les composés étudiés dans le système non-PBC sont présentées dans la figure IV-3 et celles optimisées dans le système PBC utilisant UPBEPBE/6-31G (d, p) et UPBEPBE/6-31+G (d, p) sont représentés respectivement sur la figure IV-4 et la figure IV-5.



**Figure IV-3 :** Structures des molécules étudiées optimisées par B3LYP/6-31+G(d,p).



**Figure IV-4 :** Structures des molécules étudiées optimisées par UPBEPBE/6-31G(d,p).



**Figure IV-5 :** Structures des molécules étudiées optimisées par UPBEPBE/6-31+G(d,p).

L'examen des structures optimisées confirme que la forme géométrique des endofullerènes n'est pas parfaitement sphérique, analogue à ce qui a été observé par Goel et al [182] pour le fullerène ( $C_{60}$ ).

**Tableau IV-1 :** Diamètres horizontaux et verticaux des molécules étudiées.

$M@C_{60}$	$R_H/R_V (\text{\AA})$		
	PBCs-a	PBCs-b	Non-PBCs
$Li@C_{60}$	7.13/7.11	7.07/7.18	7.10/7.12
$Li^+@C_{60}^-$	7.18/7.07	7.07/7.18	7.11/7.10
$Na@C_{60}$	7.15/7.13	7.15/7.14	7.10/7.13
$Na^+@C_{60}^-$	7.15/7.13	7.15/7.13	7.11/7.11
$K@C_{60}$	7.15/7.14	7.16/7.15	7.11/7.14
$K^+@C_{60}^-$	7.12/7.12	7.16/7.15	7.10/7.11
$C_{60}$	7.14/7.08	7.17/7.15	7.10/7.10

PBCs-a : Conditions périodiques aux limites, base UPBEPBE/6-31G(d,p).

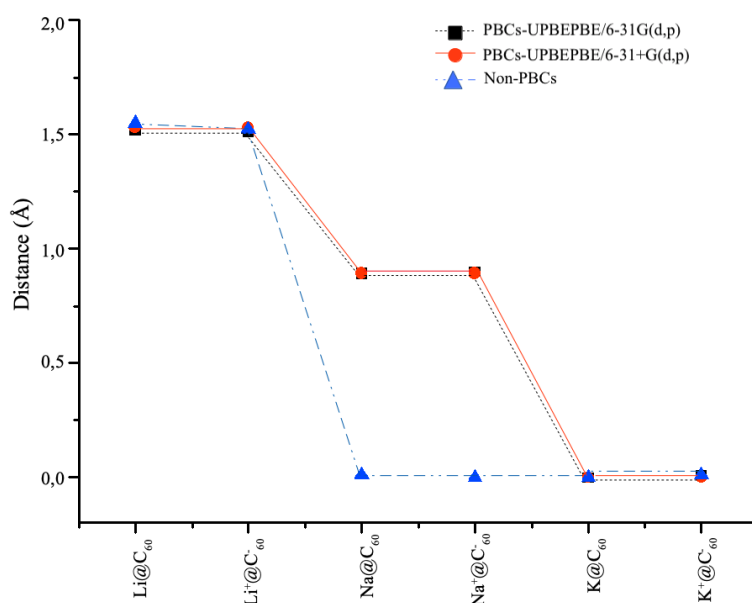
PBCs-b : Conditions périodiques aux limites, base UPBEPBE/6-31+G(d,p).

Non-PBCs : Conditions non périodiques.

D'après nos calculs (Tableau IV-1), les diamètres verticaux et horizontaux déduits des endofullerènes ( $M@C_{60}$ ) sont compris entre 7,10Å et 7,11Å et 7,10Å et 7,14Å respectivement pour le système non périodique. Par conséquent, il y a une légère différence par rapport au fullerène ( $C_{60}$ ) avec un diamètre de 7,10Å. En utilisant la microscopie électronique de transmission à haute résolution (HRTEM), Goel et al ont mesuré des diamètres de fullerène ( $C_{60}$ ) entre 6,5Å et 7,0Å pour ( $R_V$ ), et entre 6,5Å et 7,5Å pour ( $R_H$ ) [182]. Ils ont constaté que le diamètre moyen ( $C_{60}$ ) se situe entre 6,8Å et 7,0Å. Notre étude montre que dans les conditions périodiques aux limites, les paramètres ( $R_V$ ) et ( $R_H$ ) sont relativement augmentés par rapport à ceux calculés dans les conditions non périodiques.

## I-2. Position du métal à l'intérieur de la cage ( $C_{60}$ ) :

La stabilité de l'endofullerène dépend de plusieurs paramètres structuraux, où la nature et la position de l'atome (ion, molécule) invité jouent un rôle important sur l'état d'équilibre du ( $M@C_{60}$ ) ainsi que sur l'énergie d'interaction métal-fullerène. La distance (d) entre le centre du fullerène et la position du métal est indiquée dans le tableau IV-2 pour les deux états neutres et chargés. La représentation graphique est présentée dans la figure IV-6.



**Figure IV-6 :** Déplacement du métal alcalin par rapport au centre de la molécule  $C_{60}$ .

La figure IV-6 résume les déplacements du métal alcalin (M) par rapport au centre de ( $C_{60}$ ) calculés dans des conditions périodiques aux limites utilisant l'ensemble UPBEPBE/6-31G (d, p) et UPBEPBE/6-31+G (d, p) et dans les conditions non-périodiques en utilisant la base B3LYP/6-31+G(d, p).

**Tableau IV-2 :** Distances entre le centre du métal alcalin et le centre de la molécule  $C_{60}$ .

M@ $C_{60}$	d(Å)		
	PBCs-a	PBCs-b	Non-PBCs
Li@ $C_{60}$	1.52	1.53	1.55
Li <sup>+</sup> @ $C_{60}$	1.51	1.53	1.52
Na@ $C_{60}$	0.89	0.89	0.01
Na <sup>+</sup> @ $C_{60}$	0.90	0.89	0.00
K@ $C_{60}$	0.00	0.00	0.00
K <sup>+</sup> @ $C_{60}$	0.01	0.00	0.01

PBCs-a : Conditions périodiques aux limites, base UPBEPBE/6-31G(d,p).

PBCs-b : Conditions périodiques aux limites, base UPBEPBE/6-31+G(d,p).

Non-PBCs : Conditions non périodiques.

Selon le tableau IV-2, l'optimisation de l'endofullerène dans le système non périodique montre que le potassium et le sodium dans leurs états atomiques et ioniques sont situés au centre de la cage ( $C_{60}$ ). Cependant Li et Li<sup>+</sup> sont déplacés respectivement de 1,55Å et 1,52Å par rapport au centre de ( $C_{60}$ ), comme le montre clairement la figure IV-3. Stefanou et al [183] ont étudié le (Li @  $C_{60}$ ) pour différents isomères par la DFT sans restriction, et ont constaté que l'atome de Li est situé à 1,58 Å du centre de la cage pour le conformère le plus stable.

Dans les conditions périodiques aux limites (Figure IV-4 et Figure IV-5), seuls K et K<sup>+</sup> ont conservé leur position au centre du fullerène, en accord avec les résultats présentés à partir de calculs précédents dans la littérature [184]. Pour le sodium, nos calculs conduisent à un déplacement d'environ 0,89Å du centre de  $C_{60}$ . Cioslowski et Fleishmann ont obtenus la valeur de 0,66Å pour (Na<sup>+</sup>@ $C_{60}$ ) pour une structure basse énergie à partir d'un calcul par la HF/6-31G [185]. Une autre étude récente donne une valeur de 0,83Å en utilisant la B3LYP/6-

31G(d) [17]. Pour le même complexe, Ruiz et al ont trouvé une valeur de 0,87Å en utilisant le modèle semi-empirique de Pariser–Parr–Pople[186]. Le déplacement le plus important a été observé pour (Li@C<sub>60</sub>) optimisé par UPBEPBE/6-31+G(d, p). La position d'équilibre de Li à l'intérieur du (C<sub>60</sub>) dans ce cas a été calculée à une distance de 1,53Å du centre de la cage. Les endofullerènes (M@C<sub>60</sub>) sont stabilisés par l'interaction Coulombienne, qui est dans le cas des endofullerènes dépendante de la charge et de la distance entre l'atome (ion) encapsulé et la cage (C<sub>60</sub>). Par conséquent, le métal dans la cage (C<sub>60</sub>) à la position optimale correspond à une énergie potentielle minimale. Selon le tableau IV-2, on peut noter que la distance entre le métal et le centre de (C<sub>60</sub>) a diminué dans l'ordre suivant : d(Li, Li<sup>+</sup>) > d(Na, Na<sup>+</sup>) > d(K, K<sup>+</sup>). Selon cet ordre, on peut déduire l'existence d'une relation inverse entre la distance (d) et la polarisabilité de l'atome invité. Cette dernière augmente en descendant d'une colonne du tableau périodique. Certains auteurs considèrent que l'excentricité de la position d'équilibre pour les atomes Li et Na peut être le résultat de la force induite sur l'atome invité par la cavité polarisée [187].

## II. Propriétés électroniques :

### II-1. Énergie d'interaction métal-(C<sub>60</sub>) :

Les fullerènes interagissent avec leurs atomes hôtes encapsulés via des forces non covalentes, dispersives et électrostatiques [188]. Les énergies d'interaction ( $E_{\text{int}}$ ) entre le fullerène et le métal sont répertoriées dans le tableau IV-3. Les représentations graphiques correspondantes sont données par la figure IV-7.

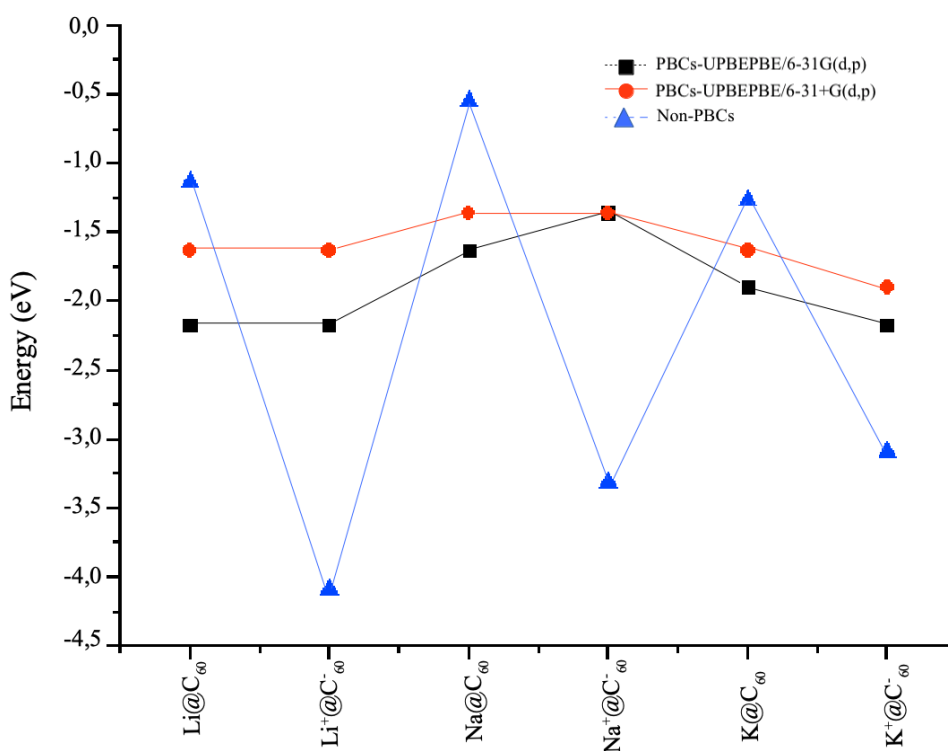
Pour le système non-PBC, l'énergie d'interaction a été calculée en utilisant l'approche supramoléculaire avec la correction contrepoids lié à l'erreur de superposition de base (BSSE) [189]. Nous avons abordé cette approche car du fait que le dimère est décrit par une base formée par la superposition des bases des deux monomères. La base du complexe est donc plus grande ce qui conduit inévitablement à une énergie totale plus grande et par conséquent à un abaissement de l'énergie d'interaction calculée.

L'énergie d'interaction ( $E_{\text{int}}$ ) entre le métal et le C<sub>60</sub> a été calculée selon la relation suivante :

$$E_{\text{int}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}}^{\text{B}} - E_{\text{B}}^{\text{A}} \text{ (Eq. IV - 3)}$$

Où la quantité ( $E_A^B$ ) signifie que l'énergie de la molécule(A) est calculée avec une base totale incluant celle de la molécule(B). ( $E_{AB}$ ) est l'énergie de la molécule AB (A liée avec la molécule B), ( $E_A$ ) et ( $E_B$ ) représentent respectivement les énergies de chacun des fragments séparés.

Malheureusement, la correction du contreponds n'est pas intégrée dans le programme Gaussian-09 pour le système (PBC). Pour cette raison, la correction a été effectuée manuellement pour le calcul de  $E_A^B$  et  $E_B^A$  en utilisant des atomes fantômes (Bq) [190], avec leurs fonctions de base normales et ses points de grille d'intégration numérique mais sans charge nucléaire ni électrons.



**Figure IV-7 :** Énergies d'interaction entre le métal alcalin et la molécule C<sub>60</sub>.

Nos résultats indiquent que tous les complexes sont stables par rapport aux atomes libres (C<sub>60</sub>) et isolés, avec une énergie d'interaction négative. La figure IV-7 montre une différence dans les énergies d'interaction entre les calculs PBC et non PBC. Cette différence est probablement

due à la présence d'interactions intramoléculaires présentes dans le système PBC, ce qui n'est pas le cas pour le système non-PBC.

