



HAL
open science

Approches théoriques pour les cellules photovoltaïques : étude des effets de substitution, du greffage et de la géométrie sur les propriétés optiques des sensibilisateurs

Syrine Daoudi

► **To cite this version:**

Syrine Daoudi. Approches théoriques pour les cellules photovoltaïques : étude des effets de substitution, du greffage et de la géométrie sur les propriétés optiques des sensibilisateurs. Chimie théorique et/ou physique. Université de Lorraine; Université de Tunis El Manar, 2020. Français. NNT : 2020LORR0041 . tel-02949213

HAL Id: tel-02949213

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02949213v1>

Submitted on 25 Sep 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Thèse de doctorat en Cotutelle

Pour obtenir le grade de Docteur délivré par

L'Université de Tunis El Manar Et l'Université de Lorraine

Spécialité : Chimie

Présentée et soutenue publiquement par

Syrine DAOUDI

Le 10 Juin 2020

Approches théoriques pour les cellules photovoltaïques : Etude des effets de substitution, du greffage et de la géométrie sur les propriétés optiques des sensibilisateurs

Membre du Jury

M. Majdi Hochlaf, Professeur, Université de Gustave Eiffel

Rapporteur

M. Eric Perpète, Maître de recherche, Université de Namur

Rapporteur

Mme Emilie Gaudry, Professeure, Université de Lorraine

Examinatrice

M. Adel Megriche, Maître de conférences, Université de Tunis El Manar

Examineur

M. Xavier Assfeld, Professeur, Université de Lorraine

Directeur de thèse

M. Youssef Arfaoui, Maître de conférences, Université de Tunis El Manar

Directeur de thèse

Mme Mariachiara Pastore, Chargée de recherche HDR CNRS,

Co-directrice de thèse

Université de Lorraine

Résumé

Cette thèse est composée de deux parties. Dans la première partie, nous avons étudié l'efficacité d'une série de sept colorants organiques à base de porphyrine utilisés pour les cellules solaires sensibilisées par colorants. La modélisation des propriétés optoélectroniques a été effectuée par différentes méthodes de la chimie quantique, en les comparant directement aux données expérimentales. Nous avons déterminé l'énergie verticale des bandes Q_x et Q_y , l'énergie adiabatique d'excitation (E_{0-0}), le potentiel d'oxydation à l'état fondamental GSOP et le potentiel d'oxydation à l'état excité ESOP pour une série de porphyrines. Nous avons également modélisé le mécanisme d'adsorption du colorant DMP sur la surface de semi-conducteur TiO_2 . La performance de diverses fonctionnelles de la DFT, présentant différentes quantités d'échange Hartree Fock et diverses combinaisons de corrélation, dans la prédiction des propriétés optoélectroniques a été évaluée.

Dans la deuxième partie, nous avons analysé l'influence des propriétés structurales sur les propriétés électroniques et optiques d'un complexe de fer II modèle. L'objectif de cette étude est d'examiner l'effet de l'angle de morsure β sur les états excités pour déterminer la valeur optimale de cet angle afin de maximiser l'injection électronique dans la bande de conduction du semi-conducteur au sein des cellules photovoltaïques. Pour cela, nous avons analysé les états électroniques excités à l'aide des orbitales de transition naturelle NTOs (occupées et virtuelles) et le descripteur de la chimie quantique φ_s .

Mots clés : porphyrine, propriétés optoélectroniques, DFT.

Abstract

This thesis is composed of two parts. In the first part, we studied the efficiency of a series of seven organic sensitizers based on the porphyrins employed in water splitting dye sensitized photoelectrochemical solar cells WS-DESPCs. Modeling of the optoelectronic properties was performed using different methods of quantum chemistry, by comparing them directly with the experimental data. We determined the vertical excitation energies of Q_x and Q_y bands, the adiabatic excitation energy E_{0-0} , the ground state oxidation potential GSOP and excited state oxidation potential ESOP. In addition, we have modeled the aggregation of the dye on the TiO_2 semi-conductor surface. The performance of DFT in predicting optoelectronic properties is evaluated by employing various exchange-correlation functionals with different amounts of Hartree-Fock exchange and different combinations of correlation functional.

In the second part, we analyzed the influence of structural properties on electronic and optical properties of one model of iron complex (II). The aim of this study is to examine the bite angle effect on the excited states. This allowed us to determine the optimal value of the bite angle in order to maximize the electronic injection into the conduction band of the semi-conductor. Thus, we analyzed the natural transition orbitals NTOs (occupied and virtual) and the quantum mechanism descriptor ϕ_s .

Keywords: porphyrins, optoelectronic properties, DFT.

Table des matières

Liste des figures.....	iv
Liste des tableaux.....	ix
Introduction générale.....	1
Références.....	5
Chapitre I : Rappels bibliographiques : Méthodes et approximations de la chimie quantique utilisées.....	6
I. Introduction.....	7
II. Généralités.....	7
II.1. L'équation de Schrödinger.....	7
II.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	9
III. Les méthodes ab-initio.....	10
III.1. La méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.....	10
III.2. Corrélation électronique.....	13
III.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	13
III.4. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	14
III.5. Méthode de Kohn et Sham.....	15
III.6. Approximation locale.....	17
III.7. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	18
III.8. Fonctionnelles hybrides.....	19
IV. Bases d'orbitales atomiques.....	23
V. Choix des bases.....	25
VI. La description du solvant.....	26
VII. La méthode TD-DFT.....	27
VIII. Programme de calcul utilisé.....	30

VIII.1. Gaussian.....	30
VIII.2. ADF.....	30
XI. Conclusion.....	31
Références chapitre I.....	32
Chapitre II : Les cellules photovoltaïques : Composition et description du fonctionnement.....	36
I. Introduction.....	37
II. Différents types de cellules photovoltaïques.....	38
II.1. Cellules à base de silicium.....	38
II.2. Cellules solaires organiques.....	40
III. Cellules photoélectrochimiques à colorant.....	42
III.1. Fonctionnement des cellules photoélectrochimiques.....	44
III.2. Les sensibilisateurs.....	49
III.3. Les semi-conducteurs.....	59
II.4. Les catalyseurs (WOC et HEC).....	61
II.5. Modes de greffage au TiO ₂	62
IV. Caractérisation des performances photovoltaïques.....	65
V. Conclusion.....	68
Références chapitre II.....	69
Chapitre III : Modélisation théorique des colorants dérivés de la porphyrine.....	74
I. Introduction.....	75
II. Propriétés spectroscopiques.....	78
II.1. Détails computationnels.....	78
II.2. Spectre d'absorption.....	82
II.3. Energie verticale.....	88
II.4. Energie d'excitation adiabatique E ₀₋₀	96

III. Propriétés redox.....	100
II.1. Potentiel d'oxydation à l'état fondamental (GSOP : Ground State Oxidation State).....	100
III.2. Potentiel d'oxydation à l'état excité (ESOP : Excited State Oxidation Potential).....	104
IV. Adsorption de la DMP à la surface de TiO ₂	106
IV. Conclusion.....	113
Annexe A.....	114
Références chapitre III.....	117
Chapitre IV : Influence de l'angle de morsure sur les propriétés optiques de complexes de Fer.....	119
I. Introduction.....	120
II. Angle de morsure.....	125
III. Détails calculatoires.....	132
III.1. Caractérisation des états électroniques excités.....	133
III.2. Etude des transitions électronique en fonction du « bite angle ».....	135
IV. Conclusion.....	141
Références chapitre IV.....	142
Conclusion générale et perspectives.....	145
Annexe B.....	148
A. Publications, communications et autres activités.....	148
A.1 Publications.....	148
A.2 Communications	148
A.2.1 Posters.....	148
A.2.2 Présentations orales.....	149
A.2.3 Autres.....	149

Liste des figures

Figure II.1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant DSSC.....	39
Figure II.2. Exemples de chromophores utilisés dans une cellule Schottky.....	40
Figure II.3. Schéma d'une cellule Schottky.....	41
Figure II.4. (Gauche) : cellule bicouche ; (Droite) : Matériaux actifs utilisés dans la cellule de Tang.....	41
Figure II.5. Diagramme énergétique représentant les deux mécanismes de génération de charges au sein d'une hétérojonction D/A.....	42
Figure II.6. Principe de fonctionnement d'une cellule à hétérojonction D/A.....	42
Figure II.7. Principe de fonctionnement de cellule solaire photoélectrochimiques à base du colorant DS-PECs, S1 et S2: colorants; WOC: catalyseur d'oxydation de l'eau ; HEC: catalyseur de réduction des protons ; PEM: proton exchange membrane	43
Figure II.8. Comparaison de résultats DFT obtenus au niveau B3LYP/6-31G (d,p) (à gauche) et par voltampérométrie cyclique de films mesurés dans l'acétonitrile (à droite) de quatre polymères différents (PSN, PSeN, PBBT-Tz-FT et PSeS).....	48
Figure II.9. Représentation schématique des valeurs de GSOP calculés (bleu) et expérimentales (noir) pour une série de chromophore L0-L4. Energy scale (eV) referred to NHE.....	49
Figure II.10. Présentation d'une porphyrine et de ses différentes positions fonctionnalisables (les traits en gras mettent en évidence l'aromaticité de la porphyrine)	50
Figure II.11. Représentation schématique des porphyrines A ₄ , A ₃ B, A ₂ B ₂ , A ₂ BC et ABCD.....	51
Figure II.12. Représentation schématique des porphyrines utilisées dans ce travail.....	52
Figure II.13. Les quatre principaux types de profil UV-visible observées pour les bandes Q.....	53

Figure II.14. Localisation du métal par rapport à la cavité porphyrinique en fonction de sa taille.....	54
Figure II.15. Structure des chromophores Cu-2- α -oxymesoisochlorin e4 (gauche) et ZnPorph-4-méthylPh (droite).....	55
Figure II.16. Structure du complexe $\text{Fe}(\text{CH}_2)_6^{2+}$ (β° : Bite angle ou angle de morsure).....	57
Figure II.17. Illustration du phénomène de désactivation (à gauche) des états excités $^1,^3\text{MLCT}$ en passant par des états 3,5MC qui n'injectent pas d'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur, comparé à un diagramme des niveaux d'énergie d'un complexe de ruthénium qui ne souffre pas de cette désactivation.....	57
Figure II.18. Schéma de principe d'une cellule photo-électrocatalytique à colorant pour la photodissociation de l'eau. Les rectangles bleu et verts représentent des colorants, tandis que les cercles bleu ciel et roses représentent des centres catalytiques de réduction et d'oxydation de l'eau, respectivement.....	62
Figure II.19. Types de liaisons formées entre l'acide carboxylique et le TiO_2	63
Figure II.20. Représentation schématique des différentes contributions de l'énergie adiabatique d'excitation E_{0-0} , l'énergie verticale d'absorption $E^{\text{vert-a}}$, l'énergie verticale d'émission $E^{\text{vert-f}}$	67
Figure III.1. Orbitales moléculaires frontières de la MMP.....	76
Figure III.2. Structure des porphyrines étudiées.....	79
Figure III.3. Différence entre l'énergie verticale et l'énergie d'excitation adiabatique.....	82
Figure III.4. Structure de la DMP.....	83
Figure III.5. Spectre d'absorption de la DMP avec différentes fonctionnelles et bases.....	84
Figure III.6. Spectre d'absorption des différents chromophores au niveau $\omega\text{B97X-D/6-31G(d)}$	85
Figure III.7. Spectres d'émission des composés étudiés	87

Figure III.8. Energies d'excitation verticales des porphyrines étudiées avec la géométrie optimisée avec la B3LYP et celle optimisée avec la fonctionnelle testée.....	90
Figure III.9. Ecart moyen absolu (MAD : Mean Absolut Deviation) pour les valeurs des énergies d'excitations verticales des deux bandes Q_x et Q_y par rapport aux données expérimentales.....	94
Figure III.10. Représentation schématique des deux contributions de l'énergie d'excitation adiabatique E_{0-0} , en rouge l'énergie d'excitation verticale à la géométrie optimisée à l'état excité (ΔE_v) et en bleu ciel l'énergie de « distorsion » de l'état fondamental ou ΔE_{dist}	97
Figure III.11. Ecart absolu moyen de comparaison des cinq fonctionnelles de la TD-DFT dans la prédiction de l'énergie adiabatique d'excitation des porphyrines	98
Figure III.12. Présentation schématique des valeurs de GSOP pour tous les dérivés de porphyrines avec différentes fonctionnelles.....	102
Figure III.13. Représentation schématique de ESOP pour les différentes porphyrines étudiée.....	106
Figure III.14. Schématisation des vues de face (gauche) et de côté (droite) de la structure optimisée DMP- $(TiO_2)_{82}$. Les atomes de Ti (TiO_2), O (TiO_2), C, N, O et H sont respectivement gris clair, rose, gris foncé, vert, et rouge.	108
Figure III.15. Présentation des surfaces isotopiques des états DMP- TiO_2 selon Kohn–Sham B3LYP localisés principalement sur le colorant et correspondent aux niveaux LUMO et LUMO + 1.	112
Figure III.16. Calcul de la densité d'états électroniques partielle (PDOS) de DMP (tout rouge) et de TiO_2 (noir) avec les fonctionnelles B3LYP, M06-2X, CAM-B3LYP et ω B97X-D dans l'acétate d'éthyle. Les PDOS ont été complétés avec un élargissement gaussien de 0.2 eV.....	112
Figure III.17. Spectres d'absorptions de différents dérivés de la porphyrine étudiés	115

Figure III.18. Représentation des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO des différents dérivés de porphyrine	115
Figure III.19. Orbitales moléculaires frontières calculées au niveau de B3LYP/ 6-31G(d)	116
Figure IV.1. Illustration du phénomène de désactivation (à gauche) des états excités $^1,^3\text{MLCT}$ en passant par des états $^3,^5\text{MC}$ qui n'injectent pas d'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur, comparé à un diagramme des niveaux d'énergie d'un complexe de ruthénium qui ne souffre pas cette désactivation.....	121
Figure IV.2. Représentation des deux configurations de spin de l'ion Fe^{2+} , BS et HS.....	123
Figure IV.3. Structure du complexe $[\text{Fe}(\text{CH}_2)_6]^{2+}$, selon les deux symétries modèles D_3 et D_{2d} . β est le « bite angle ».....	124
Figure IV.4. Diagramme d'orbitales moléculaires pour un complexe de Fe^{2+} de symétrie O_h où l'on ne considère que l'effet σ donneur des ligands.....	126
Figure IV.5. Diagramme d'OM d'un complexe de Fe^{2+} de symétrie O_h avec 6 ligands σ_{don} et double-face π_{acc} . Les flèches (rouge, rose et orange) indiquent deux types de transitions électroniques localisées sur les orbitales moléculaires : orange pour celles centrée sur le métal (MC); rouge et rose pour celles à transfert de charge métal vers-ligand (MLCT).....	126
Figure IV.6. Complexe $[\text{Fe}(\text{CH}_2)_6]^{2+}$ en symétrie T_h	127
Figure IV.7. Diagramme d'OM du complexe $[\text{Fe}(\text{CH}_2)_6]^{2+}$ en symétrie T_h	128
Figure IV.8. Partie du diagramme d'OM du complexe de symétrie D_3 . Le schéma tout à gauche indique les positions et orientations des supposés ligands bidentates. On indique les labels du groupe T_h à gauche et ceux de D_3 à droite.....	129
Figure IV.9. Partie du diagramme d'OM du modèle de complexe tridentate. La position et l'orientation des ligands sont rappelées à gauche.....	130
Figure IV. 10. Différents types de transitions. MLCT : Transfert de charge du métal vers un ou plusieurs ligands (Ligand to Metal Charge Transfer). MC : Métal centré (Metal Centered).....	133

Figure IV.11. Couple d'orbitales naturelles de transition correspond au 36 ^{ème} état électronique.....	134
Figure IV.12. Energies de transition (en eV) en fonction du « bite angle » (en °) des 96 premiers états excités calculés en TD-B3LYP/6-31+G**.....	136
Figure IV.13. Variations des énergies de transitions (en eV) en fonction du « bite angle » pour le complexe de symétrie D ₃ pour les états MLCT ₁ (en rouge), MLCT ₂ (en rose) et MC (en orange).....	136
Figure IV.14. Variations des énergies de transitions (en eV) en fonction du « bite angle » pour le complexe de symétrie D _{2d} pour les états MLCT ₁ (en rouge), MLCT ₂ (en rose) et MC (en orange).....	137
Figure IV.15. Variations d'énergie orbitalaire (en u.a.) en fonction du « bite angle » (en °) pour le complexe D ₃	138
Figure IV.16. Différences d'énergies orbitales pour le complexe D ₃ en fonction du « bite angle ».....	139
Figure IV.17. Énergie des orbitales moléculaires (en u.a.) pertinentes du complexe D _{2d} (modèle de tridentate) en fonction de β (en °).....	140
Figure IV.18. Différences d'énergies orbitales pour le complexe D _{2d} en fonction du « bite angle ».....	140

Liste des tableaux

Tableau III.1. Distances (Å) et angles (°) dans le dérivé de porphyrine DMP à l'état fondamental et à l'état excité avec les différentes fonctionnelles.....	83
Tableau III.2. Caractéristiques d'absorption UV-visible des composés étudiés dans l'acétate d'éthyle au niveau B3LYP/6-31G(d).....	86
Tableau III.3. Comparaison des valeurs d'énergie verticale des deux bandes Q _x et Q _y obtenues au niveau B3LYP/6-31 G* et B3LYP/6-311G*	89
Table III.4. Comparaison des valeurs des énergies verticales de la bande Q _x calculées avec différentes fonctionnelles avec des données expérimentales	91
Tableau III.5. Comparaison des valeurs des énergies verticales de la bande Q _y calculées différentes fonctionnelles avec des données expérimentales	91
Tableau III.6. Comparaison des valeurs des énergies verticales de la bande Q _x avec les données expérimentales.....	92
Tableau III.7. Comparaison des valeurs des énergies verticales de la bande Q _y avec les données expérimentales.....	93
Tableau III.8. Pourcentage d'échange Hartree-Fock pour les fonctionnelles utilisées.....	93
Tableau III.9. Energie d'excitation adiabatique des différentes porphyrines étudiées.....	97
Tableau III.10. Potentiel d'oxydation à l'état fondamental (GSOP) des différentes porphyrines étudiées.....	102
Tableau III.11. Potentiel d'oxydation à l'état excité (ESOP) des différentes porphyrines étudiées.....	105

Tableau III.12. Potentiel d'oxydation à l'état fondamental et le potentiel d'oxydation à l'état excité obtenu par l'ajout de l'énergie d'excitation verticale $S_0 \rightarrow S_1$ à l'énergie ($-\epsilon_{\text{HOMO}}$). L'unité de différents paramètres est l'eV.....	111
Tableau IV.1. Table de corrélation entre O_h et D_3	129
Tableau IV.2. Table de corrélation entre les groupes O_h et D_{2d}	130
Tableau IV.3. Energies (en u.a.) des orbitales pertinentes pour les 3 symétries considérées. Dans la colonne « nom » on indique le sens chimique habituel des orbitales. Quand elles sont délocalisées sur le métal (m ou M) et sur les ligands (l ou L), la localisation principale est indiquée avec une majuscule.....	131

Introduction générale

Les besoins énergétiques de l'humanité augmentent inexorablement. Cela suscite l'intérêt des chercheurs afin de trouver des alternatives propres et renouvelables aux moyens de production actuels et en développant de nouvelles stratégies. L'énergie solaire est l'une des énergies inépuisables qui représente une source importante des énergies renouvelables. En effet, l'énergie solaire peut être convertie en énergie électrique à l'aide de panneaux solaires, aussi nommées cellules photovoltaïques. Ces dernières peuvent également transformer l'énergie solaire en énergie chimique avec les cellules photoélectrochimiques [1].

Le physicien français Edmond Becquerel a découvert l'effet photovoltaïque en 1839 [2]. Cette première expérience consiste à convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Albert Einstein a démontré la théorie de l'effet photoélectrique en 1905, ce qui lui valut par la suite le prix Nobel de physique en 1921 [3].

Cette source d'énergie renouvelable présente de multiples avantages. Elle est notamment respectueuse de l'environnement, économique, propre, abondante et durable. En effet, à chaque heure, environ 14 TW de rayonnement solaire atteint la surface de la terre soit l'équivalent de la consommation énergétique mondiale d'une année. Dans l'objectif de réduire le coût des cellules solaires, les chercheurs ont concentré leur intérêt sur le développement de nouvelles technologies alternatives à base de matériaux et de stratégies de production peu coûteuses. Cela permettra d'encourager leur utilisation qui est devenue largement répandue pendant ces dernières années. Actuellement, les cellules solaires sensibilisées aux colorants présentent une alternative prometteuse aux cellules solaires classiques et ont exalté de nombreuses recherches depuis les premiers travaux pionniers de Grätzel et coll. en 1991[4]. Contrairement aux cellules classiques, les cellules solaires à colorant sont caractérisées par la mise en œuvre de matériaux hybrides organiques-inorganiques avec des procédés d'élaboration moins coûteux. Les composants de ces cellules sont essentiellement les oxydes métalliques semi-conducteurs photosensibilisés par des colorants organiques. Ce type de cellules photovoltaïques a donné un rendement de 12 % de conversion énergétique [5], ce qui en fait une excellente alternative aux cellules solaires à base de silicium commercialisées pour la communauté [6].

L'étude des cellules photoélectrochimiques sensibilisées par colorants organiques constitue le principal aspect de cette thèse. Nous allons mettre en évidence des relations entre la structure chimique des colorants organiques de type « push-pull » D- π -A et leurs propriétés optoélectroniques de façon à concevoir par la suite des colorants et des cellules plus efficaces. Par ailleurs, ces colorants organiques présentent un certain nombre d'avantages incontestables par rapport à d'autres colorants. Ils sont largement accessibles et peuvent offrir un accès rentable à diverses structures dont les propriétés peuvent être facilement modulées.

Dans ce cadre, nous nous sommes principalement intéressés à la description et la compréhension des propriétés électroniques, spectroscopiques et vibrationnelles de porphyrines à l'aide des méthodes de la chimie quantique [7].

Notre premier objectif est d'examiner l'efficacité des colorants utilisés pour les cellules solaires à colorant à base de porphyrines. Ceci a été modélisé par l'exploitation des différentes méthodes de la chimie quantique par une comparaison directe avec des données expérimentales, afin d'entreprendre l'étude des performances de nombreuses méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour cela, nous avons utilisé la DFT vu qu'elle offre un rapport précision/temps de calculs très favorable par comparaison aux autres méthodes de la chimie quantique.

Nous démontrons que les propriétés spectroscopiques, électroniques, structurales, et électrochimiques sont cruciales pour améliorer le rendement des cellules. En se basant sur la méthode TD-DFT, nous avons déterminé l'énergie verticale des bandes Q_x et Q_y en analysant les spectres d'absorption et l'énergie adiabatique d'excitation (E_{0-0}) pour une série de porphyrines. Du point de vue méthodologique, nous avons évalué la performance de diverses fonctionnelles d'échange avec différentes quantités d'échange Hartree Fock et différentes combinaisons de fonctionnelles de corrélation. De plus, nous avons rapporté le calcul des propriétés redox telles que le potentiel d'oxydation à l'état fondamental (GSOP) et le potentiel d'oxydation à l'état excité (ESOP) pour un ensemble de sept colorants organiques à base de porphyrine. Afin d'adopter la meilleure méthode de calcul pour cette étude, une attention toute particulière a été portée à la bonne fonctionnelle de corrélation qui permet de donner des résultats plus précis pour le calcul de GSOP [8]. Dans l'objectif de déterminer l'énergie d'excitation adiabatique E_{0-0} et par conséquent les ESOP, nous avons élaboré l'optimisation de géométrie d'états excités. Ainsi, nous avons testé diverses fonctionnelles hybrides qui contiennent un grand pourcentage ($\approx 50\%$) d'échange Hartree-Fock non local qui est

indispensable pour éviter la formation de minima artificiels avec un haut degré de transfert de charge.

Au-delà de la détermination des propriétés optiques et électrochimiques d'une série de dérivés de porphyrines méso-tétra-substitués, nous avons modélisé le mécanisme d'adsorption du colorant organique sur la surface de semi-conducteur. Par la suite, nous avons évalué diverses fonctionnelles pour la description des interactions colorant/TiO₂ et l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface colorant organique /TiO₂.

Les complexes du fer II, font l'objet du dernier chapitre du manuscrit, nous avons étudié en particulier l'effet de « l'angle de morsure » ou « *Bite angle* : β » sur la stabilisation des états MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) responsables de l'injection électronique au sein des cellules photoélectriques [9]. Ces complexes montrent une modulation impressionnante de leurs propriétés électroniques, topologiques et spectroscopiques lors du changement de valeur l'angle de morsure « β ». Nous avons déterminé dans ce modèle les niveaux d'énergie des différents types (MLCT/MC) d'états excités en se basant sur les méthodes de calcul de la chimie théorique.

Le présent travail est composé de deux parties dont chacune regroupe à son tour deux chapitres.

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

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude bibliographique fournissant un aperçu des développements récents et du potentiel d'application des cellules photoélectrochimiques à colorant, la description de leur fonctionnement et leur composition. Ensuite, nous nous sommes concentrés sur la description des colorants organiques du type « push-pull », plus précisément sur les dérivés de porphyrine présentant ainsi les sensibilisateurs utilisés tout au long de ce travail. Nous avons présenté également les différents isomères des porphyrines montrant leur flexibilité.