**Tableau IV-3 :** Valeurs des énergies d'interaction entre le métal alcalin et la molécule C<sub>60</sub>.

M@C <sub>60</sub>	E <sub>int</sub> (eV)		
	PBCs-a	PBCs-b	Non-PBCs
Li@C <sub>60</sub>	-2.17	-1.63	-1.13
Li <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	-2.17	-1.63	-4.09
Na@C <sub>60</sub>	-1.63	-1.36	-0.54
Na <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	-1.36	-1.36	-3.31
K@C <sub>60</sub>	-1.90	-1.63	-1.26
K <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	-2.17	-1.90	-3.09

PBCs-a : Conditions périodiques aux limites, base UPBEPBE/6-31G(d,p).

PBCs-b : Conditions périodiques aux limites, base UPBEPBE/6-31+G(d,p).

Non-PBCs : Conditions non périodiques.

Les énergies d'interaction calculées dans les conditions périodiques aux limites en utilisant la base 6-31G(d, p) (tableau IV-3) sont en bon accord avec celles obtenues dans la littérature [21, 191]. Cependant, dans les conditions non-PBC, les énergies d'interaction calculées pour (M<sup>+</sup>@C<sub>60</sub><sup>-</sup>) présentent tous des valeurs plus négatives que (M@C<sub>60</sub>). Cela signifie que l'encapsulation du métal à l'état chargé est énergétiquement plus favorable que celle à l'état atomique.

## IV-2. Charge du métal :

Plusieurs travaux [19, 192, 193] ont prouvé que la charge de K et Na encapsulé dans le fullerène est proche de +1 tandis que celle de Li est plus faible.

L'analyse de la population de Mulliken (Tableau IV-4) montre que les résultats les plus performants sont ceux obtenus par la base de 6-31+g(d, p) dans les conditions PBC, ce qui donne une valeur de +1,04 pour Na, +1,02 pour K et +0,50 pour Li.



**Tableau IV-4 :** Charges partielles du métal encapsulé dans la molécule C<sub>60</sub>.

M@C <sub>60</sub>	q <sub>M</sub> (C)		
	PBCs-a	PBCs-b	Non-PBCs
Li@C <sub>60</sub>	+0.45	+0.32	+0.50
Li <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	+1.00	+1.00	+1.00
Na@C <sub>60</sub>	+0.68	+1.04	+0.54
Na <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	+1.00	+1.00	+1.00
K@C <sub>60</sub>	+0.83	+1.02	+0.61
K <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	+1.00	+1.00	+1.00

PBCs-a : Conditions périodiques aux limites, base UPBEPBE/6-31G(d,p).

PBCs-b : Conditions périodiques aux limites, base UPBEPBE/6-31+G(d,p).

Non-PBCs : Conditions non périodiques.

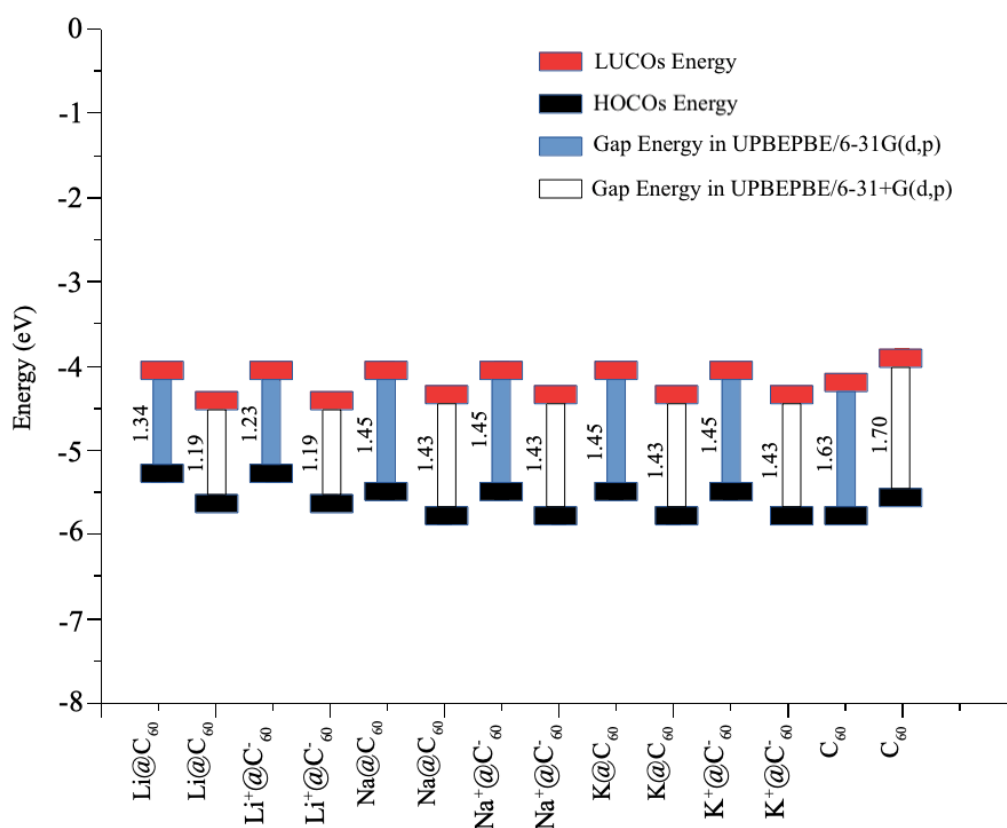
Ces résultats suggèrent que la liaison M-C<sub>60</sub> est purement ionique dans le cas de K et Na encapsulés dans lesquels ces atomes transfèrent leurs électrons de valence complètement vers la cage (C<sub>60</sub>), alors qu'elle est partiellement ionique dans le cas de Li. En général, les métallobfullerènes subissent un transfert d'électrons de l'atome métallique interne à la cage de fullerène. Par conséquent, ils ont une tendance vers un état électronique de la forme ionique (M<sup>n+</sup> @ C<sub>60</sub><sup>n-</sup>) [194, 195].

### II-3. Énergies HOCO, LUCO et Gap :

Il est très important d'analyser les orbitales cristallines occupées de plus haute énergie (HOCO) et les orbitales cristallines inoccupées de plus basse énergie (LUCO) pour ces composés, car ces derniers fournissent une indication qualitative rationnelle des propriétés d'excitation et de la capacité de transport des électrons et trous [13].

D'autre part, les niveaux d'énergie HOCO et LUCO des composés donneurs et accepteurs sont des facteurs très importants pour déterminer si le transfert de charge effective entre le donneur et l'accepteur aura lieu. De plus, l'énergie de Gap définie comme la différence d'énergie entre les niveaux HOCO et LUCO, est un paramètre important qui détermine la conductivité électrique d'un matériau.

Les HOCO, LUCO et l'énergie Gap des composés étudiés sont résumés dans le tableau IV-5 et leurs représentations graphiques correspondantes sont données dans la figure IV-8.



**Figure IV-8 :** HOCOs, LUCOs et énergie de Gap des molécules étudiées.

La figure IV-8 montre que ces paramètres sont similaires pour (Na@C<sub>60</sub>) et (K@C<sub>60</sub>) dans les états neutre et ionique calculés dans chaque ensemble de base. Les résultats du tableau IV-5 montrent que les niveaux d'énergies des HOCO et des LUCO pour le (C<sub>60</sub>) ont été bien reproduites pour le système PBC utilisant UPBEPBE/6-31G(d, p). Leurs valeurs correspondantes sont respectivement 5,80eV et 4,17eV. Ces résultats sont proches des valeurs expérimentales de (C<sub>60</sub>), qui sont respectivement de 6,1eV et 4,3eV [196]. En comparant les énergies HOCO et LUCO des composés étudiés avec celles de (C<sub>60</sub>), nous avons remarqué que les énergies LUCO ont été augmentées pour les deux systèmes PBC et non-PBC. Cependant, les énergies HOCO calculées dans l'UPBEPB/6-31G(d, p) ont été augmentées, contrairement à celles calculées par UPBEPBE/6-31+G (d, p), où les énergies HOCO ont été diminuées.

**Tableau IV-5 :** Valeurs des HOCOs, LUCOs et Gap des molécules étudiées.

M@C <sub>60</sub>	HOCOs (eV)		LUCOs (eV)		Gap (eV)	
	PBCs-a	PBCs-b	PBCs-a	PBCs-b	PBCs-a	PBCs-b
Li@C <sub>60</sub>	-5.31	-5.61	-4.06	-4.42	1.34	1.19
Li <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	-5.31	-5.61	-4.08	-4.42	1.23	1.19
Na@C <sub>60</sub>	-5.49	-5.79	-4.04	-4.36	1.45	1.43
Na <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	-5.49	-5.79	-4.04	-4.36	1.45	1.43
K@C <sub>60</sub>	-5.50	-5.79	-4.05	-4.36	1.45	1.43
K <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	-5.50	-5.78	-4.05	-4.36	1.45	1.43
C <sub>60</sub>	-5.80	-5.57	-4.17	-3.87	1.63	1.70

PBCs-a : Conditions périodiques aux limites, base UPBEPBE/6-31G(d,p).

PBCs-b : Conditions périodiques aux limites, base UPBEPBE/6-31+G(d,p).

L'énergie de Gap calculée pour le C<sub>60</sub> a été bien estimée par les bases UPBEPBE/6-31G(d, p) et UPBEPBE/6-31+G (d, p) et qui donne respectivement les valeurs de 1,63eV et 1,70eV, conformément à la valeurs expérimentales mesurées entre 1,60eV et 1,85eV [197]. Pour le système non-PBC, de nombreux auteurs ont trouvé des valeurs d'énergie de Gap plus élevées (entre 2,72eV et 2,90eV) en utilisant la fonction B3LYP [19, 198] tandis qu'en utilisant la fonction PBE, Beu et al ont obtenu une énergie plus faible de 1,66eV pour le (C<sub>60</sub>) [23].

Nous avons également noté que l'encapsulation d'atomes alcalins dans le fullerène (C<sub>60</sub>) réduit l'énergie de Gap, la valeur la plus importante est obtenue pour le composé (Li@ C<sub>60</sub>). La différence dans les valeurs de l'énergie de Gap calculée dans le système PBC et celles obtenues par des différents travaux théoriques) [19, 23, 198] effectués dans un système non périodique, peut être expliquée par les interactions intramoléculaires prises en compte par notre approche.

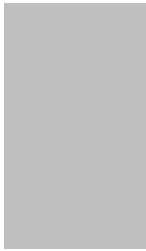
## Conclusions :

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des métaux alcalins encapsulés (Li, Na ou K) dans le fullerène ( $C_{60}$ ) en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dans des conditions aux limites périodiques. L'analyse structurale montre que la forme de la cage de fullerène n'est pas parfaitement sphérique. Cependant, l'optimisation structurale de ces composés donne des formes stables dont la stabilité a été vérifiée par une analyse vibrationnelle (absence des fréquences imaginaires). Quel que soit le modèle utilisé, nous avons constaté que seuls K et  $K^+$  conservaient leur position au centre du fullerène. Le sodium et le lithium sont déplacés respectivement d'environ 0,89Å et 1,53Å par rapport au centre de la cage. L'analyse de la population de Mulliken indique que les résultats les plus performants sont ceux obtenus par une base de 6-31+G (d, p) définie dans des conditions PBC avec une valeur de +1,04 pour Na, +1,02 pour K et +0,50 pour Li, en parfait accord avec les études précédentes publiées. Nous avons également démontré que l'encapsulation de Li, Na ou K dans le fullerène réduit l'énergie de Gap par rapport à celle de ( $C_{60}$ ). La différence la plus importante est notée pour le composé ( $Li@C_{60}$ ) calculé dans UPBEPBE/6-31+G(d, p) ensemble de base. De plus, nos énergies de Gap calculées pour ( $C_{60}$ ) (1,63eV et 1,70eV) sont cohérentes avec le résultat expérimental de 1,67eV en comparaison avec d'autres travaux théoriques.

En conclusion, l'application de l'approche PBC dans les calculs DFT pour l'analyse structurale des ions alcalins et des atomes encapsulés dans du fullerène ( $C_{60}$ ) conduit à des résultats en bon accord avec la théorie pour: la position des atomes métalliques, le diamètre de la cage, l'énergie d'interaction et la charge métallique. En outre, l'énergie Gap calculée à l'aide des PBC correspond à celle expérimentale pour ( $C_{60}$ ) et fournit de nouvelles valeurs Gap pour le composé ( $M@C_{60}$ ) ( $M = Li, Na \text{ ou } K$ ) qui peuvent être utilisées par la communauté scientifique pour dériver d'autres propriétés électroniques. Cette approche pourrait également être utile pour prédire les propriétés structurales et électroniques d'autres composés à base de fullerènes et pour concevoir de nouveaux matériaux pour des applications photovoltaïques organiques. De plus, l'utilisation de conditions aux limites périodiques dans la méthode DFT

conduit à un modèle plus réaliste du système étudié résultant ainsi en des paramètres physiques plus significatifs.

## Chapitre IV



---

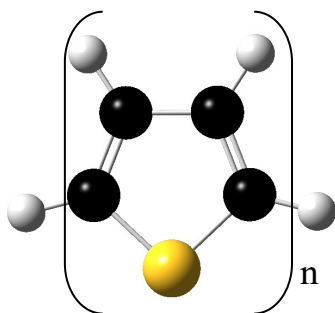
### *Partie II : L'électrodonneur*

## Le Polythiophène :

Le thiophène est un composé organique hétérocyclique aromatique de la classe des métalloles de la formule chimique  $C_4H_4S$  (Figure IV-9) avec une masse molaire égale approximativement 84,14 g/mol. C'est un liquide limpide incolore d'une densité de 1,05 g/cm<sup>3</sup>, d'un point d'ébullition de 84°C et d'une température de fusion de -30 °C. Le thiophène est souvent trouvé naturellement dans le pétrole à des concentrations de quelques pourcents. Par la réaction de polymérisation, le thiophène peut produire plusieurs composés tels que le mono-thiophène, le bi- thiophène...le Polythiophène.