Le troisième chapitre est dédié à l'évaluation de différentes fonctionnelles pour étudier les états électroniques excités en TD-DFT. Cette évaluation est intéressante grâce à son faible coût de calcul et sa précision dans la description des états excités. Ce chapitre inclut aussi la

comparaison des résultats théoriques des énergies verticales (Q_x et Q_y) et de l'énergie adiabatique E_{0-0} qui illustrent la complémentarité expérience/théorie dans la meilleure compréhension du fonctionnement des cellules solaires. Nous avons étudié également les propriétés structurales et électroniques de ces sensibilisateurs. Une partie majeure de ce chapitre portera sur la détermination des propriétés électrochimiques de porphyrines plus précisément sur le GSOP et le ESOP afin d'explorer l'effet de différents termes d'échange et de corrélation sur la précision des résultats de GSOP et par conséquent de ESOP. Nous avons fini la dernière section du troisième chapitre par la description de la modélisation du mécanisme d'adsorption du colorant organique (DMP) sur la surface de semi-conducteur, en se basant sur le programme ADF (Amsterdam Density Functional). Ce logiciel est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Nous avons discuté, dans cette section, la performance des différentes approches de la DFT dans la description adéquate des différentes propriétés redox liées à l'injection électronique dans la bande de conduction semi-conductrice. Étant donné que nous nous sommes intéressés également à la réorganisation de la structure électronique du colorant et de semi-conducteur suite à la formation des liaisons chromophore-TiO₂, nous avons introduit la structure et l'alignement de l'énergie des états excités du colorant avec le semi-conducteur.

Les complexes de fer II ont fait l'objet du quatrième chapitre. Nous avons élucidé, dans cette partie, le lien entre l'effet géométrique et la spectroscopie d'absorption électronique. Ceci a été illustré par l'examen de l'influence de l'angle de morsure sur l'énergie des états MC (Metal Centered) et MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer). Notons qu'expérimentalement l'effet du « *bite angle* » n'est pas juste un effet géométrique, il peut être également influencé par la structure électronique du ligand. Dans le but d'étudier d'une manière approfondie l'effet géométrique du « *bite angle* », les complexes qui ont été choisis dans ce travail sont ceux avec des ligands non liés ($\text{Fe}(\text{CH}_2)_6^{2+}$). Nous avons choisi d'examiner l'effet de l'angle « *bite* » sur les deux symétries D_{2d} pour simuler des ligands tridentates, et D_3 pour simuler des ligands bidentates.

Références :

- [1] K. S. Chandra Babu, O. N. Srivastava and G. V. Subba Rao *Current Science* Vol. 66, No. 10, pp. 715-729, 1994
- [2] E. Becquerel, « *Mémoire sur les effets électriques produit sous l'influence des rayons*», vol. 8, pp. 561,1839.
- [3] A. Einstein,*Annalen der Physik*, vol. 17,pp. 132-148, 1905.
- [4] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, vol. 353, pp. 737, 1991.
- [5] A. Yella, H.W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W.G. Diau, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, vol.334, pp. 629, 2011.
- [6] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, and H. Kalt, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 12, pp. 1–4, 2007
- [7] W. M. Campbell *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 32, pp. 11760–11762, 2007.
- [8] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, A. *Nanotechnology*, vol. 19, pp. 424002, 2008
- [9] T. Duchanois *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2015, no. 14, pp. 2469–2477, 2015.

**CHAPITRE I : Rappels bibliographiques:
Méthodes et approximations de la chimie
quantique utilisées**

I. Introduction :

Actuellement, la modélisation théorique basée sur les méthodes de la chimie théorique prouve son efficacité à résoudre de multiples problèmes dans divers domaines de la chimie. L'intérêt de ces méthodes modernes s'avère dans la possibilité de procéder à une étude préparatoire, peu coûteuse, d'un tel phénomène d'intérêt spectroscopique afin de bien planifier une analyse expérimentale qui sera coûteuse, dans le but de diminuer les gaspillages et les pertes du temps.

La simulation numérique présente une classe importante de méthodes de la chimie théorique. Elle est basée sur la mécanique quantique des systèmes moléculaires et permet d'analyser les propriétés physico-chimiques, spectroscopiques et électrochimiques des différents systèmes. Vu l'importance de cette branche de la chimie, plusieurs chercheurs se sont intéressés au développement de nouvelles méthodes de chimie quantique et de l'implémentation de ces dernières dans les codes informatiques. Pour cette raison, l'étude théorique de certains phénomènes physiques et chimiques devient très accessible grâce (1) aux développements méthodologiques récents en chimie quantique et, (2) à la forte montée en puissance des performances de ressources informatiques qui permettent d'apporter des réponses satisfaisantes pour la réactivité chimique.

Le premier chapitre sera consacré à des rappels bibliographiques sur les fondements théoriques de la chimie quantique, en décrivant les principales méthodes et approximations utilisées dans ce travail.

II. Généralités :

II.1. L'équation de Schrödinger :

Nous étudierons dans cette thèse une série de colorants organiques d'intérêts spectroscopiques et électrochimiques. Ces derniers sont constitués de « n » électrons et « N » noyaux de masse respectives m_e et m_N . Par conséquent, on peut définir ces systèmes par leur fonction d'onde Ψ qui contient toutes les informations nécessaires qu'on veut connaître sur ces colorants. Cette fonction d'onde est la solution de l'équation de Schrödinger [1] qui est une équation fondamentale pour décrire l'évolution temporelle et spatiale de la fonction d'onde :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.1.1})$$

Où \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien du système, et E la valeur propre (énergie du système) associée à la fonction propre Ψ (décrivant l'état du système).

La résolution de cette équation, donc la détermination des énergies propres nous offre la possibilité de connaître certaines propriétés physico-chimiques du système étudié tel que les spectres électroniques d'absorption, d'émission, la géométrie moléculaire, les descripteurs de réactivité...

En se basant sur la fonction d'onde, on peut citer les trois postulats de base de la chimie quantique. Le premier postulat est le principe d'incertitude de Heisenberg qui stipule qu'on ne peut pas déterminer la position et la vitesse d'une particule au même temps. Le second postulat définit la dynamique du système [2] :

$$\hat{H}\Psi(r, t) = i \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} \quad (\hbar = 1) \quad (\text{II.1.2})$$

Où \hat{H} représente l'opérateur multiélectronique. Cette équation est utilisée principalement pour la détermination des propriétés moléculaires des problèmes dépendants du temps. Notons que pour les états stationnaires, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (\text{II.1.3})$$

Avec E correspond à l'énergie stationnaire. Dans le cas non relativiste, l'opérateur \hat{H} peut s'exprimer en unités atomiques, et il décrit à la fois les termes potentiel et cinétique du système étudié [2].

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (\text{II.1.4})$$

Où i et j représentent les électrons, A et B les noyaux, M_A et Z_A désignent respectivement la masse et la charge du noyau considéré, (r_{ij}) , (r_{iA}) et (r_{AB}) sont respectivement les distances entre électrons i et j , entre électron i et noyau A et entre noyaux A et B.

Les deux premiers termes représentent les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et celui des noyaux. Les seconds termes désignent chacun l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux, la répulsion électronique et la répulsion nucléaire.

La résolution analytique exacte n'est applicable qu'aux systèmes à un électron (Hydrogène et Hydrogénoïdes), on doit eu recours à certaines approximations. Une des approximations les

plus importantes appliquées à l'équation de Schrödinger est l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.2. Approximation de Born-Oppenheimer:

Dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger, Born et Oppenheimer stipulent que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons [3,4]. De cette manière, les électrons se déplacent dans un champ des noyaux immobiles et par conséquent il devient possible de négliger l'énergie cinétique des noyaux. De ce fait, l'expression de l'hamiltonien sera simplifiée et l'équation de Schrödinger indépendante du temps se réduit à un problème purement électronique. Ainsi, l'opérateur hamiltonien total devient la contribution d'un opérateur électronique et un opérateur nucléaire :

$$\widehat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^{Na} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.2.1})$$

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{en} + \widehat{V}_{ee} \quad (\text{II.2.2})$$

Malgré ces approximations, la résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger reste impossible à l'exception de l'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. On peut mentionner que dans cette équation, le terme biélectronique V_{ee} empêche toute séparation de l'électron i de la contribution des autres électrons j . C'est pourquoi, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger devient impossible pour les systèmes polyélectroniques. Pour cette raison, il est évidemment nécessaire de faire d'autres approximations dans le but de mieux comprendre les interactions électroniques. En effet, on distingue, deux types d'approximations : la première est basée sur la fonction d'onde nommée la méthode Hartree Fock et la seconde est basée sur la densité électronique dite la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Dans la suite, nous détaillerons les méthodes indépendantes du temps notamment Hartree-Fock (HF) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT). Ensuite, nous décrirons les différentes fonctionnelles employées tout le long de ce travail.

III. Les méthodes ab-initio :

III.1. La méthode auto-cohérente de Hartree-Fock:

On peut définir la méthode Hartree Fock (HF) comme étant une méthode variationnelle parmi les méthodes *ab initio* [5,6]. Elle permet de déterminer les orbitales et les énergies associées d'un atome ou d'une molécule, en tenant compte de la moyenne des interactions électrostatiques entre les électrons. Par ailleurs, les méthodes ab initio les plus récentes ont comme point de départ cette méthode HF [7,8].

En effet, le principe de cette méthode consiste à remplacer l'interaction instantanée entre les électrons. Ces derniers supposés indépendants les uns des autres par un champ moyen ressenti par chacun d'eux de la part de tout autre électron. Dans ces conditions, la fonction d'onde polyélectronique Ψ_e est définie comme étant le produit de toutes les fonctions monoélectroniques nommées spin orbitales ϕ_i . On peut exprimer les spin-orbitales ϕ_i sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace relative à l'électron i et d'une fonction de spin σ_s .

$$\phi_i = \varphi_i \sigma_s \quad (\text{III.1.1})$$

Alors, on peut associer à la fonction d'onde une fonction α ou β selon la nature du spin de l'électron ($+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$) de telle sorte que la fonction d'onde électronique associée s'écrit :

$$\Psi_e = \phi(1)\phi(2) \dots \dots \dots \phi(n) \quad (\text{III.1.2})$$

La fonction d'onde de Hartree ne vérifie ni le principe d'indiscernabilité des électrons ni le principe d'exclusion de Pauli. Pour tenir-compte des deux principes, Fock [7] a proposé d'écrire la fonction d'onde totale Ψ sous forme d'un déterminant, appelé déterminant de Slater [9] où les fonctions d'onde monoélectroniques s'écrivent comme le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin ($\psi_i = \varphi_i \alpha$ ou $\psi_i = \varphi_i \beta$)

$$\Psi_e(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} (\varphi_1\alpha)^1(\varphi_1\beta)^1 & \dots & (\varphi_N\alpha)^1(\varphi_N\beta)^1 \\ \vdots & \dots & \vdots \\ (\varphi_1\alpha)^N(\varphi_1\beta)^N & \dots & (\varphi_N\alpha)^N(\varphi_N\beta)^N \end{vmatrix} \quad (\text{III.1.3})$$

Par conséquent, on peut écrire l'énergie Hartree-Fock (HF) électronique sous la forme suivante :

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (\text{III.1.4})$$

Ou, de façon plus simple, on peut écrire

$$\Psi_e(1,2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_1 \bar{\phi}_1 \phi_2 \bar{\phi}_2 \dots \phi_N \bar{\phi}_N| \quad (\text{III.1.5})$$

En d'autres termes, l'opérateur hamiltonien s'écrit comme la somme d'opérateurs monoélectroniques h_i et biélectroniques h_{ij} :

$$\hat{H} = \sum_i h_i + \sum_j \sum_{i>j} h_{ij} \quad (\text{III.1.6})$$

$$h_i = -\frac{\Delta_i}{2} - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}} \quad \text{et} \quad h_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.1.7})$$

Toutefois, le terme biélectronique $\frac{1}{r_{ij}}$, qui entraîne le couplage de tous les mouvements des électrons, constitue le problème et le défi de toutes les méthodes de la chimie quantique. Étant donné qu'on ne peut pas résoudre ce terme exactement, les méthodes de la chimie quantique diffèrent l'une à l'autre par la façon de l'approcher. La méthode Hartree-Fock ou méthode du champ auto-cohérent permet d'approximer la solution en introduisant l'opérateur monoélectronique de Fock F_i . En outre, cette méthode définit la contribution biélectronique comme une somme d'opérateurs monoélectroniques.