Les polymères à base de thiophène sont parmi les polymères les plus étudiés et les plus utilisés comme matériaux  $\pi$ -conjugués donneurs de type (P). La synthèse chimique du Polythiophène a été reportée pour la première fois au début des années 80 par les groupes de Yamamoto [199] et Lin [200].

Les polymères conjugués [201] se caractérisent par l'alternance de simples ( $\sigma$ ) et doubles ( $\pi$ ) liaisons chimiques le long de la chaîne polymérique permettant la délocalisation d'électrons. Cette dernière est à l'origine du transfert de charges dans la molécule, conférant au polymère le caractère conducteur [202, 203]. Les unités constitutives sont le plus souvent des cycles ou hétérocycles aromatiques.

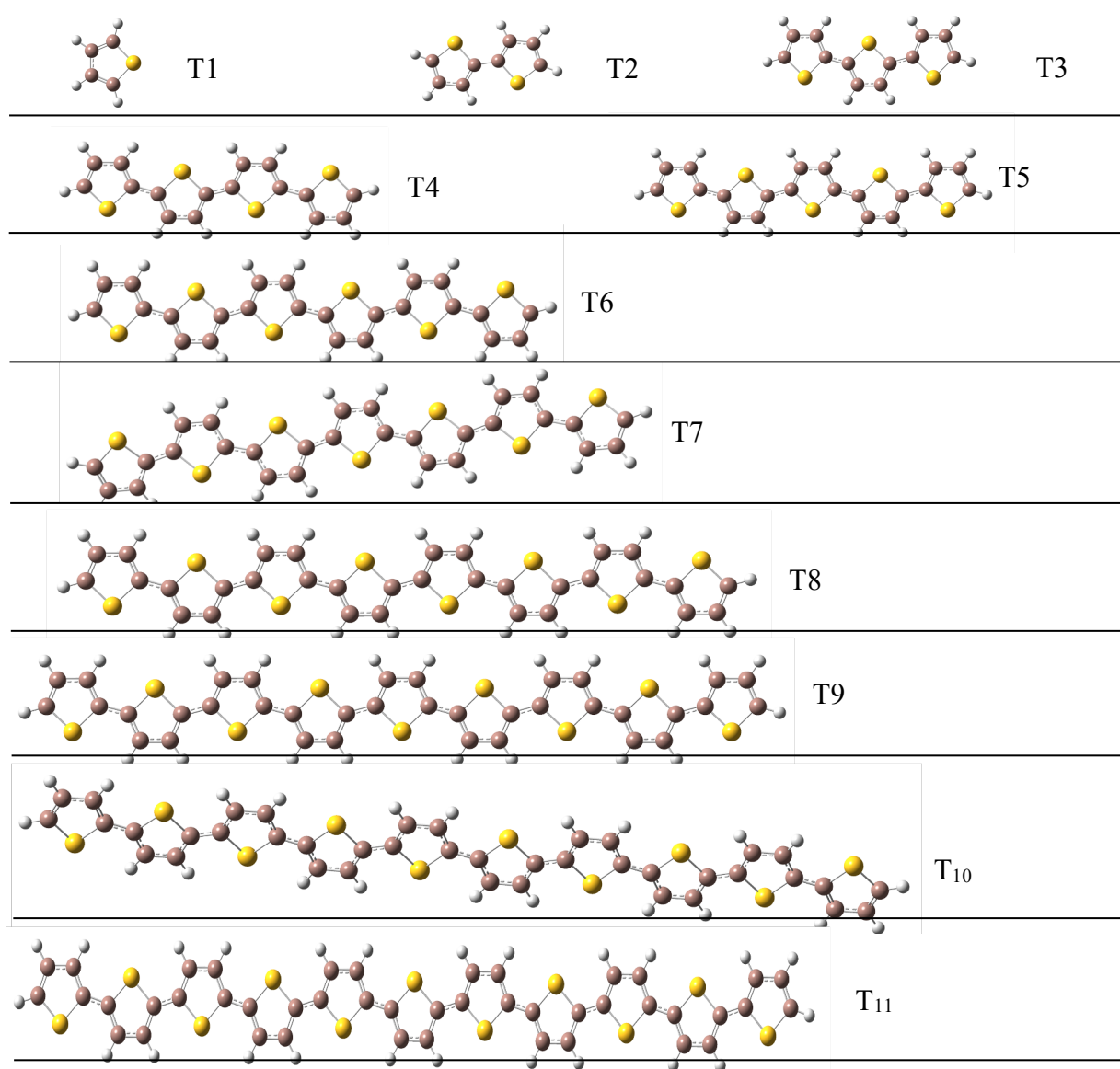


**Figure IV-9 :** Structures de molécule de thiophène (polythiophène) ( $n=1-11$ ).

**I - Propriétés électroniques :****I-1. Niveaux énergétiques HOCO et LUCO :**

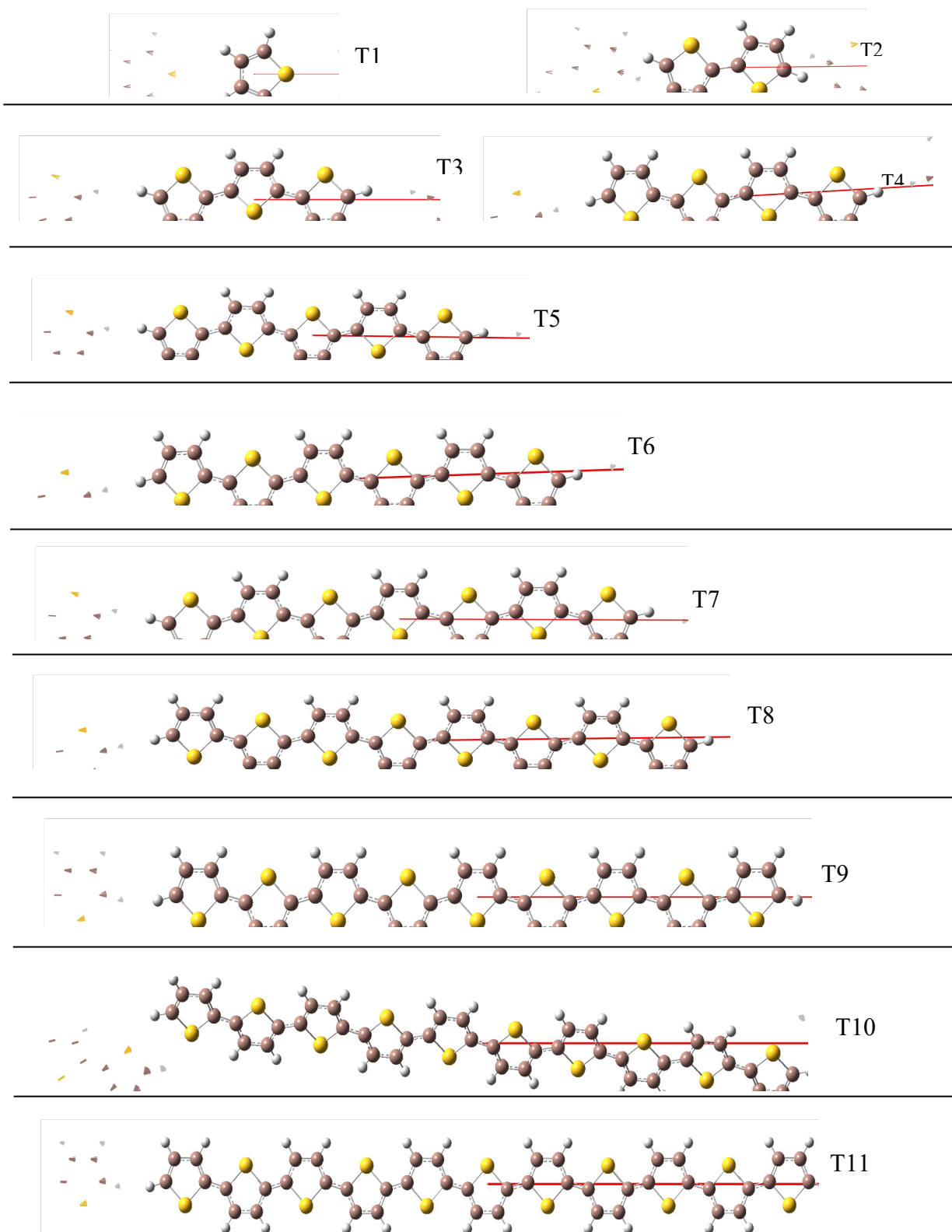
Il est très important d'analyser les orbitales cristallines occupées de plus haute énergie (HOCOs) et les orbitales cristallines inoccupées de plus basse énergie (LUCOs) pour ces composés, car ces derniers fournissent une indication qualitative rationnelle des propriétés d'excitation et de la capacité de transport des électrons et trous.

D'autre part, les niveaux d'énergie HOCO et LUCO des composés donneurs et accepteurs sont des facteurs très importants pour déterminer si le transfert de charge effective entre le donneur et l'accepteur aura lieu.



**Figure IV-10 :** Structures des molécules étudiées optimisées avec B3LYP/6-31G(d,p).





**Figure IV-11 :** Structures des molécules étudiées optimisées avec PBE/PBE/6-31G(d,p) dans les conditions périodiques aux limites.

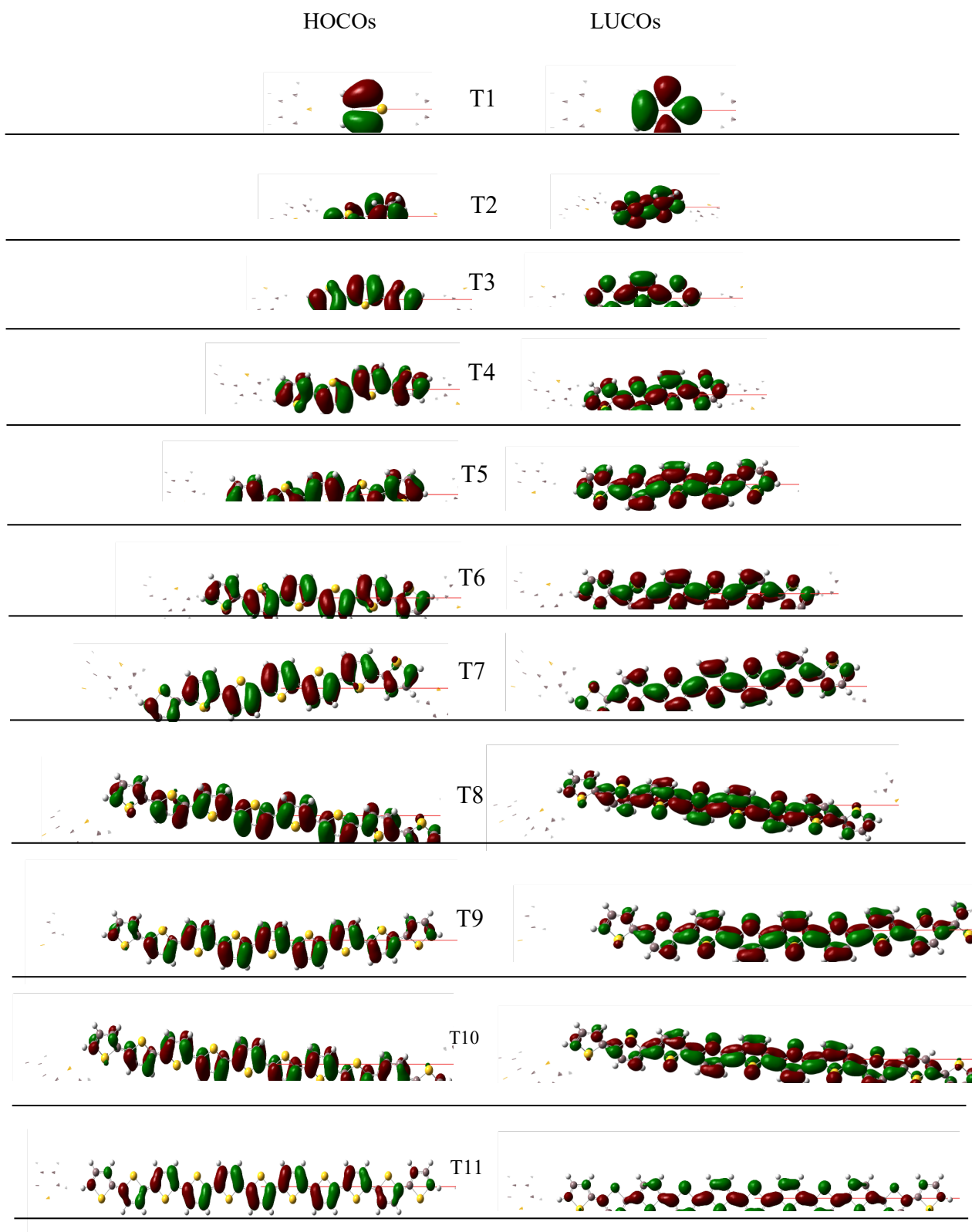
Les surfaces d'isodensités des orbitales frontières HOCOs et LUCOs des composés étudiés sont présentées dans la figure IV-12 et leurs valeurs correspondantes sont données dans le tableau IV-6.

La figure IV-12 montre que les orbitales HOCOs et LUCOs de toutes les molécules sont réparties sur l'ensemble des squelettes p-conjugués avec un caractère similaire, les orbitales HOCOs présentent un caractère anti-liant entre deux fragments adjacents et un caractère liant au sein de chaque unité. Par contre les orbitales LUCOs présentent un caractère liant entre les deux fragments adjacents. Il est à noter que les hétéroatomes ne présentent pas de lobes HOCO, cette observation a été déterminé par Brédas et al [204]. La même figure montre que les liaisons doubles C=C cycliques présentent des lobes HOCOs, par contre les orbitales LUCO sont localisées principalement dans les liaisons simples C-C inter-cycliques. Les mêmes résultats ont été obtenus par Geoffrey Hutchison et al [205].

**Tableau IV-6 :** Énergies HOCOs, LUCOs calculées avec PBEPBE/6-31G(d,p) dans les conditions périodiques aux limites.

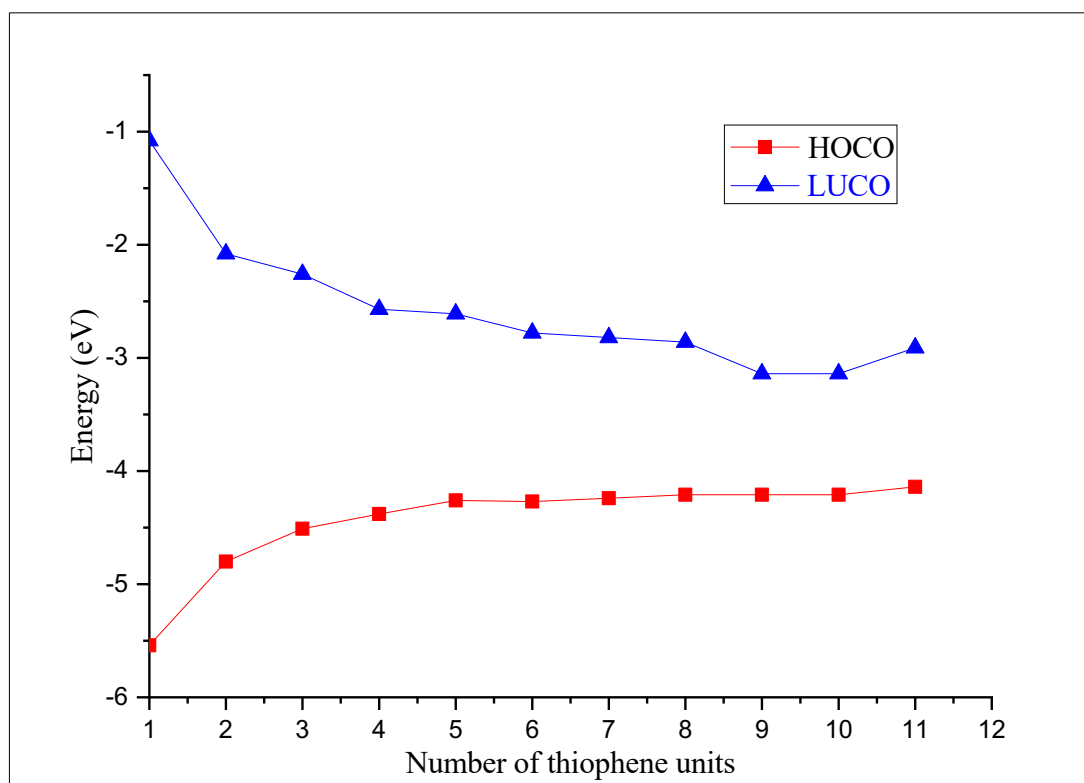
Molécule	HOCOs (eV)	LUCOs (eV)
T <sub>1</sub>	-5,54	-1,08
T <sub>2</sub>	-4,80	-2,08
T <sub>3</sub>	-4,51	-2,26
T <sub>4</sub>	-4,38	-2,57
T <sub>5</sub>	-4,26	-2,61
T <sub>6</sub>	-4,27	-2,78
T <sub>7</sub>	-4,24	-2,82
T <sub>8</sub>	-4,21	-2,86
T <sub>9</sub>	-4,21	-3,14
T <sub>10</sub>	-4,21	-3,14
T <sub>11</sub>	-4,14	-2,91

Le tableau IV-6 montre que les énergies calculées des orbitales HOCOs sont comprises entre -5,54eV et -4,14eV. Cependant, les énergies calculées des orbitales LUCOs sont comprises entre -2,91eV à -1,08eV.



**Figure IV-12.** Surfaces d'isodensités des orbitales frontières HOCOs et LUCOs de molécules étudiées optimisées dans les conditions périodiques aux limites.

D'après la figure IV-13, l'énergie des orbitales HOCOs augmente fortement pour les molécules de  $n = 1$  à  $n = 4$  unités et augmente légèrement pour les molécules à  $n > 4$  unités et vice versa, l'énergie des orbitales LUCOs diminue fortement dans l'intervalle de  $n = 1$  à  $n = 4$  unités et diminue légèrement pour un nombre d'unité  $n > 4$ .



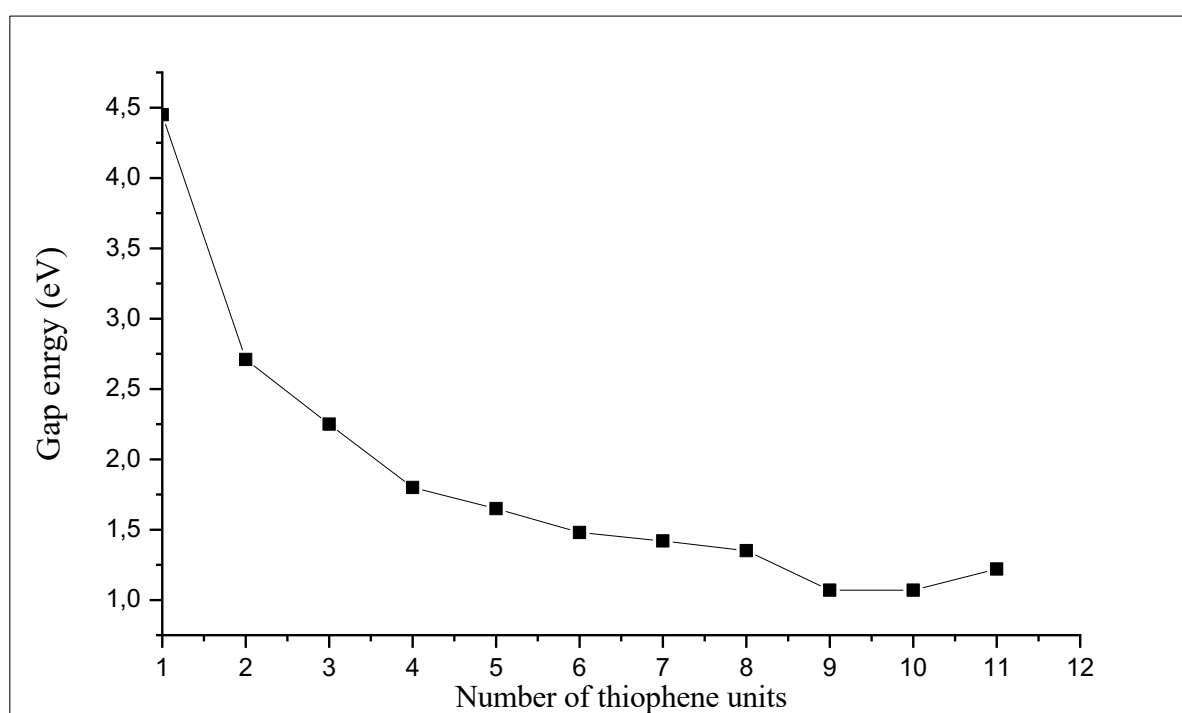
**Figure IV-13 :** Énergies HOCOs et LUCOs tracées en fonction de nombre d'unité de thiophène calculées avec PBEPBE/631G (d, P) dans les conditions périodiques aux limites.

## I-2. Énergie de Gap :

Dans la science des matériaux, la structure de bande est devenue un paramètre très important puisque l'énergie de Gap est l'un des facteurs les plus importants pour le contrôle des propriétés physiques des cellules solaires. Dans les polymères conjugués, l'énergie de Gap est gouvernée par leurs structures chimiques. Leur valeur peut être définie par la différence entre la plus basse énergie de la bande de conduction et la plus haute énergie dans la bande de valence.

Les énergies de Gap des molécules sont présentées dans la figure IV-14 et leurs valeurs correspondantes sont données dans le tableau IV-7.

La figure IV-14 montre que l'énergie de Gap calculée des molécules étudiées diminue progressivement avec le nombre d'unité passant de  $n = 1$  à  $n = 10$ . Jenkins et al. ont également souligné que l'écart d'énergie est diminué lorsque la chaîne est allongée [206].



**Figure IV-14 :** Énergies de Gap tracées en fonction de nombre d'unité de thiophène calculées avec PBEPBE/631G (d, P) dans les conditions périodiques aux limites.

Lorsque le squelette d'un polymère conjugué est tordu, le chevauchement des orbitales ( $\pi$ ) diminue, ce qui entraîne une diminution de la longueur effective de la conjugaison qui est le cas des molécules  $n = 7$  à  $n = 11$ . Par ailleurs, les interactions inter-chaînes ont aussi un effet important sur les propriétés électroniques des polymères conjugués. En outre, de fortes interactions des empilements ( $\pi$ - $\pi$ ) conduisent à des changements significatifs de la bande interdite. La taille et la direction de ces changements dépendent fortement de l'orientation relative des chaînes voisines [207, 208].

**Tableau IV-7 :** Énergies de Gap calculées avec PBEPBE/6-31G(d,p) dans les conditions périodiques aux limites.

Molécule	Gap (eV)
T <sub>1</sub>	4,45
T <sub>2</sub>	2,71
T <sub>3</sub>	2,25
T <sub>4</sub>	1,80
T <sub>5</sub>	1,65
T <sub>6</sub>	1,48
T <sub>7</sub>	1,42
T <sub>8</sub>	1,35
T <sub>9</sub>	1,07
T <sub>10</sub>	1,07
T <sub>11</sub>	1,22

Le calcul théorique de l'énergie de gap des molécules étudiées (Tableau IV-7) donne des valeurs comprises entre 1,07 eV et 2,71eV pour un nombre d'unité  $n > 1$ . L'étude expérimentale de Chung et al a donné des valeurs entre 2.0eV et 2.2eV [209]. Il est important de noter que les polymères de faible énergie de Gap sont les plus répondus aux applications dans les cellules solaires [141], car le polymère peut absorber plus d'énergie solaire.

Pour une cellule solaire plus performante, la partie la plus importante du spectre du rayonnement solaire devrait être couvert et efficacement absorbé par les matériaux utilisés qui ont une énergie de gap comprise entre 1eV et 2 eV [210].

Les valeurs les plus élevées de l'énergie de Gap sont ceux obtenus pour le mono-thiophène, 4,45eV. Ces valeurs sont réduites de 1,74eV pour le bithiophène et de 2,2eV pour le

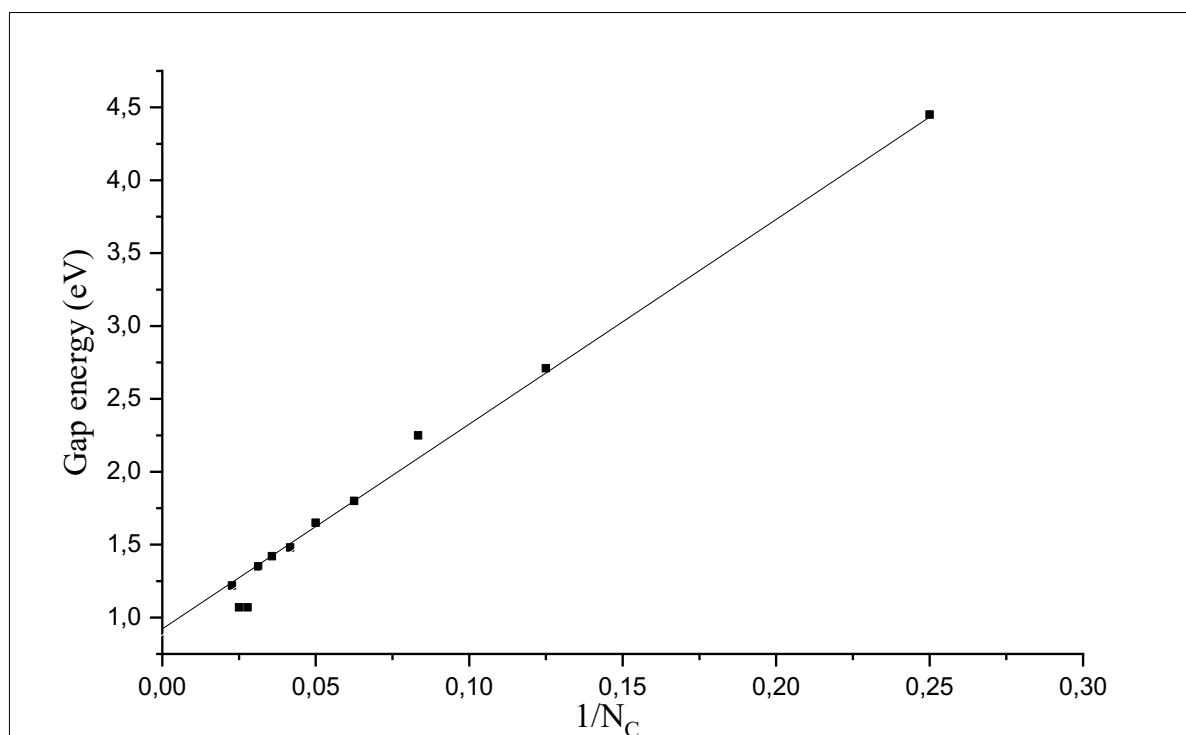
trithiophène. Les valeurs calculées de mono-, bi- et trithiophène sont approximativement similaires à ceux obtenus par Simon et al [211] qui sont calculées respectivement à 4,49eV, 2,93eV et 2,21eV.

Les études théoriques de polymères extrapolent généralement des propriétés d'oligomères vers une longueur de chaîne infinie [212, 213].