Notons que chacun des n opérateurs monoélectroniques représente l'influence moyenne du champ électrostatique des $n-1$ autres électrons. On définit ainsi l'opérateur monoélectronique en fonction des opérateurs de Coulomb et d'échange comme suit :

$$F_i = h_i + \sum_j (J_j - K_j) \quad (\text{III.1.8})$$

En explicitant l'équation (II.1.3) on peut exprimer l'énergie HF en fonction des intégrales mono- et biélectroniques :

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j>1}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (\text{III.1.9})$$

- Le terme ε_i représente l'énergie d'une spin-orbitale.
- Le terme J_{ij} représente l'intégrale de Coulomb. Il correspond à la répulsion entre les distributions de charge de deux électrons. Il peut être interprété comme une répulsion électrostatique classique. Il est donné par l'expression suivante :

$$J_{ij} = \langle \phi_i(i) \phi_j(j) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(i) \phi_j(j) \rangle \quad (\text{III.1.10})$$

- K_{ij} est l'intégrale d'échange. Elle n'a pas de signification physique au sens classique. Elle provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Elle s'exprime sous la forme :

$$K_{ij} = \langle \phi_i(i)\phi_j(j) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(j)\phi_j(i) \rangle \quad (\text{III.1.11})$$

- V_{NN} est l'énergie de répulsion coulombienne des noyaux. Le signe (-) provient de l'antisymétrisation de la fonction d'onde par échange de deux électrons (pour satisfaire le principe d'exclusion de Pauli). L'intérêt du déterminant de Slater repose sur la décomposition de la fonction d'onde à plusieurs électrons à des fonctions d'onde à un seul électron. Dans ce cas, la résolution de l'équation de Schrödinger se fait par la résolution de plusieurs équations dont la solution donne la fonction d'onde d'un seul électron appelée orbitale électronique et l'énergie correspondante. Les électrons de la molécule assemblent les N orbitales orthonormalisées de plus basse énergie avec l'appariement des spins sur chaque orbitale. Dans ce cas, on parle de l'approche HF restreinte (en anglais Restricted Hartree-Fock RHF) qui traite les systèmes à couches fermées et permet de décrire une paire d'électrons en fonction d'une même orbitale d'espace ϕ_i et deux fonctions de spins différentes (up et down).

$$\phi_i = \varphi_i \alpha \quad (\text{III.1.12})$$

$$\bar{\phi}_i = \varphi_i \beta \quad (\text{III.1.13})$$

En revanche, il existe l'approche HF non restreinte (en anglais Unrestricted Hartree-Fock UHF) qui est principalement appliquée aux systèmes à couches ouvertes. Le traitement de deux spins orbitales "up" et "down" se fait indépendamment les uns aux autres, ce qui provoque le dédoublement du nombre d'intégrales à calculer.

$$\phi_i = \varphi_i^x \alpha \quad (\text{III.1.14})$$

$$\bar{\phi}_i = \varphi_i^y \beta \quad (\text{III.1.15})$$

➤ **Limite de la méthode HF :**

L'énergie HF représente 99% de l'énergie totale exacte du système, elle sous-estime l'énergie d'interaction entre les électrons car elle remplace l'interaction réelle inter-électronique par une interaction moyenne des électrons où le mouvement d'un électron particulier ne dépend pas explicitement de celui des autres. Le 1% de l'énergie totale restante représente l'énergie de

corrélation électronique. Certes, la méthode HF présente un modèle efficace pour décrire certaines propriétés physicochimiques atomiques ou moléculaires mais la contribution de l'énergie de corrélation reste très faible par rapport à l'énergie exacte.

III.2. Corrélation électronique :

A vrai dire, l'introduction d'une certaine flexibilité des orbitales moléculaires donnant lieu à une description par plus d'un déterminant de Slater de la fonction d'onde, permet de bien récupérer une grande partie de l'énergie de corrélation. De ce fait, on distingue deux types de corrélations électroniques : la corrélation statique et la corrélation dynamique.

- **Corrélation statique** : C'est la corrélation relative à la nature multi-configurationnelle de la fonction d'onde afin d'obtenir une description qualitativement correcte de la structure électronique du système. On note qu'elle joue un rôle très important dans un système lorsqu'au moins deux des déterminants sur lesquels s'exprime la fonction d'onde interagissent. De tels cas se présentent ainsi lorsque les orbitales sont dégénérées. Les situations de quasi-dégénérescence se rencontrent notamment dans des états excités ou à la limite de dissociation. Cette forme de corrélation est récupérable à longue portée et elle se corrige facilement car les états quasi-dégénérés sont très peu nombreux. Ceci est possible lorsque (1) l'état considéré est un état à couches ouvertes de bas spin ou (2) plusieurs orbitales sont dégénérées.
- **Corrélation dynamique** : Elle s'agit d'une corrélation qui tient compte de la séparation électronique instantanée. Dans ce cas, le rôle des déterminants est d'évaluer la probabilité de trouver deux électrons au même endroit.

Autrement dit, l'approche de la corrélation électronique représente l'objectif de différentes méthodes, considérons comme exemple les méthodes de perturbation de Moller-Plesset d'ordre 2 (MP2) ...

Dans ce cadre, on peut mentionner les méthodes post Hartree-Fock qui sont basées sur la fonction d'onde de référence, autrement dit, un seul déterminant de Slater. Celui-ci établit par conséquent une fonction d'onde qui peut être modifiée pour l'améliorer dans la suite.

III.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

On s'intéresse dans cette partie à reprendre les fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) en présentant le terme de corrélation via une fonctionnelle d'échange et de

corrélation. Cette méthode présente principalement une alternative de la méthode HF qui trouve ses origines dans le modèle développé par Ethan Thomas [10] et Enrico Fermi [11], en montrant l'intérêt de prendre en considération la corrélation électronique de façon simple. L'idée fondamentale de la DFT consiste à relier la densité électronique à l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ des particules pour décrire l'état fondamental d'un système [12]. Cependant, la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [13]. Ces chercheurs ont établi une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique $E[\rho(\mathbf{r})]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis d'avoir les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité, et d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1964, Kohn et Sham (KS) ont proposé une base théorique exacte à la DFT sous forme d'un ensemble d'équations monoélectroniques à partir desquelles il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale [14].

III.4. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'idée générale de l'approche établie par Pierre Hohenberg et Walter Kohn consiste à reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. Cette formulation est applicable pour tout système de particules en interaction, évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn en 1964 [13].

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que toutes les propriétés d'un système (fonction d'onde, potentiel externe, ...) peuvent être déterminées en se basant sur la densité électronique de l'état fondamental.

Par conséquent, on peut utiliser la densité électronique comme variable de départ pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique.

Rappelons l'expression de l'hamiltonien électronique d'un système polyélectronique (III.4.1) :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i + \sum_j \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^N v(r_i) \quad (\text{III.4.1})$$

$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$: Représente le potentiel externe d'attraction de l'électron (i) avec les noyaux

Le nombre total d'électrons correspond à l'intégration de la densité électronique ponctuelle $\rho_0(r)$ au point r sur toute l'espace :

$$\int \rho_0(r)dr = N \quad (\text{III.4.2})$$

L'énergie totale peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles :

$$E_0[\rho_0] = V_{ne}[\rho_0] + T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (\text{III.4.3})$$

Avec :
$$V_{ne}[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r) dr \quad (\text{III.4.4})$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(r)v(r)dr + F[\rho_0] \quad (\text{III.4.5})$$

Avec :
$$F[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (\text{III.4.6})$$

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn stipule qu'il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(r)]$ qui est la fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $v(r_i)$. Pour chaque $v(r_i)$ particulier, on peut prédire l'énergie de l'état fondamental du système comme la valeur minimisant cette fonctionnelle et donc la densité $\rho(r)$ qui lui est associé. Elle correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental.

Bref, l'énergie apparaît alors comme étant une fonctionnelle de la densité. Ainsi, pour tout potentiel extérieur, la densité minimisant cette fonctionnelle représente la densité exacte de l'état fondamental.

III.5. Méthode de Kohn et Sham :

D'après les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, il devient possible de résoudre l'équation de Schrödinger en tenant compte de la densité électronique comme une variable principale, mais ceci reste sur le plan théorique puisqu'il n'y a aucun moyen de calculer l'énergie E_0 à partir de ρ_0 jusqu'à 1965, où Kohn et Sham [15] ont proposé une méthode pratique pour déterminer E_0 à partir de ρ_0 . Ils ont considéré un système fictif de référence, noté s , constitué par les N électrons non interagissant.

Le système de référence est choisi de telle façon à avoir :

$$\rho_s(r) = \rho_0(r) \quad (\text{III.5.1})$$

Etant donné que les électrons n'interagissent pas entre eux dans le système de référence, l'hamiltonien de système de référence s'écrit alors :

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^N h_i^{KS} \quad (\text{III.5.2})$$

Avec :
$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \quad (\text{III.5.3})$$

Par conséquent, les équations de Kohn et Sham, pour l'électron i , peuvent s'écrire comme suit :

$$h_i^{\text{KS}} \varphi_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i^{\text{KS}} \varphi_i^{\text{KS}} \quad (\text{III.5.4})$$

Où φ_i^{KS} est l'orbitale de Kohn et Sham de l'électron i .

Soit ΔT la différence de l'énergie cinétique entre le système réel (électrons interagissant) et le système fictif (électrons non-interagissant) :

$$\Delta T = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (\text{III.5.5})$$

Donc, la différence entre la vraie répulsion électron-électron et la répulsion coulombienne entre deux distributions de charge ponctuelle s'écrit :

$$\Delta V = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{III.5.6})$$

Par conséquent, l'énergie s'exprime :

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (\text{III.5.7})$$

Notons que le terme d'échange est associé aux interactions entre les électrons de même spin tandis que le terme de corrélation représente celles entre électrons de spin opposé. La fonctionnelle d'énergie d'échange- corrélation est définie comme suit :

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (\text{III.5.8})$$

Donc l'énergie s'écrit :

$$E_v = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (\text{III.5.9})$$

La difficulté majeure pour les calculs DFT, selon Kohn et Sham, réside dans la construction de la bonne approximation pour prédire la valeur exacte de l'énergie échange corrélation E_{xc} .

Les orbitales de KS permettent de calculer la densité électronique ρ_0 à l'aide de la formule suivante :

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^N |\varphi_i^{\text{KS}}|^2 \quad (\text{III.5.10})$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est défini comme la dérivée de l'énergie échange-corrélation E_{xc} par rapport à la densité électronique :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{III.5.11})$$

Cependant, le point crucial en DFT est que les potentiels d'échange et de corrélation ne sont pas connus de façon précise. À ce stade, plusieurs formules approchées pour ces potentiels ont été proposées dans la littérature, et elles donnent de meilleurs résultats que ceux fournis par la

méthode Hartree-Fock. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une énergie d'échange et de corrélation. Dans ce qui suit, on va décrire les fonctionnelles d'échange et de corrélation utilisées dans cette thèse.

III.6. Approximation locale :

➤ Approximation de la densité locale LDA :

L'approximation locale dite (LDA) [16] constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Elle considère la densité comme localement constante dans tout l'espace. Elle stipule qu'en chaque point r d'une distribution électronique inhomogène où la densité est $\rho(r)$, les valeurs de E_x et de $E_x[\rho(r)]$ se comportent identiquement au gaz uniforme d'électrons. Celle-ci est décrite comme la montre l'expression suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (\text{III.6.1})$$

$\varepsilon_{xc}(\rho(r))$ Correspond à l'énergie d'échange-corrélation et peut être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{III.6.2})$$

La contribution résultant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est provenue de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (\text{III.6.3})$$

Donc
$$E_x^{LDA} = \int \rho \varepsilon_x dr = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr \quad (\text{III.6.4})$$

Le terme de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ est exprimé par la formule de Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) [17]. Cette formule assez compliquée est donnée à la page 183 dans la référence [18].

➤ Approximation de la densité de spin locale LSDA :

La difficulté en LDA est qu'elle ne permet pas de donner de bons résultats dans le cas des molécules à couches ouvertes et des géométries des molécules près de leur état de dissociation puisque les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales KS spatiales. L'approximation LSDA fut initialement proposée par John C. Slater [19], elle distingue entre les orbitales des électrons de spins opposés ($\varphi_{i\alpha}^{KS}$ pour les électrons de spin α et $\varphi_{i\beta}^{KS}$ pour les électrons de spin β). Par conséquent, l'énergie d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (\text{III.6.5})$$

La fonctionnelle d'énergie d'échange s'écrit alors :

$$\varepsilon_x(\rho) = -2^{(1/3)} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho^\alpha(r))^{1/3} (\rho^\beta(r))^{1/3} \quad (\text{III.6.6})$$

III.7. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Les approximations LDA et LSDA sont basées sur le modèle de densité électronique ρ uniforme. Dans le cas opposé, certains systèmes moléculaires sont caractérisés par la densité électronique inhomogène (densité variable dans l'espace). Dans ce cas, il faut introduire le gradient de la densité dans la description des effets d'échange et de corrélation permettant de prendre la variation de la densité au voisinage de chaque point. C'est ce qu'on appelle les méthodes GGA (*Generalized gradient approximation*), et parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA [20] comme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (\text{III.7.1})$$

Où f est une fonction des densités de spin et de leurs gradients.

E_{xc}^{GGA} est divisé en deux contributions : échange et corrélation

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (\text{III.7.2})$$

Globalement, on peut distinguer deux types de fonctionnelles GGA selon deux types de procédures de construction différentes. L'un est de nature empirique, il consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [21], PW (Perdew-Wang) [22] ou bien encore mPW (modified Perdew-Wang) [23]. Le deuxième type consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique. Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [24], P (Perdew86) [25] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [26] sont construites de cette manière. Il existe également des fonctionnelles exprimées en fonction de la densité d'énergie cinétique, en plus du gradient généralisé et de la densité locale sont appelés méta-GGA (M-GGA). Leurs précisions sont les plus souvent du même ordre de grandeur que celles des fonctionnelles GGA. Une fonctionnelle performante de cette famille est celle de Tao, Perdew, Staroverov et Scuseria (TPSS) [27]. On peut citer aussi d'autres exemples de ce type de méta-GGA comme celles élaborées par van Voorhis et Scuseria : la

fonctionnelle VSXC [28], celle de Handy [29].