En général, une telle approche devrait être similaire à l'aide de l'approximation des conditions périodiques aux limites (PBC). L'énergie de Gap de la chaînes infinies d'un polymère est peut être déterminée en traçant le graphe qui représente l'énergie de Gap en fonction de l'inverse du nombre ( $N_c$ ) des atomes de carbone le long de la chaîne conjuguée et en extrapolant ce nombre à l'infini selon l'équation linéaire suivante [214]:

$$E_g(N_c) \approx a/N_c + b \quad (Eq. IV - 4)$$

(b) est déterminé par régression linéaire, il représente l'énergie de Gap pour une chaîne infinie.



**Figure V-15 :** Énergies de Gap tracées en fonction de l'inverse de nombre ( $N_c$ ) des atomes de carbone de la chaîne conjuguée calculées avec PBEPBE/631G (d, P) dans les conditions périodiques aux limites.

Selon la figure IV-15, l'énergie de gap est extrapolée à 0,93eV, selon Scharber et al [210], l'énergie de gap de l'électrodonneur doit être comprise entre 1eV et 2eV pour une bonne absorption du spectre lumineux. Donc les polythiophènes de longueur de chaîne infinie est un mauvais candidat pour une application en photovoltaïque.

### I-3. Moment dipolaire, polarisabilité et hyperpolarisabilité :

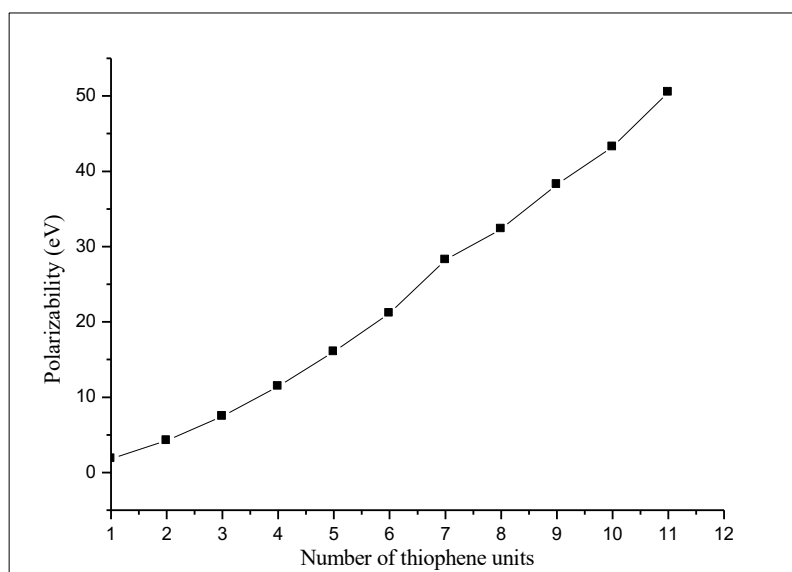
En raison de la symétrie des composés correspondant à un nombre pair d'unité, les valeurs du moment dipolaire sont très petites, pour les autres composés correspondant à un nombre impair, les valeurs sont proches de 0,62 Deby. Généralement, les orientations des chaînes de polymère sont les paramètres les plus importants qui affectent les propriétés de transport de charges électriques. La conductivité électrique de leurs chaînes est modifiée lors de son orientation, et par conséquent leurs symétries et leurs interactions non isotropes changes [215].

Les valeurs de polarisabilité ( $\alpha$ ) et hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) pour tous les composés ont été calculées et indiquées dans le Tableau IV-8.

**Tableau IV-8 :** Moment dipolaire ( $\mu$ ), polarisabilité ( $\alpha$ ) et l' hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) calculés avec TD-DFT.

Molécule	$\mu$ (Deby)	$\alpha$ (eV)	$\beta$ (a.u.)
T <sub>1</sub>	0,62	1,85	21,08
T <sub>2</sub>	0,0004	4,26	0,0028
T <sub>3</sub>	0,63	7,47	501,38
T <sub>4</sub>	0,0003	11,45	0,00002
T <sub>5</sub>	0,63	16,05	1055,74
T <sub>6</sub>	0,0006	21,14	0,74
T <sub>7</sub>	0,58	28,25	2199,94
T <sub>8</sub>	0,0002	32,33	0,27
T <sub>9</sub>	0,63	38,25	1193,88
T <sub>10</sub>	0,001	43,24	0,030
T <sub>11</sub>	0,63	50,50	1172,24





**Figure V-16 :** Polarisabilité tracée en fonction de nombre d'unité de thiophène calculée avec TD-DFT.

En se basant sur la figure IV-16, on peut affirmer que, avec une augmentation du nombre d'unité de thiophène, les valeurs de polarisabilité augmentent. D'autre part, l'augmentation de la longueur de chaîne d'un polymère conjugué (ou la longueur du système de  $\pi$ -conjugué) augmente les valeurs de polarisabilité du polymère. Bartkowiaks et al [216] ont montré que la longueur de la liaison conjuguée en tant que paramètre lié à la structure moléculaire influence fortement les valeurs de la polarisabilité et hyperpolarisabilité linéaire des composés organiques ayant un système d'électrons  $\pi$ -délocalisé.

## II- Propriétés optiques :

### II-1. Énergie d'excitation :

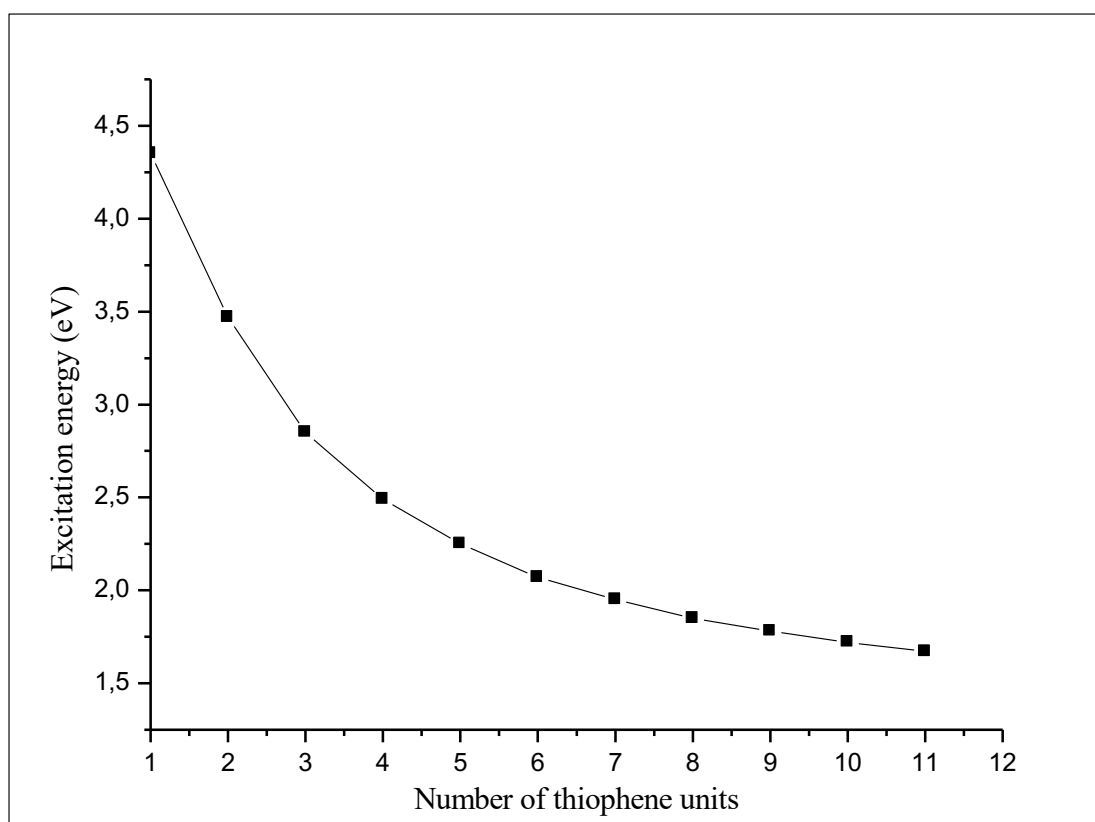
Lorsqu'un polymère organique conjugué interagit avec de la lumière visible, l'énergie de l'onde électromagnétique est parfois suffisante pour faire passer un électron ( $\pi$ ) d'un niveau occupé de la bande de valence du polymère vers un niveau inoccupé de la bande de conduction.

**Tableau IV-9 :** L'énergie d'excitation ( $E_e$ ) calculée avec TD-DFT.

Molécule	$E_e$ (eV)
T <sub>1</sub>	4,35
T <sub>2</sub>	3,47
T <sub>3</sub>	2,85
T <sub>4</sub>	2,49
T <sub>5</sub>	2,25
T <sub>6</sub>	2,08
T <sub>7</sub>	1,95
T <sub>8</sub>	1,85
T <sub>9</sub>	1,78
T <sub>10</sub>	1,72
T <sub>11</sub>	1,67

Donc, l'excitation à l'état  $S_1$  correspond presque exclusivement à la transition d'un électron de l'orbitale HOMO vers l'orbitale LUMO et par conséquent, nous sommes en présence d'un processus de photo-excitation engendré par la promotion d'un des deux électrons de spins opposés depuis son état fondamental vers un premier état excité [217]. Ce processus conduit à la création d'un exciton qui migre sur la chaîne polymérique conjuguée.

Les énergies d'excitations représentées dans la figure IV-17 diminuent progressivement avec l'augmentation du nombre d'unité. Le tableau IV-9 montre qu'il est plus facile de passer un électron de l'état fondamental vers le premier état excité pour les molécules de nombre d'unité supérieur à 6.



**Figure IV-17 :** Énergie d'excitation tracée en fonction de nombre d'unité de thiophène calculée avec TD-DFT.

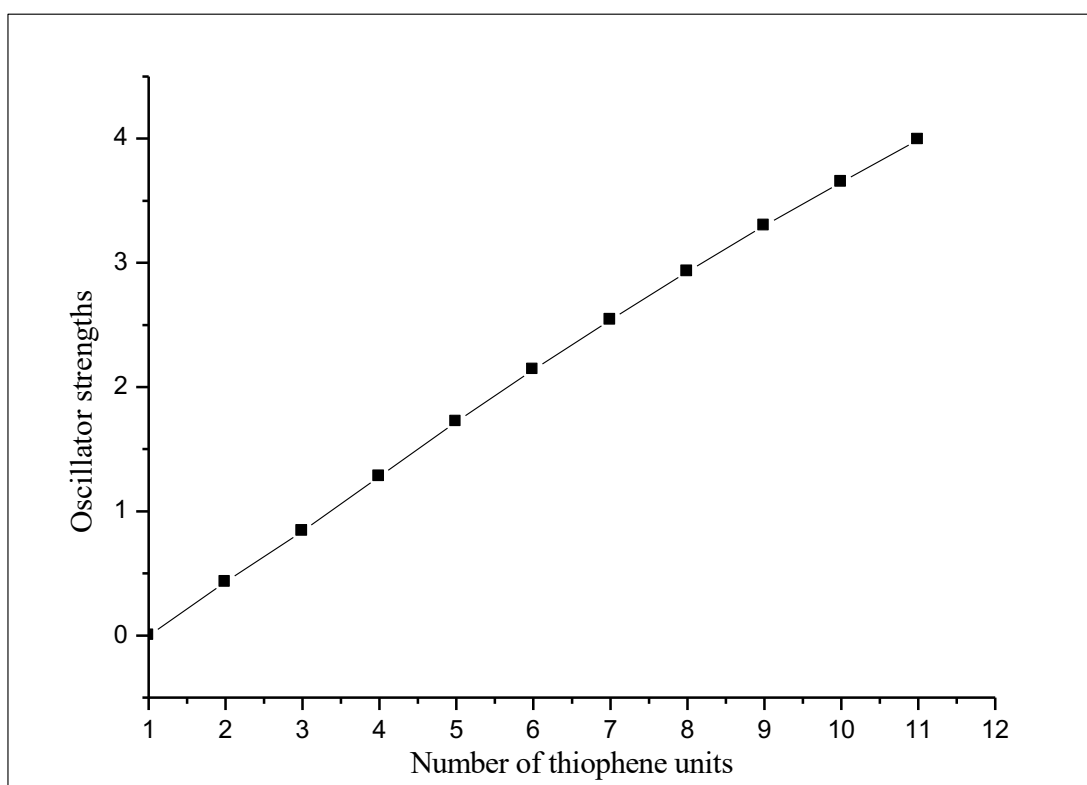
## II-2. Force d'oscillateur :

La force d'oscillateur traduit la probabilité de transition optique depuis un état initial (la bande de valence) à un état final (la bande de conduction), elle dépend du recouvrement spatial des fonctions d'onde de l'électron et du trou [218].

La figure IV-18 montre que cette force augmente d'une façon quasi-linéaire avec le nombre d'unité (n). Cette augmentation est due au recouvrement des orbitales ( $\pi$ ) qui lui-même augmente avec la longueur de la chaîne conjuguée.

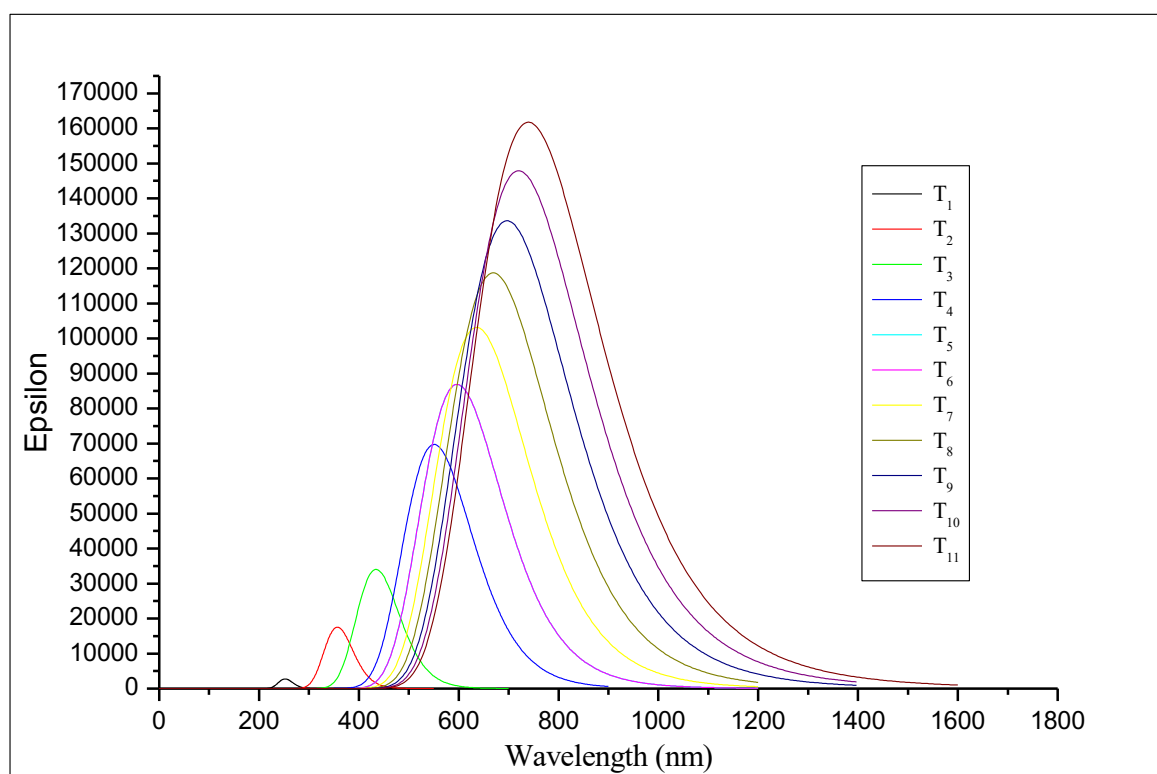
**Tableau IV-10** : Forces oscillateur (f) calculées avec TD-DFT.

Molécule	f
T <sub>1</sub>	0
T <sub>2</sub>	0,43
T <sub>3</sub>	0,84
T <sub>4</sub>	1,28
T <sub>5</sub>	1,72
T <sub>6</sub>	2,14
T <sub>7</sub>	2,54
T <sub>8</sub>	2,93
T <sub>9</sub>	3,30
T <sub>10</sub>	3,65
T <sub>11</sub>	3,99

**Figure IV-18** : Force d'oscillateur tracé en fonction de nombre d'unité de thiophène calculée avec TD-DFT.

### II-3. Absorption :

Les spectres d'absorptions théorique (Figure IV-19) sont calculés en appliquant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Les absorptions maximales dans le spectre UV/VIS sont dominées par les transitions HOMO→LUMO ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). En outre, la propriété d'absorption est un facteur important dans le processus de conversion photoélectrique. Il faut savoir qu'un bon matériau pour une application en photovoltaïque doit avoir une bonne absorption dans le visible.

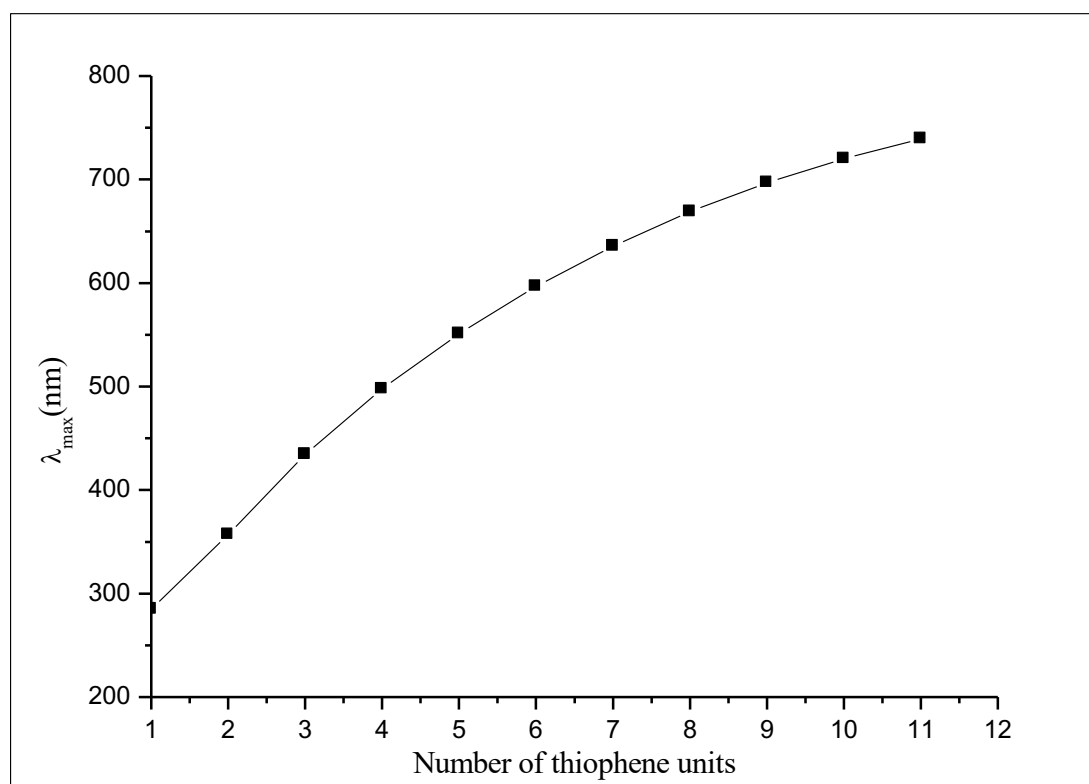


**Figure IV-19 :** Spectres UV-Vis des molécules étudiées calculées avec TD-DFT.

Les longueurs d'ondes d'absorption de la transition électronique  $S_0 \rightarrow S_1$  augmentent progressivement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne conjuguée (Figure IV-20).

**Tableau IV-11 :** Longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) des molécules étudiées calculée avec TD-DFT.

Molécule	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
T <sub>1</sub>	284,83
T <sub>2</sub>	357,00
T <sub>3</sub>	434,36
T <sub>4</sub>	497,39
T <sub>5</sub>	550,84
T <sub>6</sub>	596,67
T <sub>7</sub>	635,83
T <sub>8</sub>	669,04
T <sub>9</sub>	696,87
T <sub>10</sub>	720,02
T <sub>11</sub>	739,58

**Figure IV-20 :** Longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) tracée en fonction de nombre d'unité de thiophène calculée avec TD-DFT.

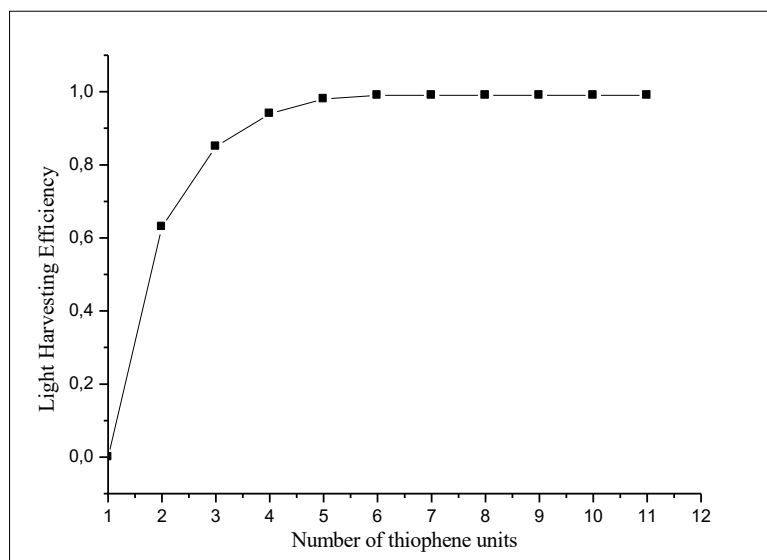
La longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) calculée pour les composés étudiés augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne conjuguée. Cet effet bathochrome en plus de la longueur de conjugaison, il est aussi dû au couplage électronique inter-chaîne [219].

#### II-4. L'efficacité de collection de la lumière :

L'efficacité de collection de la lumière (LHE) est un bon indicateur pour l'efficacité de conversion du photon incident à l'électron (IPCE). La figure IV-21 montre que, pour  $n = 1$  à  $n = 4$ , (LHE) augmente légèrement. Cependant, pour  $n > 4$ , la valeur de (LHE) reste constante, elle est proche de 0,99. Par conséquent, les composés ayant  $n > 4$  donnent un photocourant similaire.

**Tableau IV-12 :** L'efficacité de collection de la lumière (LHE) des molécules étudiées calculée avec TD-DFT.

Molécule	LHE
T <sub>1</sub>	0
T <sub>2</sub>	0,63
T <sub>3</sub>	0,85
T <sub>4</sub>	0,94
T <sub>5</sub>	0,98
T <sub>6</sub>	0,99
T <sub>7</sub>	0,99
T <sub>8</sub>	0,99
T <sub>9</sub>	0,99
T <sub>10</sub>	0,99
T <sub>11</sub>	0,99



**Figure IV-21 :** Efficacité de collection de la lumière (LHE) tracée en fonction du nombre d'unité de thiophène calculée avec TD-DFT.

**Conclusion :**

Nous avons montré dans cette partie l'effet du nombre d'unité de thiophène sur leurs propriétés structurales, optiques et électroniques. Les calculs théoriques de structures optimisées ont été réalisés en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) dans les conditions périodiques aux limites dont la formulation de Perdew-Burke-Eenzerhof (PBE) a été employée.

Les valeurs calculées des énergies HOCO, LUCO, l'énergie de Gap et de Voc des molécules étudiées peuvent donner une idée sur la possibilité ou non d'utiliser ce matériau dans le domaine du photovoltaïque. Nous avons également constaté que changer le nombre d'unités de thiophène peut affecter leurs propriétés électroniques et optiques. Les propriétés optiques ont été simulées en utilisant la DFT dépendant du temps (TD-DFT) avec la fonctionnelle B3LYP combiné avec la base 6-31G(d, p).

Nos résultats prouvent aussi que ce procédé de calculs théoriques peut être utilisé pour prévoir les propriétés optoélectroniques d'autres composés organiques, et concevoir plus loin des futurs matériaux pour l'application aux cellules solaires à base de molécules organique. En outre, le calcul PBC démontre une approche puissante et peut être employé comme système modèle pour comprendre la relation entre les propriétés opto-électroniques et la structure moléculaire.



---



---

## *Conclusion Générale*

### **Conclusion générale :**

Les sources d'énergie sont réparties en deux classes : la première est renouvelable, il s'agit de sources qui se renouvellent et ne s'épuiseront donc jamais à l'échelle du temps humain! La deuxième est non-renouvelable qui sont les énergies fossiles comme le pétrole, le charbon et le gaz dont les gisements limités peuvent être épuisés. Les sources renouvelables sont l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique, marine et la biomasse. L'impact de l'utilisation colossale des ressources d'énergie non-renouvelables sur l'environnement telle que la pollution, l'effet de serre, les radiations radioactifs ainsi que l'épuisement de ces ressources qui due à l'augmentation des besoins énergétiques mondiale impose aux industriels de chercher une autre source à la fois durable et non polluante.

D'après la communauté scientifique, l'énergie solaire est le premier candidat qui pourra à l'avenir remplacer les sources d'énergie non-renouvelables, car le soleil est une source d'énergie puissante propre et gratuite, il n'y a qu'à l'exploiter !

Depuis la découverte de l'effet photoélectrique, les chercheurs ont essayé de rendre cette source exploitable et rentable. Dans les dernières années et avec le développement des sciences de matériaux ainsi que les techniques de synthèse et d'élaboration des cellules solaires, le domaine du photovoltaïque a connu une grande révolution.

Jusqu'aujourd'hui, la filière des cellules à base de silicium est la plus dominante par rapport aux autres technologies telles que les cellules à couche mince et les cellules à multi-jonction. Une autre technologie innovante a gagné une place dans le marché des cellule solaire, il s'agit des cellules à base de matériaux organiques, malgré leurs rendements relativement faibles par rapport aux cellules à base de silicium, elles présentent plusieurs avantages à savoir leurs synthèses assez simples et non couteuse ainsi que leurs stabilité thermique et chimique en plus elles sont recyclables, propres et flexibles.

Les performances des cellules organiques sont déterminées par l'absorption de la lumière qui génère des excitons. Ceux-ci diffusent à travers la couche organique et se dissocient lorsqu'ils se trouvent en présence d'un champ électrique suffisamment élevé. Dans le cas contraire, des recombinaisons radiatives ou non radiatives interviennent. Après dissociation, les porteurs

générés sont transportés vers les électrodes. Cette dernière étape nécessite une valeur importante de leurs mobilités pour éviter leurs recombinaisons.

Pour la caractérisation des cellules photovoltaïques organiques, plusieurs paramètres physiques sont pris en compte tels que le courant de court-circuit, tension à circuit ouvert, facteur de forme, rendement de conversion en puissance et le rendement quantique externe. En outre, les énergies des niveaux HOMO, LUMO ainsi que l'énergie de gap des matériaux donneurs et accepteurs jouent un rôle primordiale dans la conversion de l'énergie en photovoltaïque.

Une cellule organique est constituée de plusieurs couches. La séquence et la nature de ces couches déterminent la structure de cette cellule à savoir la structure monocouche, bicouche et à hétérojonction D/A volumique. Pour améliorer les performances de la cellule, il est indispensable de contrôler quelques paramètres tels que l'absorbance UV-Vis, la mobilité des porteurs de charge ainsi que les énergies de gap liées aux niveaux HOMO et LUMO.

Les calculs théoriques peuvent apporter des précisions aux résultats expérimentaux pour sonder des propriétés difficiles à mesurer et procurer de nouveaux liens nécessaires à la compréhension de ces propriétés. Plusieurs outils de calculs théoriques permettent de sonder les propriétés de matériaux parmi eux les méthodes empiriques, semi-empiriques et les méthodes de la dynamique moléculaire.