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir du milieu des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA. La fonctionnelle d'échange-corrélation hybride représente l'une des fonctionnelles les plus utilisées que l'on va détailler par la suite.

III.8. Fonctionnelles hybrides :

Dans cette section, on va mettre l'accent sur une nouvelle génération de fonctionnelles qui est apparue depuis les années 90, celle de fonctionnelles « hybrides » [30]. Becke a suggéré de combiner une partie de l'énergie d'échange du type Hartree Fock et des fonctionnelles de la densité. La description complète de l'échange et de la corrélation électronique est obtenue en combinant une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. L'emploi de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, tel que la partie échange HF présente 50% ; connue par la fonctionnelle « half and half », qui est considérablement développée après [31].

La conversion d'un système de référence « sans interaction » en un système en interaction constitue l'origine du terme connexion adiabatique. On peut montrer que l'énergie d'échange-corrélation peut être déterminée comme :

$$E_{xc} = \int_0^1 \langle \psi(\lambda) | V_{xc}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (\text{III.8.1})$$

Où λ décrit l'ampleur de l'interaction électronique, la force du couplage électronique qui varie entre deux cas limites. Lorsque $\lambda = 0$, l'équation correspond à la valeur de l'énergie d'échange HF du système sans aucune interaction entre les électrons, mais calculée avec les orbitales de Kohn-Sham (c'est ce qu'on dit souvent l'échange "exact"). Il n'y a pas, par conséquent, d'énergie de corrélation. Pour $\lambda=1$, nous avons un système réel en interaction complète. La totalité de l'échange-corrélation est décrite par une fonctionnelle DFT. L'intégration revient à introduire une partie de l'échange exact dans la fonctionnelle de l'énergie afin de remédier au défaut de la correction GGA du modèle du gaz uniforme d'électrons.

L'intégration entre les deux systèmes limites se passe à densité constante et à configuration

électronique fixe, ce qui est à l'origine des fonctionnelles dites hybrides du type ACMi (Adiabatic Connexion Model) avec i représentant le nombre de paramètres empiriques introduits. Les hybrides ACM1 utilisent un seul paramètre pour corriger la GGA.

$$E_{xc}^{ACM1} = (1 - \lambda_i)E_x^{DFT} - \lambda_i E_x^{HF} + E_c^{DFT} \quad (\text{III.8.2})$$

Le paramètre λ_i est généralement semi-empirique : plusieurs auteurs des méthodes hybrides ont proposé d'ajuster ce paramètre afin de mieux coller à la réalité. On citera par exemple B1PW91, B1LYP, PBE0 [32,33], ... Ce paramètre de mélange entre les parties DFT et HF est fixé uniquement par des considérations théoriques : on parle d'ACM0. Testé sur un jeu de molécules de référence ainsi que pour des molécules faisant intervenir des métaux. Il est décrit par l'expression suivante :

$$E_{xc}^{PBE} = \frac{3}{4}E_x^{HF} + \frac{1}{4}E_x^{DFT} + E_c^{PBE} \quad (\text{III.8.3})$$

Il s'agit de fonctionnelles hybrides obtenues par combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange corrélation PBE et d'échange Hartree-Fock.

Actuellement, la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT est B3LYP. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride établie par combinaison linéaire entre des fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA et d'échange Hartree-Fock. B3LYP signifie Becke-3-paramètres- Lee, Yang, Parr est décrite comme suit :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (\text{III.8.4})$$

Où a_0 , a_x et a_c sont des paramètres d'ajustement.

On peut mentionner, également la fonctionnelle hybride séparée spatialement HSE06 qui est capable de décrire correctement les interactions dans les systèmes renfermant des métaux [58]. Cette fonctionnelle permet de combiner une partie d'échange exacte de Hartree Fock (α) et une partie d'échange bien déterminée (w), comme montre l'expression suivante : $E_{xc}^{HSE} =$

$$\alpha E_x^{HF, sr}(w) + (1 - \alpha)E_x^{PBE, sr}(w) + E_x^{PBE, lr}(w) + E_c^{PBE} (\alpha = 0.25, w = 0.2) \quad (\text{III.8.5})$$

Malgré les performances de la fonctionnelle B3LYP, elle ne permet pas de donner de bons résultats pour le calcul de l'énergie d'activation dans les réactions radicalaires ou renfermant un métal de transition. Il est nécessaire donc de définir un modèle avec des quantités d'échange et de corrélation corrigée en fonction du gradient, afin d'adapter cet objectif. Dans cette optique, on peut mentionner la famille de fonctionnelles hybrides modifiées mPW comme suit :

$$E_{xc} = P_2 E_x^{HF} + P_1 (P_4 E_x^{Slater} + P_3 dE_x^{non-local}) + P_6 E_c^{local} + P_5 dE_c^{non-local} \quad (\text{III.8.6})$$

Cette paramétrisation sera illustrée dans la fonctionnelle MPW1K qui permet d'optimiser l'énergie d'activation et l'énergie de réaction renfermant des radicaux libres. En effet, cette méthode est similaire à la fonctionnelle MPW1PW91 mais elle utilise un mélange d'échange exact et de DFT de rapport 0.428 :0.572 [57].

Bien entendu, des fonctionnelles hybrides peuvent être construites à partir de fonctionnelles GGA et méta-GGA. On parle alors de fonctionnelles hybrides GGA comme B3LYP (le pourcentage d'échange exact est 20%), de fonctionnelle hybride méta-GGA comme M06-2X [34]. De ce point de vue, la fonctionnelle d'échange-corrélation peut être également exprimée en fonction de la densité d'énergie cinétique, en plus du gradient généralisé et de la densité locale pour tenir compte des propriétés non locales de la densité. On parle alors de fonctionnelle méta-GGA. Citons par exemple les fonctionnelles TPSSH (10% d'échange HF) [35] ou BMK qui contiennent 42 % d'échange HF [36].

$$\mathbf{BMK:} \quad E_{XC}^{BMK} = E_{X,l} + E_{X,n-l} + E_C + aE_{HF} \quad (a = 0.42) \quad (\text{III.8.7})$$

$$\mathbf{TPSSH:} \quad E_{XC}^{TPSSH} = aE_X^{Exact} + (1 - a)E_X^{TPSS} + E_C^{TPSS} \quad (a = 0.10) \quad (\text{III.8.8})$$

Ces fonctionnelles sont recommandées grâce à leur performance satisfaisante et surtout très fiable quel que soit le système étudié, avec une précision avoisinant les 3kcal.mol⁻¹. De plus, elles présentent l'avantage incontestable d'avoir été extrêmement utilisées, ce qui facilite les comparaisons avec la littérature. De nombreuses fonctionnelles hybrides ont été proposées depuis, parmi lesquelles nous nous contenterons de citer la fonctionnelle PBE0 qui possède 25% d'échange exact, établie à partir des fonctionnelles d'échange et de corrélation de Perdew, Burke et Ernzerhof [37] et devienne hybride par Adamo [38] :

$$\mathbf{PBE0:} \quad E_{XC}^{ACM0} = E_{XC}^{GGA} + \frac{1}{4}(E_X^{HF} - E_X^{GGA}) \quad (\text{III.8.9})$$

Ainsi que la famille de fonctionnelle du Minnesota (28% d'échange exact pour M05 [39], 56% pour M05-2X [40], 27% pour M06, M06-2X contient 54% (2X pour le double d'échange) et 100% pour M06-HF qui est purement HF...) [41].

$$\mathbf{M06-2X :} \quad E_{XC}^{Hyb} = 0.54 E_X^{HF} + 0.46 E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (\text{III.8.10})$$

Précisons que la fonctionnelle PBE0 est une fonctionnelle GGA hybride tandis que celles du Minnesota sont des fonctionnelles méta-GGA hybrides. La particularité intéressante de la série de fonctionnelles du Minnesota est que ces dernières peuvent être intégrées [42]. De ce fait, le développement de nouvelles méthodes plus performantes qui devraient ressembler plus largement aux modèles réalistes contrairement aux fonctionnelles décrites auparavant. En effet, la dispersion joue un rôle très important dans les systèmes chimiques et biologiques, et

de façon plus générale dans tout système pouvant donner lieu à des interactions non-covalentes comme les forces de Van Der Waals. Cette fonctionnelle M06-2X a montré une performance particulière pour reproduire les interactions π -stacking dans les systèmes aromatiques.

Quoique la DFT permette de bien décrire en général les électrons d'un point de vue local, elle est moins efficace à longue portée. Une nouvelle série de fonctionnelle hybride a été développée récemment nommée fonctionnelle à séparation de portée. Dans cette génération, le terme d'échange est découpé en deux termes : un à courte portée et un à longue portée. Chacun de ses deux termes présente un pourcentage d'échange Hartree-Fock différent. Autrement dit, cette famille consiste à traiter séparément les interactions à courte distance par une fonctionnelle de la densité et à longue distance par la fonction d'onde à l'aide d'une fonction erreur erf comme montre le l'expression suivante :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erf}(wr_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(wr_{12})}{r_{12}} \quad (\text{III.8.11})$$

Où r_{12} est la distance interélectronique et le paramètre w qui s'exprime comme l'inverse de la distance, permet de contrôler l'interaction entre deux termes à longue portée ($\frac{\text{erf}(wr_{12})}{r_{12}}$) et à courte portée ($\frac{\text{erfc}(wr_{12})}{r_{12}}$).

Par exemple, on passe de 19 à 65 % d'échange exact pour CAM-B3LYP [48] ainsi qu'avec la méthode LC-wPBE [44].

$$\text{CAM-B3LYP: } E_X^{B3} = (1 - \alpha)E_X^{\text{Slater}} + \alpha E_X^{\text{HF}} + c^{B88} \Delta E_{\infty}^{B88} (\alpha = 0.2, c^{B88} = 0.72) \quad (\text{III.8.12})$$

$$\text{LC-wPBE: } E_X^{\text{LR-DFA}} = E_X^{\text{SR-DFA}}(w) + E_X^{\text{LR-HF}}(w) + E_C^{\text{DFA}} \quad (w = 0.4) \quad (\text{III.8.13})$$

*DFA: Density Functional Approximation, SR: Short Range, LR: Long-Range

Nous avons utilisé également la fonctionnelle hybride avec correction à longue portée ω B97X-D issue de ω B97 renfermant le terme de dispersion empirique pour le traitement à longue portée [56]. Cette fonctionnelle a montré de bonnes performances comparant aux résultats obtenus avec les méthodes conventionnelles de la DFT, dans la prédiction de l'énergie d'atomisation, les interactions non covalentes, les géométries d'équilibre et les énergies des états excités [55]. On note que la fonctionnelle ω B97 s'écrit :

$$E_{xc}^{\omega B97} = E_x^{\text{LR-HF}} + E_x^{\text{SR-B97}} + E_c^{B97} \quad (\text{III.8.14})$$

Par application de la correction de Jeng-Da Chai et Martin Head-Godron, l'expression de l'énergie de la fonctionnelle ω B97X-D devient [56] :

$$E_{DFT-D} = E_{\omega B97X} + E_{dis} \quad (\text{III.8.15})$$

L'énergie de dispersion est définie par rapport à une fonction d'amortissement f_{damp} :

$$E_{disp} = - \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij}) \quad (\text{III.8.16})$$

Avec

$$f_{damp}(R_{ij}) = \frac{1}{1+a\left(\frac{R_{ij}}{R_r}\right)^{-12}} \quad (\text{III.8.17})$$

On constate que cette dernière ne contient pas d'échange Hartree Fock à courte portée comme la plupart des fonctionnelles hybrides à séparation de portée.

En conclusion, certaines fonctionnelles disponibles permettant d'approximer l'énergie d'échange-corrélation. Chacune de ces fonctionnelles présente des avantages et des inconvénients : il n'existe pas encore d'expression analytique exacte pour une fonctionnelle générale permettant de traiter clairement n'importe quel système moléculaire. Par conséquent, le choix d'une fonctionnelle doit se faire en fonction des caractéristiques du système et des propriétés physico-chimiques recherchées ainsi la nature du système étudié (organique, inorganique, contient des métaux de transition, ...). On peut citer jusqu'à présent la fonctionnelle la plus utilisée dans les études de réactivité, mécanistique et la catalyse qui est la B3LYP. Toutefois, cette fonctionnelle souffre de plusieurs défauts qui limitent sa précision pour les interactions non covalentes et celles des longues portées. Par exemple, pour étudier les états excités, il est recommandé d'utiliser les fonctionnelles corrigées à longues portées. En effet, ces dernières ont montré une bonne précision pour déterminer les énergies d'excitations, le transfert de charge, les états excités de Rydberg, la polarisabilité des chaînes longues et les propriétés optiques. Pour cette raison, nous avons évalué différentes fonctionnelles de cette famille afin de déterminer les propriétés optiques d'une série de porphyrines. Nous allons discuter aussi le choix de la bonne fonctionnelle pour la prédiction des propriétés redox (GSOP et ESOP) de ces colorants.