Pour avoir une bonne compréhension des propriétés optoélectroniques, il est utile de partir de principes premiers et de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes de calculs qui ne sont pas basées sur des données expérimentales sont appelées *ab initio*.

Une technique intéressante pour résoudre l'équation de Schrödinger est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette dernière est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn, qui stipule que n'importe quel observable du système, peut être exprimé en tant que fonctionnelle de la densité de l'état fondamental grâce à un principe de minimisation de l'énergie. La fonctionnelle utilisée dans la majorité de cette thèse est la B3LYP, une fonctionnelle semi-empirique très répandue en terme d'optimisation de la géométrie des structures moléculaires.

Pour le système 1D, 2D et 3D, il est préférable d'utiliser la fonctionnelle PBE qui décrit différemment l'échange-corrélation en comparant à la LDA, car cette fonctionnelle tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique par un terme additionnel de gradient de la densité, celle-ci est une approximation de la fonctionnelle universelle. Théoriquement, cette fonctionnelle devrait être capable de simuler tous les systèmes correctement.

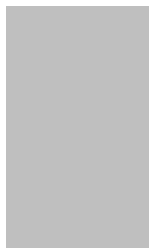
Dans ce travail, nous avons étudié dans la première partie les propriétés structurales et électroniques des métaux alcalins encapsulés (Li, Na ou K) dans le fullerène ( $C_{60}$ ) en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) dans des conditions aux limites périodiques. L'analyse structurale montre que la forme de la cage de fullerène n'est pas parfaitement sphérique. Cependant, l'optimisation structurelle de ces composés donne des formes stables dont la stabilité a été vérifiée par une analyse vibrationnelle (absence des fréquences imaginaires). Quel que soit le modèle utilisé, nous avons constaté que seuls K et  $K^+$  conservaient leur position au centre du fullerène. Le sodium et le lithium sont déplacés respectivement d'environ 0,89Å et 1,53Å par rapport au centre de la cage. L'analyse de la population de Mulliken indique que les résultats les plus performants sont ceux obtenus par une base de 6-31+G (d, p) définie dans des conditions PBC avec une valeur de +1,04 pour Na, +1,02 pour K et +0,50 pour Li, en parfait accord avec les études précédentes publiées. Nous avons également démontré que l'encapsulation de Li, Na ou K dans le fullerène réduit l'énergie de Gap par rapport à celle de ( $C_{60}$ ). La différence la plus importante est notée pour le composé ( $Li@C_{60}$ ) calculé dans UPBEPBE/6-31+G(d, p) ensemble de base. De plus, nos énergies de Gap calculées pour ( $C_{60}$ ) (1,63eV et 1,70eV) sont cohérentes avec le résultat expérimental de 1,67eV en comparaison avec d'autres travaux théoriques.

Nous avons montré que l'application de l'approche PBC dans les calculs DFT pour l'analyse structurale des ions alcalins et des atomes insérés dans du fullerène ( $C_{60}$ ) conduit à des résultats en bon accord avec la théorie pour : la position des atomes métalliques, le diamètre de la cage, l'énergie d'interaction et la charge métallique. En outre, l'énergie Gap calculée à l'aide des PBC correspond à celle expérimentale pour ( $C_{60}$ ) et fournit de nouvelles valeurs Gap pour le composé ( $M@C_{60}$ ) ( $M = Li, Na$  ou  $K$ ) qui peuvent être utilisées par la communauté scientifique pour dériver d'autres propriétés électroniques.

La deuxième partie est une analyse théorique des propriétés géométriques, optiques, et électroniques de divers composés basés sur le thiophène, qui montre l'effet du nombre de cycle sur les propriétés structurales et optoélectroniques de ce matériau. Des calculs théoriques de structures optimisées ont été réalisés en utilisant la même approche pour les dimensions 1D, où la formulation de Perdew-Burke-Eenzerhof (PBE) a été employée.

Les valeurs calculées des énergies HOCO, LUCO, l'énergie de Gap et de Voc et les autres paramètres des molécules étudiées peuvent donner une idée sur leurs propriétés optoélectroniques. Nous avons également constaté que changer le nombre d'unités de thiophène peut efficacement moduler les propriétés électroniques et optiques de ces composés.

En conclusion, l'approche PBE pourrait être utile dans le calcul théorique pour prédire les propriétés structurales et électroniques d'autres composés à base de fullerènes ou de thiophène pour concevoir de nouveaux matériaux pour des applications photovoltaïques organiques. De plus, l'utilisation de conditions périodiques aux limites dans la méthode DFT conduit à un modèle plus réaliste du système étudié résultant ainsi en des paramètres physiques plus significatifs.



---

## ***Références Bibliographiques***

## Références bibliographiques :

- [1] J. Adams, G.D. Spyropoulos, M. Salvador, *et al.*, *Energy & Environmental Science* 8 (2015) 169-176.
- [2] P. Kumar, S. Chand, *Progress in Photovoltaics: Research and applications* 20 (2012) 377-415.
- [3] M. Fujitsuka, K. Matsumoto, O. Ito, *et al.*, *Research on Chemical Intermediates* 27 (2001) 73-88.
- [4] H.S. Kim, H.J. Park, S.K. Lee, *et al.*, *Organic Electronics* 71 (2019) 238-245.
- [5] Z. Li, Q. Zhang, C. Zhang, *et al.*, *Organic Electronics* 66 (2019) 70-75.
- [6] A. Adini, M. Redlich, R. Tenne, *Journal of materials chemistry* 21 (2011) 15121-15131.
- [7] W. Zhao, S. Li, H. Yao, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* 139 (2017) 7148-7151.
- [8] M. Zhang, J. Wang, F. Zhang, *et al.*, *Nano Energy* 39 (2017) 571-581.
- [9] T. Fukuda, K. Suzuki, N. Yoshimoto, *et al.*, *Organic Electronics* 33 (2016) 32-39.
- [10] F.C. Franco Jr, A.A.B. Padama, *Polymer* 97 (2016) 55-62.
- [11] N. Banerji, E. Gagnon, P.-Y. Morgantini, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 11456-11469.
- [12] N. Agnihotri, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 18 (2014) 18-31.
- [13] K. Sail, G. Bassou, M. Gafour, *et al.*, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 121 (2015) 1015-1026.
- [14] R.G. Parr, W. Yang, 1989 Density functional theory of atoms and molecules, New York: Oxford University Press, 1989.
- [15] H. Sakai, T. Kamimura, F. Tani, *et al.*, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 19 (2015) 242-250.
- [16] C.M. Tran, H. Sakai, Y. Kawashima, *et al.*, *Organic Electronics* 45 (2017) 234-239.
- [17] H. Malani, D. Zhang, *The Journal of Physical Chemistry A* 117 (2013) 3521-3528.
- [18] A. Valderrama, J. Guzman, *Journal of molecular modeling* 20 (2014) 2130.
- [19] O.V. de Oliveira, A. da Silva Gonçalves, *Computational Chemistry* 2 (2014) 51.
- [20] M. Pavanello, A.F. Jalbout, B. Trzaskowski, *et al.*, *Chemical physics letters* 442 (2007) 339-343.
- [21] H. Bai, H. Gao, W. Feng, *et al.*, *Nanomaterials* 9 (2019) 630.
- [22] S. Polad, S. Erkoç, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 8 (2011) 694-706.
- [23] T.A. Beu, J. Onoe, A. Hida, *Physical Review B* 72 (2005) 155416.
- [24] World Energy Outlook, International Energy Agency, 2019.
- [25] Climate Change The Physical Science Basis, 2018.
- [26] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Reacteur\\_eau\\_pressurisee.gif](https://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Reacteur_eau_pressurisee.gif).
- [27] <http://www.electrotechnique-fr.com/t250-schemas-de-principe-d-une-eolienne>.
- [28] Capacité d'énergie éolienne dans le monde 2018.
- [29] Global Wind Report 2018.
- [30] [http://enrj.renouvelables.free.fr/energie\\_hydraulique.html](http://enrj.renouvelables.free.fr/energie_hydraulique.html).
- [31] C. Kutscher, D. Costenaro, Assessment of evaporative cooling enhancement methods for air-cooled geothermal power plants, National Renewable Energy Lab., Golden, CO.(US), 2002.
- [32] <http://mavoiescientifique.onisep.fr/une-centrale-solaire-qui-stocke-lenergie-dans-des-sels-fondus/>.
- [33] <http://tpeteampanneauxsolaire.e-monsite.com/pages/iv-annexes/b-repartition-du-rayonnement.html>.
- [34] E. Becquerel, Des Effets chimiques et électriques produits sous l'influence de la lumière solaire, thèse de physique présentée et soutenue à la Faculté des sciences de Paris, le août 1840, par Edmond Becquerel, F. Didot frères 1840.
- [35] A. Becquerel, *Originalarbeit zur Einwirkung von Licht auf Elektroden* (1839).
- [36] W. Smith, *Nature* 7 (1873) 303-303.
- [37] W.G. Adams, R. Day, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* (1877) 313-349.
- [38] C.E. Fritts, *American Journal of Science* (1883) 465-472.
- [39] A. Einstein, *Œuvres choisies I Quanta* (1905) 132-148.
- [40] R. Millikan, L. deBroglie, *Physical Review* 7 (1916) 362.
- [41] D.M. Chapin, C. Fuller, G. Pearson, *Journal of Applied Physics* 25 (1954) 676-677.
- [42] K. Boer, Future Large Scale Terrestrial Use of Solar Energy, Proceedings of the NASA Conference on Solar and Chemical Power, QC-603, 1972, pp. 145-148.

- [43] D.R. Carroll, P.D. Hirtz, *Journal of Engineering Education* 91 (2002) 245-248.
- [44] F. Dimroth, T.N. Tibbits, M. Niemeyer, *et al.*, *IEEE Journal of Photovoltaics* 6 (2015) 343-349.
- [45] <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.
- [46] T.R. Andersen, H.F. Dam, M. Hösel, *et al.*, *Energy & Environmental Science* 7 (2014) 2925-2933.
- [47] M.S. Mauter, M. Elimelech, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 5843-5859.
- [48] Z. Lu, J. Wang, S. Huang, *et al.*, *Nano Energy* 42 (2017) 334-340.
- [49] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, *Advanced Materials* 19 (2007) 2295-2300.
- [50] L.G. Kaake, J.J. Jasieniak, R.C. Bakus, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 19828-19838.
- [51] J. Frenkel, *Physical Review* 38 (1931) 309.
- [52] G.H. Wannier, *Physical Review* 52 (1937) 191.
- [53] K. Yamashita, Y. Harima, H. Iwashima, *Journal of Physical Chemistry* 91 (1987) 3055-3059.
- [54] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*, Oxford University Press on Demand 1999.
- [55] C. Lee, G. Yu, D. Moses, *et al.*, *Physical Review B* 49 (1994) 2396.
- [56] I. Campbell, T. Hagler, D. Smith, *et al.*, *Physical review letters* 76 (1996) 1900.
- [57] F.R. Fan, L.R. Faulkner, *The Journal of Chemical Physics* 69 (1978) 3341-3349.
- [58] S. Barth, H. Bässler, *Physical Review Letters* 79 (1997) 4445.
- [59] R. Marks, J. Halls, D. Bradley, *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* 6 (1994) 1379.
- [60] I. Hill, A. Kahn, Z. Soos, *et al.*, *Chemical Physics Letters* 327 (2000) 181-188.
- [61] M. Liess, S. Jeglinski, Z. Vardeny, *et al.*, *Physical Review B* 56 (1997) 15712.
- [62] S. Alvarado, P. Seidler, D. Lidzey, *et al.*, *Physical Review Letters* 81 (1998) 1082.
- [63] R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, *et al.*, *Physical review letters* 73 (1994) 1440.
- [64] M. Knupfer, *Applied Physics A* 77 (2003) 623-626.
- [65] A.K. Ghosh, T. Feng, *Journal of Applied Physics* 49 (1978) 5982-5989.
- [66] C. Nasr, T. Taleb, R.M. Leblanc, *et al.*, *Applied physics letters* 69 (1996) 1823-1825.
- [67] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, *et al.*, *Physical Review B* 59 (1999) 15346.
- [68] L.A. Pettersson, L.S. Roman, O. Inganäs, *Journal of Applied Physics* 86 (1999) 487-496.
- [69] T. Stübinger, W. Brütting, *Journal of Applied Physics* 90 (2001) 3632-3641.
- [70] J.J. Halls, K. Pichler, R.H. Friend, *et al.*, *Applied Physics Letters* 68 (1996) 3120-3122.
- [71] T.J. Savenije, J.M. Warman, A. Goossens, *Chemical physics letters* 287 (1998) 148-153.
- [72] C. Schlebusch, B. Kessler, S. Cramm, *et al.*, *Synthetic metals* 77 (1996) 151-154.
- [73] V. Choong, Y. Park, Y. Gao, *et al.*, *Applied physics letters* 69 (1996) 1492-1494.
- [74] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 3693-3723.
- [75] M. Schott, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IV-Physics* 1 (2000) 381-402.
- [76] M. Urien, G. Wantz, E. Cloutet, *et al.*, *Organic Electronics* 8 (2007) 727-734.
- [77] J.-L. Brédas, J.E. Norton, J. Cornil, *et al.*, *Accounts of chemical research* 42 (2009) 1691-1699.
- [78] E. Gautier, A. Lorin, J.M. Nunzi, *et al.*, *Applied physics letters* 69 (1996) 1071-1073.
- [79] H. Kaase, J. Metzdorf, *Measurement* 4 (1986) 42-48.
- [80] Y. Zhou, M. Eck, M. Krüger, *Energy & Environmental Science* 3 (2010) 1851-1864.
- [81] W. Shockley, W. Read Jr, *Physical review* 87 (1952) 835.
- [82] M. Oukachmih, Université Toulouse-Paul Sabatier, Thèse, 2003.
- [83] R. Kroon, M. Lenes, J.C. Hummelen, *et al.*, *Polymer Reviews* 48 (2008) 531-582.
- [84] C. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, *et al.*, *Thin solid films* 403 (2002) 368-372.
- [85] M. Lenes, G.J.A. Wetzelaer, F.B. Kooistra, *et al.*, *Advanced Materials* 20 (2008) 2116-2119.
- [86] M. Oukachmih, Les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques discotiques, Toulouse 3, 2003.
- [87] A.K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 5982-5989.
- [88] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183-185.
- [89] P. Peumans, S. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 126-128.
- [90] G. Yu, K. Pakbaz, A. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 3422-3424.
- [91] G. Yu, A.J. Heeger, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 4510-4515.