IV. Bases d'orbitales atomiques :

Dans le but de décrire la distribution électronique au sein d'un système moléculaire, on peut utiliser les fonctions de base qui sont des fonctions spatiales. En effet, on peut représenter les fonctions d'onde moléculaires par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA) en formant une base de représentation pour ces orbitales moléculaires (OM) (approximation LCAO). Par conséquent, le choix de cette base dépend de la nature et l'étendue des fonctions analytiques appliquée dans la représentation des orbitales atomiques ou moléculaires. Étant

donné que plus on augmente le nombre de fonctions de bases adaptés au problème, plus la fonction d'onde polyélectronique sera meilleure. Quoique le temps d'obtention d'une solution par la méthode Hartree Fock soit M_{base}^4 , il devient nécessaire de bien choisir une base étendue pour avoir la rapidité de calcul et des résultats acceptables.

Dans ce contexte, on peut mentionner deux types de fonctions de base pour décrire les orbitales atomiques qui sont : les fonctions de Slater et les fonctions Gaussiennes.

➤ **Les fonctions de Slater :**

Les fonctions de Slater STO (Slater Type Orbitals) [49] sont de même type que les fonctions hydrogénoïdes et ont pour expression :

$$N r_a^{n-1} e^{-\zeta r_a} Y_{lm}(\Theta_a, \varphi_a) \quad (IV.1)$$

Où

- $Y_{lm}(\Theta_a, \varphi_a)$: Une harmonique sphérique
- N : un facteur de normalisation
- n : le nombre quantique principale
- r_a : la distance entre l'électron et l'atome a
- ζ : un exposant de STO

On note que dans le cas des systèmes qui renferment plus de deux atomes, l'utilisation des fonctions STO va provoquer quelques difficultés sous l'effet du terme biélectronique.

C'est pour cela, les fonctions gaussiennes ont été introduites afin de simplifier le calcul électronique.

➤ **Les fonctions Gaussiennes :**

Les fonctions Gaussiennes **GTF** (Gaussian Type Function) [50] représentant le produit d'une harmonique sphérique et d'une fonction radiale (ce sont des gaussiennes cartésiennes) de la forme :

$$g_u(r_a) = N x_a^p y_a^q z_a^s e^{-\alpha r_a^2} \quad (IV.2)$$

Où

- r_a : la distance entre l'électron et l'atome a
- N : un facteur de normalisation
- x_a, y_a, z_a : les composantes de \vec{r}_a
- α : paramètre spécifique de l'orbitale monoélectronique
- p, q, s : des nombres entiers

Suivant la valeur de l'exposant α , les orbitales se divisent en deux types :

- ✓ Si α est petit, les OA sont externes ou diffuses
- ✓ Si α est grand, les OA sont internes ou compactes

Les exposants p, q, s sont définis comme suit :

- ✓ $P + q + s = 0$ les GTF sont de type « s »
- ✓ $P + q + s = 1$ les GTF sont de type « p »
- ✓ $P + q + s = 2$ les GTF sont de type « d »

Le développement des OA en série de fonctions GTF nécessite un plus grand nombre de termes que celui en série de fonctions STO. Ainsi, le nombre des intégrales augmente et on aura besoin des bases étendues qui nécessitent plus d'interaction pour atteindre la convergence, donc le calcul sera plus long. Pour éviter ce problème, on utilise une base de fonctions Gaussiennes Contractées [47,48]. Nous détaillerons le développement de ces fonctions dans le paragraphe suivant.

➤ Les fonctions Gaussiennes contractées :

Les fonctions Gaussiennes contractées CGTF (Contracted Gaussian Type Function) sont des combinaisons linéaires des gaussiennes primitives g_u (Eq. IV.2), ayant les mêmes nombres p, q et s mais d'exposant α différent :

$$Y_r = \sum_{u=1}^w d_{ur} g_u \quad (\text{IV.3})$$

Les coefficients d_{ur} sont bloqués dès le départ du calcul variationnel ; w est le nombre de Gaussiennes primitives utilisées. Par conséquent, les CGTF permettent de réduire le nombre de paramètres pour avoir un espace de dimension plus petit. Par exemple, la base 3-21G est une Split Valence-Double Zeta (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : (1) les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives, et (2) les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

V. **Choix des bases :**

Le choix de la base dans les calculs théoriques est très important, il permet d'affiner le résultat en fonction des espèces étudiées.

• Base polarisée:

L'addition de cette base est très pratique dans le but d'avoir une description précise des grandeurs telles que l'énergie de dissociation, les moments dipolaires et multipolaires, ... Ces fonctions nous permettent d'augmenter la flexibilité de la base en tenant compte de la

déformation des orbitales de valence lors de la déformation de la molécule. Ces orbitales sont de type p, d pour l'hydrogène ; d, f et g pour les atomes de la 2^{ème} et 3^{ème} période, ... Les orbitales de polarisation, qui sont des OA de nombre quantique **l** plus élevé que celui des OA de valence, sont très utiles pour la localisation des états de transition. En effet, dans une réaction, des liaisons se coupent, d'autres se créent. Il est donc essentiel de pouvoir bien décrire les déformations du nuage électronique. Ces orbitales sont notées par un astérisque (*). Par exemple, dans la base 6-31G**, des fonctions polarisées sont ajoutées sur les atomes lourds (première étoile) et sur les hydrogènes (deuxième étoile). La base 6-31G** peut être notée également 6-31G (d, p).

➤ **Base diffuse:**

La base diffuse est utilisée pour décrire des espaces situés au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Elle augmente la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. Ces bases sont désignées par un signe + (atomes lourds) ou ++ si la molécule possède des atomes d'hydrogène.

Lors de cette étude, nous avons utilisé la base 6-31 G* pour l'étude de porphyrines et la base diffuse 6-31+G** pour les complexes de Fer (II).

VI. La description du solvant :

Expérimentalement, le solvant joue un rôle très important dans le déroulement des réactions de la chimie organique. De ce fait, il est nécessaire de bien traiter ces systèmes par le calcul théorique, donc il paraît important d'utiliser une méthode permettant d'introduire les effets du solvant dans les calculs DFT et TD-DFT. Les interactions d'un soluté avec le solvant ont une grande influence sur la géométrie, l'énergie, la réactivité et encore la stabilité des espèces chimiques. A partir de l'équation de Poisson, et sous certaines conditions aux limites, plusieurs modèles ont été par la suite proposés. On note que le rôle de solvation dans la réactivité des réactions chimiques a pris un grand intérêt depuis les travaux de recherche de Rivail et coll. en 1973[49].

Il existe deux approches de solvation implémentées dans les programmes de calculs théoriques qui sont :

i) le modèle explicite qui traite le solvant de façon explicite c'est-à-dire on ajoute des molécules de solvant au système étudié et on calcule l'énergie du super-système ainsi formé. L'avantage d'une telle méthode est de tenir compte des interactions spécifiques entre soluté et solvant, telle que les interactions hydrogènes...

Cependant, cette méthode nécessite beaucoup du temps à cause de multiples conformations pour que les molécules puissent s'adopter autour du soluté.

ii) La deuxième approche consiste à traiter le solvant d'une manière implicite. Dans ce cas, le soluté, traité de manière quantique, est placé dans une cavité entourée du solvant considéré comme un continuum diélectrique. On parle alors de la méthode PCM (*Polarisable Continuum Model*) qui tient compte d'une polarisation auto-cohérente entre le soluté et le solvant ainsi que d'une cavité de forme plus réaliste : la cavité du soluté est définie à partir de la sphère de Van Der Waals centrée sur chaque atome (Miertus 1981, Barone 1996 et 2004, Cossi 2002) [50]. La surface de la cavité construite alors par un grand nombre de petits éléments de surface appelés « tesserae ». Le choix du modèle implicite permet de réduire efficacement les temps de calcul, c'est pourquoi nous avons utilisé cette approche dans nos travaux, avec le modèle PCM dans sa formulation C-PCM (Conductor like Polarized Continuum Method) où la méthode du continuum polarisé implantée dans le programme Gaussian09. Dans cette extension (C-PCM), l'effet de polarisation du continuum est représenté d'une manière numérique.

VII. La méthode TD-DFT :

Jusqu'à présent, nous venons de montrer que les méthodes de calculs DFT permettent de décrire l'état fondamental d'un système donné. Or, ce système peut présenter également des états électroniques excités, donc il sera nécessaire de faire appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT. Cette dernière, présente une approche qui décrit des états électroniques excités afin d'interpréter ce qui passe aux niveaux spectroscopique et photochimique. Nous allons utiliser cette méthode afin de calculer les différentes énergies d'excitations (l'énergie verticale et l'énergie adiabatique) d'une série de dérivés porphyriniques ainsi d'analyser les spectres d'absorption et d'émission de ces colorants organiques.

D'autre part, nous avons montré précédemment l'efficacité de la DFT dans la description de multiples propriétés de l'état fondamental avec une précision qui peut rivaliser avec des méthodes *ab initio* corrélées beaucoup plus coûteuses. Par ailleurs, Runge-Gross établit une relation directe entre la densité électronique dépendante du temps et le potentiel dépendant du temps $v[\rho(r, t)]$, par conséquent le potentiel et la fonction d'onde seront dépendants du temps [51], comme le montre cette équation :

$$v(r, t) = v_0(r) + v_1(r, t)\theta(t - t_0) \quad (\text{VII.1})$$

Notons que $\theta(t - t_0)$ présente la fonction échelon qui permet d'assurer que la perturbation a

eu lieu à un temps précédent.

De ce fait, il est donc possible d'étendre la densité dépendante du temps sous cette forme :

$$\rho(r, t) = \rho[v](r, t) \quad (\text{VII.2})$$

Récemment, Gunnarsson et Lundqvist ont prouvé que la TD-DFT présente [52, 53] une généralisation du formalisme de la fonctionnelle de la densité. Cette généralisation offre une voie rigoureuse pour le calcul des spectres d'excitation électronique que nous allons les détailler dans la deuxième partie de ce travail. Dans ce cas, on suppose qu'il existe un système de référence qui dépend du temps sans interaction avec un potentiel extérieur $v_s(r, t)$ tel que la densité électronique $\rho_s(r, t)$ est correspond à la densité exacte du système réel avec interaction $\rho(r, t)$:

$$\rho(r, t) = \rho_s(r, t) = \sum_i^n |\phi(r, t)|^2 \quad (\text{VII.3})$$

Dans le cas de l'existence du potentiel extérieur, le potentiel effectif $v_{eff}[\rho(r, t)]$ peut être exprimé comme la somme d'un potentiel statique des noyaux figés, d'un potentiel dynamique et d'un potentiel dynamique induit par une perturbation dépendante du temps notamment l'application d'un champ électromagnétique oscillant. Dans le but d'évaluer plusieurs propriétés optiques d'un système moléculaire telles que les énergies d'excitation et les forces d'oscillateurs correspondants, il est nécessaire d'estimer la réponse linéaire de la densité à la perturbation extérieure. Considérons un potentiel externe de la forme suivante :

$$v_{eff}[\rho(r, t)] = v^0[\rho(r)] + v^{(1)}[\rho(r, t)] \quad (\text{VII.4})$$

On définit la densité électronique $\rho(r, t)$ comme étant la somme de la densité non perturbée résultante de la résolution des équations de Kohn-Sham dans le potentiel $v^0[\rho(r)]$, et la densité dépendante du temps du premier ordre $v^{(1)}[\rho(r, t)]$. Notons que cette dernière peut être calculée en se basant sur la théorie de la réponse linéaire et permet de calculer les énergies d'excitation du système et les moments de transition associés.

$$\rho(r, t) = \rho^{(0)}(r) + \rho^{(1)}(r, t) \quad (\text{VII.5})$$

$$\vec{\mu}_{ij} = \int \psi_i(r) \hat{\mu} \psi_j(r) dr \quad (\text{VII.6})$$

$\vec{\mu}_{ij}$ est l'opérateur moment dipolaire, ψ_i et ψ_j sont les fonctions d'onde électroniques correspondent respectivement à l'état initial (fondamental) et final (excité) de la molécule. La force d'oscillateur qui permet d'exprimer la probabilité de transition entre deux états dépend de l'énergie de transition ΔE_{ij} de la norme du moment dipolaire de transition élevée au carré :

$$f = \frac{2}{3} \Delta E_{ij} |\vec{\mu}_{ij}|^2 \quad (\text{VII.7})$$

Dans le cas où $f = 0$, bien que la condition de résonance $\Delta E_{ij} = h\nu$ soit remplie, la transition est interdite. On note que la force d'oscillateur présente une grandeur sans dimension, qui peut être exprimée en fonction du coefficient d'extinction molaire mesurée expérimentalement :

$$f = 4.3 * 10^{-9} \int \varepsilon(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \quad (\text{VII.8})$$

Le passage d'un système de l'état fondamental à l'état excité nous offre la possibilité d'évaluer la variation de la densité électronique $\Delta\rho_{ij}(r) = \Delta\rho_j(r) - \Delta\rho_i(r)$ et par conséquent on peut déduire des informations sur le mouvement des électrons lors de l'irradiation. On distingue alors (1) les groupements donneurs d'électrons s'appauvrissent avec $\Delta\rho_D(r) = \Delta\rho_{ij}(r) < 0$, (2) des groupements accepteurs d'électrons s'enrichissent $\Delta\rho_A(r) = \Delta\rho_{ij}(r) > 0$. Sachant que la distance d^{CT} entre les deux barycentres des fonctions $\Delta\rho_D$ et $\Delta\rho_A$ permet de prédire le déplacement global de la densité électronique au moment de l'excitation. La quantité d'électrons résultants de cette excitation peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$Q^{CT} = \int \Delta\rho_A dV \quad (\text{VII.9})$$

On peut calculer la variation du moment dipolaire suite d'une transition énergétique entre l'état fondamental et l'état excité comme le produit de Q^{CT} et d^{CT} :

$$\Delta\mu^{CT} = Q^{CT} \times d^{CT} \quad (\text{VII.10})$$

Malgré les performances de la TD-DFT, cette méthode échoue de quelques électronvolts pour : (1) la détermination des états de Rydberg, (2) des états de valence d'un système π étendu, (3) des états de doubles excitations et (4) dans le cas de transferts de charges importants. On note que le principal défi des deux premières situations réside dans la longue portée. En effet le comportement des fonctionnelles d'échange-corrélation décroît plus rapidement plus qu'en $1/r$ (r étant la distance noyaux-électron). De plus, pour le transfert de charge, il apparut récemment des fonctionnelles hybrides avec différents pourcentages à longue et courte portée qui ont comme objectif principal de reproduire le comportement asymptotique de l'échange à longue distance.

VIII. Programme de calcul utilisé :

VII.1. Gaussian :

Gaussian09 est la dernière version du logiciel Gaussian de la chimie quantique. Ce dernier a été créé par John Pople en 1970 [54]. Leur nom provient de l'utilisation de Pople des orbitales gaussiennes afin d'accélérer le calcul par rapport aux logiciels fondés sur les orbitales de Slater. Il a subi plusieurs mises à jour, ce qui facilite le développement de la chimie computationnelle. Ce logiciel présente un outil puissant de modélisation des systèmes électroniques. Il offre la possibilité de décrire plusieurs propriétés physico-chimiques en utilisant des diverses méthodes comme HF, post HF, ... ou les fonctionnelles de la DFT qu'on a utilisé durant ce travail. Nous avons utilisé le programme Gaussian dans l'optimisation des molécules de porphyrines et dans le calcul des spectres moléculaires (absorption, émission).

Le fonctionnement des cellules photoélectrochimiques sensibilisées par colorant ainsi les chromophores qui seront modélisés par différentes méthodes de la chimie quantique feront l'objet de la partie suivante.

VII.2. ADF :

ADF (*Amsterdam Density Functional*) est un programme populaire de la chimie computationnelle. Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Pour la première fois, ce logiciel a été développé pendant les années 70 par le groupe de E.J. Baerends de l'Université de Vrije à Amsterdam [59-62]. Après, ce logiciel a subi plusieurs mises à jour au cours de son utilisation. Il nous permet d'étudier des complexes en phase gazeuse ou en solution, et de prédire leur structure électronique. Dans notre travail, nous avons utilisé ce logiciel pour modéliser le mécanisme d'adsorption du colorant organique sur la surface de semi-conducteur TiO₂. Avec ce programme, nous avons déterminé les propriétés optoélectroniques ainsi l'alignement des états excités du colorant par rapport à la bande de conduction semi-conductrice. Pratiquement, ce logiciel est basé sur le traitement explicite des noyaux de valence en négligeant les électrons de cœur. Ceci permet de réduire d'une manière significative le temps de calcul surtout si le système étudié est encombré, comme dans le cas de nos systèmes. Contrairement au Gaussian, l'ADF n'utilise pas les bases gaussiennes. Il utilise que ceux de type Slater (STO : Slater Type Orbitals). Dans ce travail, nos calculs ont été effectués avec la base de polarisation double zéta (DZP : Double Zeta Polarization) et les corrections de Grimme D3 [63].

XI. Conclusion

Nous venons de faire l'état de l'art sur les méthodologies utilisées au sein de ce travail.

Nous avons abordé un rappel sur les différentes méthodes et les approximations théoriques de la chimie quantique. En se basant sur l'approche mixte expérience/théorie, nous avons testé la performance de différentes fonctionnelles de la DFT dans la détermination des propriétés optoélectroniques d'une série de colorants organiques et organométalliques. Ces fonctionnelles sont implémentés dans des codes de calculs que nous avons déjà mentionnés dans ce chapitre notamment ; Gaussian, ADF,

L'objectif est de démontrer que le choix de la bonne méthode dépend de certains paramètres : la taille et la nature de système (organique, organométallique), la nature de solvant, type de calcul (optimisation, fréquences, TDDFT ...), état du système (fondamental, excité, oxydé) ...

Références chapitre I:

- [1] E. Schrodinger, *Ann. Phys.*, vol. 76, pp. 361, 1926
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, vol. 79, pp. 489, 1926
- [3] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, vol. 84, pp. 457, 1927
- [4] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford, 1951
- [5] D. R Hartree, *Camb. Phil. Soc.*, vol. 24, pp. 89, 1928
- [6] V. A. Fock, *Z. Phys.*, vol. 61, pp. 126, 1930
- [7] D. C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*. - John Wiley and Sons, 370, 2001
- [8] F. Jensen, *Introduction to Computational chemistry*.- John Wiley and Sons, 429, 2007
- [9] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, vol. 38, no. 6, pp. 1109–1144, 1931.
- [10] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, vol. 23, pp. 713, 1927
- [11] E. Fermi; Attidella Accademia Nazionale dei Lincei, *Classe di Scienze Fisiche, Matematiche Naturali, Rendiconti*, vol. 6, pp. 602, 1927
- [12] (a) R. G. Parr and W. Yang «Density Functional Theory», Oxford University Press, 1989
(b) L. J. Bartolotti and K. Flurchick, *Rev. Comput. Chem.*, vol. 7, pp. 187, 1996
(c) St-Amant. *Rev. Comput. Chem.*, vol. 7, pp. 217, 1996
(d) T. Ziegler. *Chem. Rev.*, vol. 91, pp. 651, 1991
(e) E. J. Baerends et O. V. Gritsenko. *J. Phys. Chem.*, vol. 101, pp. 5383, 1997
- [13] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev.*, vol. 136, no 3B, pp. B864-B871, 1964
- [14] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *J. Phys.*, vol. 58, pp. 1200, 1980
- [15] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. 1133, 1965
- [16] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, vol. 37, pp. 785, 1988
- [17] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, vol. 58, pp. 1200, 1980
- [18] F. Jensen « Introduction to Computational Chemistry », John Wiley & Sons, 1999
- [19] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 3, pp. 385-390, 1951
- [20] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865, 1996
- [21] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098, 1988

- [22] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Rev. B*, vol. 54, no. 23, pp. 16533-16539, 1996
- [23] C. Adamo et V. Barone, *J. Chem. Phys.*, vol. 108, pp. 664, 1998
- [24] A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098-3100, 1988
- [25] J.P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 12, pp. 8800-8802, 1986
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, 1996
- [27] J. P. Perdew, J. Tao, V. N. Staroverov, *J. Chem. Phys.*, vol. 120, pp. 6898, 2004
- [28] T. Van Hoohris et G. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, vol. 109, pp. 400, 1998
- [29] A. D. Boese et N. C. Handy, *J. Chem. Phys.*, vol. 116, pp. 9559, 2002
- [30] J. Harris, R. O. Jones, *Phys. F: Met. Phys*, vol. 4, pp. 1170, 1974
- [31] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 1372, 1993
- [32] C. Adamo et V. Barone, *J. Chem. Phys.*, vol. 110, pp. 6158, 1999
- [33] M. Ernzerhof et G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, vol.110, pp. 5029, 1999
- [34] Y. Zhao et D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, vol. 120, pp. 215, 2008 (Cité en pages 20, 42 et 43.)
- [35] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov et G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, pp. 146401, 2003 (Cité en pages 19 et 42.)
- [36] A.D. Boese And J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, vol. 121, pp. 3405-16, 2004
- [37] C. Adamo, V. J. Barone, *Chem. Phys.*, vol. 110, pp. 6158-6170, 1999
- [38] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996
- [39] Y.Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, vol. 123, pp. 161103-161103-4, 2005
- [40] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 2, pp. 364-382, 2006
- [41] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, vol. 120, pp. 215-241, 2007
- [42] a) E. G. Hohenstein, S. T. Chill, C. D. Sherrill, *J. Chem. Theory Comput.*, vol.4, pp. 1996-2000, 2008
- b) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, vol.3, pp. 289-300, 2006

- [43] T. Yanai, D. P. Tew et N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, no. 13, pp. 51-57, 2004
- [44] O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, pp. 234109–234109–9, 2006
- [45] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, vol. 36, pp. 57, 1930.
- [46] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, vol. 200, pp. 542, 1950.
- [47] I. Shavitt, *Methods in computational physics*, Academic Press, New York, 1963
- [48] H. Takets, S. Huzinaga, K. Oohata, *J. Phys. Soc. Japan.*, vol. 21, pp. 2313, 1966
- [49] D. Rinaldi and J. L. Rivail. *Theor. Chim. Acc.*, vol. 32, pp. 57, 1973
- [50] (a) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, vol. 55, pp. 117, 1981
- [51] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist. *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 4274, 1976
- (b) O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B*, vol. 15, pp. 6006, 1976
- [52] D. J. Tozer, R. D. Amos, N. C. Handy, B. O. Roos, L. Serrano-Andres, *Mol. Phys.*, vol. 97, pp. 859, 1999
- [53] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, R. F. Nalewajski, *Springer : Heidelberg*, 1996
- [54] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, 2009
- [55] J. D. Chai and M. Head-Gordon, *Journal of Chemical Physics*, 128:084106, 2008
- [56] J. D. Chai and M. Head-Gordon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, pp. 6615, 2008
- [57] B. J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, pp. 481, 2000

- [58] J. Heyd; G. E. Scuseria; M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 18, pp. 8207, 2003
- [59] E.J. Baerends, D.E. Ellis, P. Ros, *Chemical Physics* vol.2, no. 308, pp. 41-51, 1973
- [60] E.J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum. Chem.* Vol.309, pp.169-190, 1978
- [61] *ADF UsersGuide*, à partir du site web : <https://www.scm.com/product/adf/>.
- [62] G. te Velde, F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S.J.A. vanGisbergen. J.G. Snijders, T. Ziegler, Chemistry with ADF, *J. Comput. Chem.*, vol. 22, pp. 931-967, 2001
- [63] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, vol. 32, pp. 1456–1465, 2011.

Chapitre II : Les cellules photovoltaïques : Composition et description du fonctionnement

I. Introduction

Dans les dernières décennies, les cellules photovoltaïques tiennent une place particulièrement importante vu les besoins énergétiques qui croissent en fonction de la population mondiale. En effet, ces cellules solaires présentent certains inconvénients tels que l'impact sur l'environnement. Ainsi, diverses initiatives visent à limiter la pollution de ces cellules en augmentant l'absorption de la lumière, l'exploitation des ressources naturelles disponibles et la diminution des coûts de production. Cette série de mesures viendrait porter main-forte aux développements de nouvelles générations des cellules photovoltaïques. En s'appuyant sur ces mesures, on peut citer les cellules solaires : inorganiques (à base de silicium), organiques et les cellules photoélectrochimiques sensibilisées par colorant. Depuis les années 70, ces dernières font l'objet de plusieurs recherches ; ces cellules conçues à partir de deux types de semi-conducteurs différents (« n » et « p »), qui sont sensibilisés par deux colorants organiques différents. Dans ce chapitre, nous nous intéressons à mettre l'accent sur les cellules photoélectrochimiques sensibilisées par colorant.

Le bon choix du colorant constitue la clé du bon fonctionnement de ces cellules, car il doit absorber un maximum de la lumière et doit avoir des gaps énergétiques adaptés aux semi-conducteurs et aux catalyseurs, afin d'éviter certains phénomènes de recombinaisons. De plus, ce colorant doit présenter un groupe d'ancrage lui permettant de s'absorber sur la surface de semi-conducteur. Ces cellules présentent l'avantage d'avoir un coût de fabrication faible et l'utilisation des matériaux accessibles.

Un très grand nombre de familles de colorants a été développé pour les applications qui se basent sur les cellules photovoltaïques. La première famille qui est la plus célèbre est la famille « des complexes à base de ruthénium » [1]. De nouvelles structures innovantes de colorants entièrement organiques ont été aussi développées, afin de diminuer les coûts de production liés au ruthénium qui est un élément rare. Parmi lesquelles on peut citer la famille des indolines [2,3], les squarines [4], les fluoresceïnes [5] et les porphyrines [6] ainsi les complexes à base de fer [7]. Ces deux dernières familles font l'objet de notre étude. Etant donné l'amélioration de l'efficacité des cellules photoélectrochimiques, il devient donc très important de bien choisir le colorant en fonction de ses propriétés structurales, électroniques, optiques et géométriques, pour pouvoir assurer une certaine fiabilité des cellules. Nous décrivons, dans la première partie, l'efficacité des différentes méthodes de la chimie quantique dans la prédiction des propriétés optoélectroniques d'une série de sept porphyrines. Nous allons étudier, dans la deuxième partie, une seconde famille de colorants basée sur les

complexes à base de fer II. Nous allons examiner l'effet géométrique du « *bite angle* » (angle de pincement) sur la stabilisation des états « MLCT » responsables de l'injection électronique dans la bande de conduction de semi-conducteur, ainsi de déterminer la topologie des différents états excités caractéristiques de ce type de complexe (MLCT/MC).