- [92] J. Halls, C. Walsh, N. Greenham, *et al.*, (1995).
- [93] R. Argazzi, C.A. Bignozzi, T.A. Heimer, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 2591-2597.
- [94] K. Hara, M. Kurashige, S. Ito, *et al.*, *Chemical communications* (2003) 252-253.
- [95] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, *et al.*, *Progress in photovoltaics: research and applications* 23 (2015) 1-9.
- [96] P. Wang, Q. Dai, S.M. Zakeeruddin, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 13590-13591.
- [97] K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori, *et al.*, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 3514.
- [98] M.F. Ruiz-López, J.-L. Rivail, *Encyclopedia of computational chemistry* (1998).
- [99] R. Norel, S.L. Lin, H.J. Wolfson, *et al.*, *Biopolymers* 34 (1994) 933-940.
- [100] D.H. Andrews, *Physical Review* 36 (1930) 544.
- [101] J.L. Rivail, Les calculs quantiques en chimie moléculaire, Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, Henri Poincaré, Nancy 1, Orsay 2006.
- [102] J. Bartol, P. Comba, M. Melter, *et al.*, *Journal of computational Chemistry* 20 (1999) 1549-1558.
- [103] R. Schurhammer, A. Varnek, 'Introduction à la Modélisation Moléculaire, LC Chimie. ULP Strasbourg, 2006.
- [104] B. Alder, T. Wainwright, *The Journal of chemical physics* 27 (1957) 1208.
- [105] A. Rahman, *Physical review* 136 (1964) A405.
- [106] J.A. Pople, G.A. Segal, *The Journal of Chemical Physics* 44 (1966) 3289-3296.
- [107] J.A. Pople, D.L. Beveridge, Approximate molecular orbital theory, McGraw-Hill New York 1970.
- [108] J.A. Pople, D.P. Santry, G.A. Segal, *The Journal of Chemical Physics* 43 (1965) S129-S135.
- [109] S. Diner, J. Malrieu, P. Claverie, *et al.*, *Chemical Physics Letters* 2 (1968) 319-323.
- [110] M.J. Dewar, W. Thiel, *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977) 4899-4907.
- [111] M.J. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* 107 (1985) 3902-3909.
- [112] H. Dugas, *Aspects théoriques et pratiques, quatrième édition, Librairie de l'Université de Montréal* (1996).
- [113] D. Boyd, K. Lipkowitz, *J. Chem. Edu* 59 (1982) 265-274.
- [114] E. Schrodinger, *Ann. Phys. Leipzig* 79 (1926) 734-756.
- [115] M.X. Karapétiantz, S. Drakine, O. Partchevski, Constitution de la matière, Mir 1980.
- [116] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der physik* 389 (1927) 457-484.
- [117] N. Vulliermet, Investigation théorique du mécanisme de physisorption: application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité, University of Geneva-Italia, 2000.
- [118] W. Pauli, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 31 (1925) 765-783.
- [119] J.C. Slater, *Physical review* 34 (1929) 1293.
- [120] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press, 1928, pp. 89-110.
- [121] V. Fock, *Zeitschrift für Physik* 61 (1930) 126-148.
- [122] R.S. Mulliken, C.A. Rieke, W.G. Brown, *Journal of the American Chemical Society* 63 (1941) 41-56.
- [123] G. Laurenczy, I. Rapaport, D. Zbinden, *et al.*, *Magnetic resonance in chemistry* 29 (1991) S45-S51.
- [124] J.C. Slater, *Physical Review* 36 (1930) 57.
- [125] P.A. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Cambridge Univ Press, 1930, pp. 376-385.
- [126] E. Fermi, *Z. Phys* 48 (1928) 73-79.
- [127] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864-B871.
- [128] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133-1138.
- [129] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865-3868.
- [130] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.
- [131] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, M. Ernzerhof, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2009) 136406.
- [132] A.D. Becke, *Phys Rev A.* 38 (1988) 3098-3100.

- [133] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys Rev B:Condens Matter* 45 (1992) 13244-13249.
- [134] J.P. Perdew, W. Yue, *Phys Rev B:Condens Matter* 33 (1986) 8800-8802.
- [135] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys Rev B Condens Matter* 37 (1988) 785-789.
- [136] M.A. Marques, E. Gross, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 55 (2004) 427-455.
- [137] E. Runge, E.K. Gross, *Physical Review Letters* 52 (1984) 997.
- [138] R. van Leeuwen, *Physical Review Letters* 82 (1999) 3863.
- [139] P.-L.T. Boudreault, A. Najari, M. Leclerc, *Chemistry of Materials* 23 (2011) 456-469.
- [140] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* 4, 285–310 (2011).
- [141] H.-C. Liao, C.-C. Ho, C.-Y. Chang, *et al.*, *Materials today* 16 (2013) 326-336.
- [142] J. You, L. Dou, Z. Hong, *et al.*, *Progress in polymer science* 38 (2013) 1909-1928.
- [143] L.M. Chen, Z. Hong, G. Li, *et al.*, *Advanced Materials* 21 (2009) 1434-1449.
- [144] C. Yi, X. Gong, *Current Opinion in Chemical Engineering* 2 (2013) 125-131.
- [145] R.F. Service, *Science (New York, NY)* 332 (2011) 293.
- [146] M. Hosoya, H. Oooka, H. Nakao, *et al.*, Organic thin film photovoltaic modules, Proceedings of the 93rd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 2013, pp. 21-37.
- [147] M. Jaiswal, R. Menon, *Polymer international* 55 (2006) 1371-1384.
- [148] S.A. Jenekhe, S. Yi, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 2635-2637.
- [149] M. Granström, K. Petritsch, A. Arias, *et al.*, *Nature* 395 (1998) 257-260.
- [150] J. Cornil, D. Beljonne, J.P. Calbert, *et al.*, *Advanced materials* 13 (2001) 1053-1067.
- [151] C. Risko, M.D. McGehee, J.-L. Brédas, *Chemical Science* 2 (2011) 1200-1218.
- [152] S. Yang, P. Orlishevski, M. Kertesz, *Synthetic Metals* 141 (2004) 171-177.
- [153] J. Gierschner, J. Cornil, H.J. Egelhaaf, *Advanced materials* 19 (2007) 173-191.
- [154] J. Casanovas, C. Alemán, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 4823-4830.
- [155] S.C. Price, A.C. Stuart, L. Yang, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 4625-4631.
- [156] G. Dennler, M.C. Scharber, T. Ameri, *et al.*, *Advanced Materials* 20 (2008) 579-583.
- [157] K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Chemistry of materials* 16 (2004) 4533-4542.
- [158] C.-P. Chen, S.-H. Chan, T.-C. Chao, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 12828-12833.
- [159] S.-H. Chan, C.-P. Chen, T.-C. Chao, *et al.*, *Macromolecules* 41 (2008) 5519-5526.
- [160] C.-Y. Yu, C.-P. Chen, S.-H. Chan, *et al.*, *Chemistry of Materials* 21 (2009) 3262-3269.
- [161] S. Xue, S. Liu, F. He, *et al.*, *Chemical Communications* 49 (2013) 5730-5732.
- [162] J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, *et al.*, *Nature materials* 6 (2007) 497-500.
- [163] K.G. Thomas, V. Biju, D. Guldi, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry A* 103 (1999) 10755-10763.
- [164] D.M. Guldi, M. Prato, *Accounts of chemical research* 33 (2000) 695-703.
- [165] Y.-J. Huang, P.-J. Yen, H.-C. Wang, *et al.*, *Organic Electronics* 72 (2019) 6-17.
- [166] Y.-H. Lou, L. Zhang, M.-F. Xu, *et al.*, *Organic Electronics* 15 (2014) 299-305.
- [167] M.B. Upama, N.K. Elumalai, M.A. Mahmud, *et al.*, *Organic Electronics* 50 (2017) 279-289.
- [168] L. Yang, L. Zhang, T.J. Webster, *Nanomedicine* 6 (2011) 1231-1244.
- [169] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chemical reviews* 109 (2009) 5868-5923.
- [170] J.H. Lii, B. Ma, N.L. Allinger, *Journal of computational chemistry* 20 (1999) 1593-1603.
- [171] R.A. Gaussian09, Inc., Wallingford CT 121 (2009) 150-166.
- [172] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, (2009).
- [173] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev* 136 (1964) B864.
- [174] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 113.
- [175] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, *et al.*, *arXiv preprint arXiv:0707.2088* (2007).
- [176] A. Rosa, E.J. Baerends, S.J. van Gisbergen, *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* 121 (1999) 10356-10365.
- [177] C. Adamo, V. Barone, *Theoretical Chemistry Accounts* 105 (2000) 169-172.
- [178] P. Boulet, H. Chermette, C. Daul, *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 885-894.
- [179] A. Jain, A. Kapoor, *Solar energy materials and solar cells* 86 (2005) 197-205.
- [180] G. Dennler, M.C. Scharber, C.J. Brabec, *Advanced materials* 21 (2009) 1323-1338.

- [181] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, *et al.*, *Nature* 318 (1985) 162-163.
- [182] A. Goel, J.B. Howard, J.B. Vander Sande, *Carbon* 42 (2004) 1907-1915.
- [183] M. Stefanou, H.J. Chandler, B. Mignolet, *et al.*, *Nanoscale* 11 (2019) 2668-2678.
- [184] B. Dunlap, J. Ballester, P. Schmidt, *The Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 9781-9787.
- [185] J. Cioslowski, E.D. Fleischmann, *The Journal of chemical physics* 94 (1991) 3730-3734.
- [186] A. Ruiz, J. Hernández-Rojas, J. Bretón, *et al.*, *The Journal of chemical physics* 109 (1998) 3573-3579.
- [187] Y. Wang, D. Tománek, R.S. Ruoff, *Chemical physics letters* 208 (1993) 79-85.
- [188] K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *Science* 307 (2005) 238-240.
- [189] S.F. Boys, F. Bernardi, *Molecular Physics* 19 (1970) 553-566.
- [190] R.M. Richard, K.U. Lao, J.M. Herbert, *The journal of physical chemistry letters* 4 (2013) 2674-2680.
- [191] A. Hira, A. Ray, *Physical Review A* 52 (1995) 141.
- [192] E. Broclawik, A. Eilmes, *The Journal of chemical physics* 108 (1998) 3498-3503.
- [193] A.V. Eletskii, B.M. Smirnov, *Physics-Uspekhi* 38 (1995) 935.
- [194] H. Shinohara, *Reports on Progress in Physics* 63 (2000) 843.
- [195] A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, *Chemical reviews* 113 (2013) 5989-6113.
- [196] R. Koeppel, N. Sariciftci, *Photochemical & Photobiological Sciences* 5 (2006) 1122-1131.
- [197] R. Kremer, T. Rabenau, W. Maser, *et al.*, *Applied Physics A* 56 (1993) 211-214.
- [198] F.A. Zaghmarzi, M. Zahedi, A. Mola, *et al.*, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 87 (2017) 51-58.
- [199] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 18 (1980) 9-12.
- [200] J.W.P. Lin, L.P. Dudek, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 18 (1980) 2869-2873.
- [201] C. Stephan, T. Nguyen, M.L. De La Chapelle, *et al.*, *Synthetic Metals* 108 (2000) 139-149.
- [202] M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, *et al.*, *Polymer* 48 (2007) 5279-5288.
- [203] E. Mulazzi, R. Perego, H. Aarab, *et al.*, *Synthetic metals* 154 (2005) 221-224.
- [204] J.L. Brédas, R.L. Elsenbaumer, R.R. Chance, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 5656-5662.
- [205] G.R. Hutchison, M.A. Ratner, T.G. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16866-16881.
- [206] I.H. Jenkins, U. Salzner, P.G. Pickup, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2444-2450.
- [207] J. Cornil, D.A. dos Santos, X. Crispin, *et al.*, *J Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 1289-1299.
- [208] J. Cornil, D.A. dos Santos, R. Silbey, *et al.*, *Synth. Met.* 101 (1999) 492-495.
- [209] T.-C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger, *et al.*, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 702-710.
- [210] M. Scharber, N. Sariciftci, *Progress in polymer science* 38 (2013) 1929-1940.
- [211] S.P. Rittmeyer, A. Groß, *Beilstein J. Nanotechnol.* 3 (2012) 909-919.
- [212] J. Casanovas, C. Aleman, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 4823-4830.
- [213] M. Kertesz, C.H. Choi, S.J. Yang, *Chem. Rev.* 105 (2005) 3448-3481.
- [214] S. Yang, P. Orlishevski, M. Kertesz, *Synth. Met.* 141 (2004) 171-177.
- [215] H.S.I. Beigi, *Can. J. Chem.* 90 (2012) 902-914.
- [216] W. Bartkowiak, R. Zalesny, J. Leszczynski, *Chem. Phys.* 287 (2003) 103-112.
- [217] G. Chamberlain, P. Cooney, *Chemical Physics Letters* 66 (1979) 88-94.
- [218] G. Rakotonanahary, Spectroscopie des transitions excitoniques dans des puits quantiques GaN/AlGaIn, ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES UNIVERSITE BLAISE PASCAL, CLERMONT II, France.