Cette introduction décrit, en premier lieu, les cellules photovoltaïques en se focalisant sur les différentes générations des cellules, en particulier les cellules photoélectrochimiques. En second lieu, les colorants utilisés dans ces cellules sont décrits en mettant l'accent sur les colorants organiques, ce qui nous permet de focaliser notre champ de recherche. Enfin, une dernière partie met l'accent sur l'objectif et l'intérêt de nos recherches.

II. Différents types de cellules photovoltaïques :

II.1. Cellules à base de silicium :

La famille de cellules à base de silicium représente la première génération de cellules photovoltaïques qui sont basées sur la présence d'une jonction p-n tels qu'un absorbeur de type p et un émetteur de type n. L'élément clé utilisé dans la structure de ces cellules est le silicium, qui joue le rôle d'un semi-conducteur [8]. Le silicium présente l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre. En effet, on distingue deux types de cellules à base de silicium : (1) les cellules en silicium monocristallin qui peuvent atteindre de bons rendements de conversion photovoltaïque proches de 25 % [9,10] et, (2) les cellules en silicium polycristallin ayant des rendements de l'ordre de 20 % [11]. Malgré le faible rendement de conversion de ces dernières, elles présentent l'avantage de la simplicité et le faible coût de fabrication par rapport aux cellules en silicium monocristallin. Cependant, le développement des deux familles reste limité vu leur coût élevé [12]. En plus, ces cellules présentent plusieurs inconvénients tels que l'absorption incomplète des photons ayant une énergie inférieure à la bande interdite de silicium de 1.12eV, et les pertes optiques résultantes des photons qui ne sont pas absorbés par le silicium. Une nouvelle génération alternative moins onéreuse mais de même nature que celle présentée précédemment est caractérisée par des couches minces d'une épaisseur qui varie entre 10 à 50 μm au lieu d'environ 200 μm . Généralement, ces couches sont déposées sur des substrats moins coûteux : verre, polymère ou métal. Ces cellules utilisent dans la plupart des cas les matériaux photo-actifs tels que le silicium amorphe (a-silicium), le tellure de cadmium (CdTe) et le CIGS (Cuivre Indium Gallium Sélénium) [8]. Malgré le faible coût de production de ces dispositifs, cette génération souffre de certains inconvénients tels que la complexité de fabrication et l'utilisation de matériaux toxiques. En plus, elle possède de faibles rendements (10-12%) comparant à la

première génération. Par conséquent, le développement de nouveaux dispositifs peu onéreux et plus performants fut l'objectif de plusieurs recherches ce qui a conduit à l'apparition des cellules solaires hybrides. En fait, on distingue deux types de ces cellules : les cellules à colorants et les cellules hétérojonctions organiques/inorganiques.

La filière des cellules solaires à colorant (DSSC) exploite un matériau semi-conducteur dont le gap énergétique est large. Ce dernier est généralement le TiO_2 ($E_g=3.2\text{eV}$) immergé dans un électrolyte liquide renfermant un couple redox (I^{3-}/I^-). Les particules de TiO_2 sont en contact les unes avec les autres, en assurant la conduction des électrons jusqu'à l'électrode. Suite à une illumination, le colorant recouvrant la surface des nanocristaux de TiO_2 absorbe les photons et passe de l'état fondamental à l'état excité afin d'injecter un électron dans la bande de conduction de TiO_2 (figure II.1). Le couple redox permet de neutraliser le colorant oxydé, qui va être par la suite réduit à la contre-électrode. Il est à noter que dans la plupart des cas, la contre électrode est couverte de platine pour catalyser la réduction de l'électrolyte.

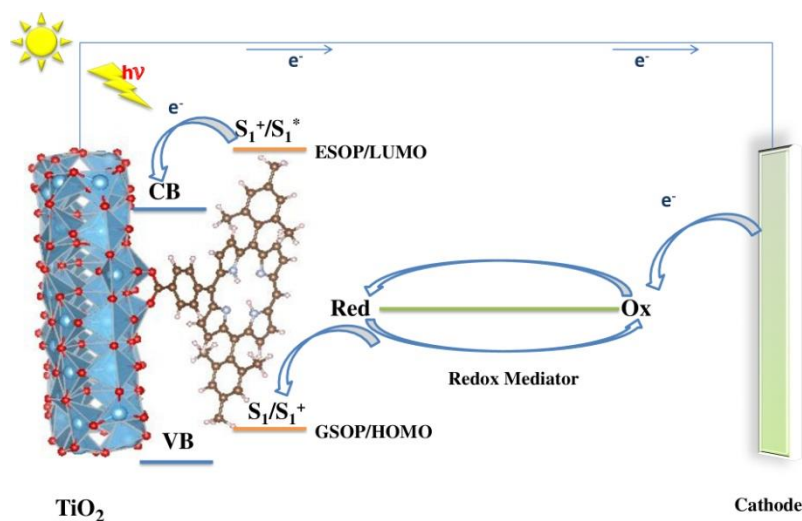


Figure II.1. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à colorant DSSC [94]

Toutefois, ces cellules présentent une faible efficacité par rapport aux cellules mentionnées précédemment de l'ordre de 11.2% en laboratoire. En outre, l'emploi d'un électrolyte liquide cause des problèmes de toxicité et d'étanchéité. En plus de ces cellules, on peut citer les cellules à hétérojonction organique/inorganique autrement entre un polymère conjugué (MEH-PPV, P3HT) et un semi-conducteur inorganique de type n (ZnO , CdSe , CdS , CdTe). Néanmoins, ces cellules souffrent de certains inconvénients comme la toxicité de certains semi-conducteurs inorganiques (CdSe) et une efficacité limitée [16-19]. De ce fait, le développement des cellules solaires à haut rendement a été motivé en priorité en remplaçant

d'une part les sensibilisateurs à base du ruthénium par des colorants organiques et d'autre part l'électrolyte liquide par des matériaux solides.

II.2. Cellules solaires organiques :

Durant ces dernières années, une activité de recherche puissante qui vise les cellules organiques depuis leur apparition conduisant à des progrès considérables. Elle a développé donc différents types de cellules organiques notamment les cellules de Schottky, les cellules bicouches à hétérojonction planaire D/A et les cellules à hétérojonction volumique [20-24].

Les premières cellules de Schottky ont été réalisées à partir d'un semi-conducteur organique (SCO) inséré entre deux électrodes de métaux de travaux ayant des sorties différentes (Figure II.2). Afin de permettre le passage de la lumière, l'une de ces électrodes est métallique et l'autre est transparente. Les premiers exemples mentionnés durant les années 70 utilisent des molécules organiques tels que la phtalocyanine de magnésium, la chlorophylle A, et les méryocyanines. En effet, le mécanisme du fonctionnement de ces cellules consiste, en premier lieu, à l'absorption des photons par le colorant suite à une illumination, provoquant ainsi le passage du colorant à l'état excité en générant des excitons (paires électron/trou). Comme la durée de vie de ces derniers est très courte, ils peuvent se diffuser au sein du matériau en dissociant aux interfaces avec les électrodes générant ensuite un photo-courant (Figure II.3).

Bien que ce type de cellules ait connu des progrès significatifs, le rendement de conversion reste très limité (environ 0.1%) à cause d'une faible dissociation de charges accompagnée des phénomènes parasites de recombinaison de charges [25].

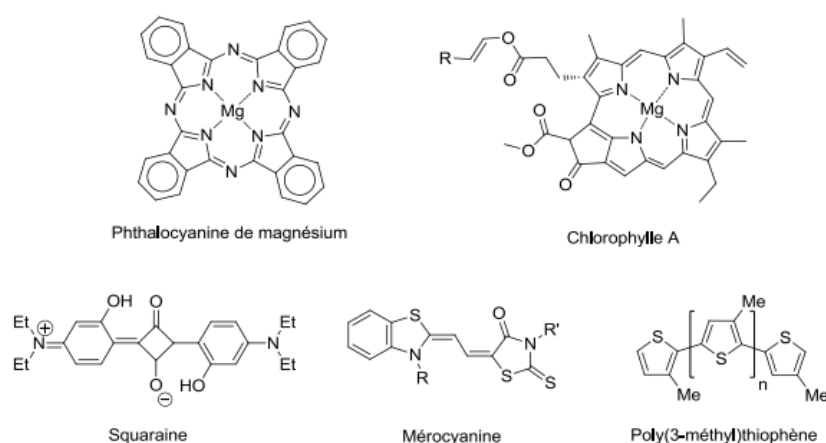


Figure II.2. Exemples de chromophores utilisés dans une cellule Schottky

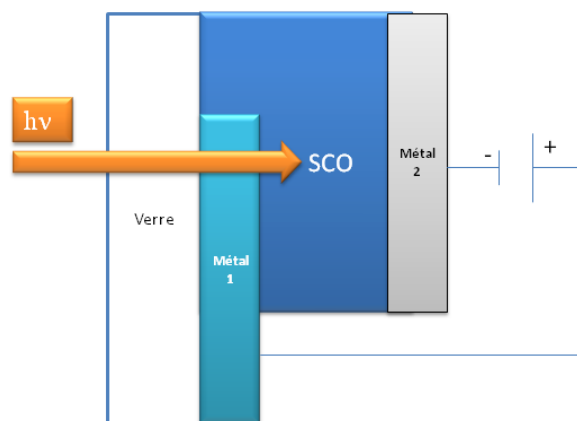


Figure II.3. Schéma d'une cellule Schottky

Ainsi, une activité considérable visée en 1986 lorsque Tang a rétabli le concept d'hétérojonction au sein de deux semi-conducteurs organiques, dont l'un est un matériau donneur d'électrons (D) qui assure le transport des trous « lacunes électroniques », et l'autre est un matériau accepteur d'électrons (A) qui permet le transport des électrons [26] (Figure II.4). Cette structure possède l'avantage d'augmenter le taux de dissociation des excitons, car le mécanisme de transfert de charge a lieu à l'interface de deux semi-conducteurs qui sont caractérisés par un aspect complémentaire donneur-accepteur [27].

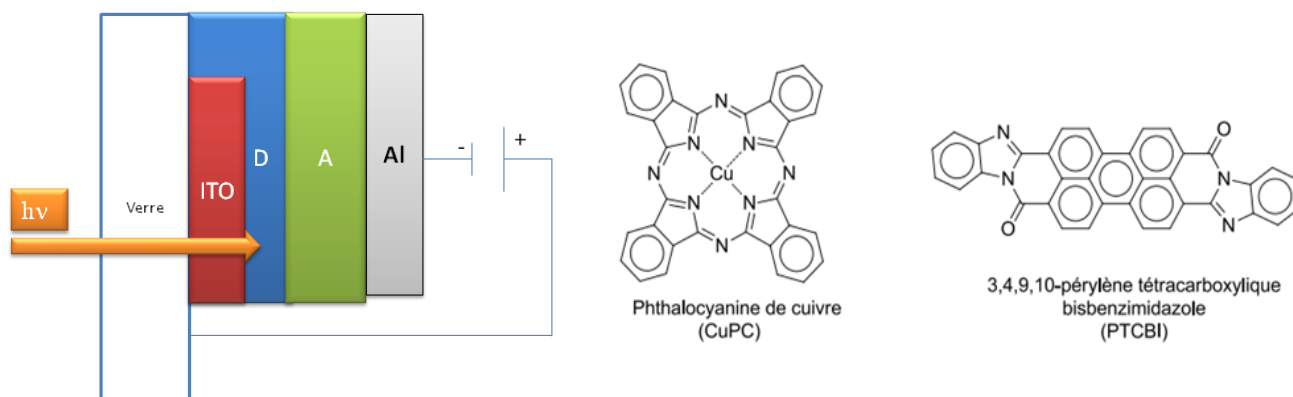


Figure II.4. (Gauche) : cellule bicouche ; (droite) : Matériaux actifs utilisés dans la cellule de Tang [27]

Le fonctionnement de ces cellules comporte dans une première étape l'absorption des photons par la première couche organique notamment dans la diode de Tang, le matériau donneur est le CuPc. Ensuite, l'énergie apportée doit être suffisante pour assurer une transition électronique entre les deux niveaux HOMO et LUMO du matériau donneur en produisant des excitons. L'étape suivante consiste à diffuser les électrons jusqu'à l'interface D/A suite à un

transfert d'énergie, qui vont les dissocier sous forme de charges séparées. Pour cela, le niveau LUMO du matériau accepteur doit être en dessous de celui du donneur. L'électron est transféré par la suite au sein du matériau accepteur sous l'effet d'un champ électrique interne vers la cathode, et parallèlement la charge positive (le trou) migre vers l'anode. Enfin, les charges sont collectées en générant un courant électrique (Figures II.5, II-6).

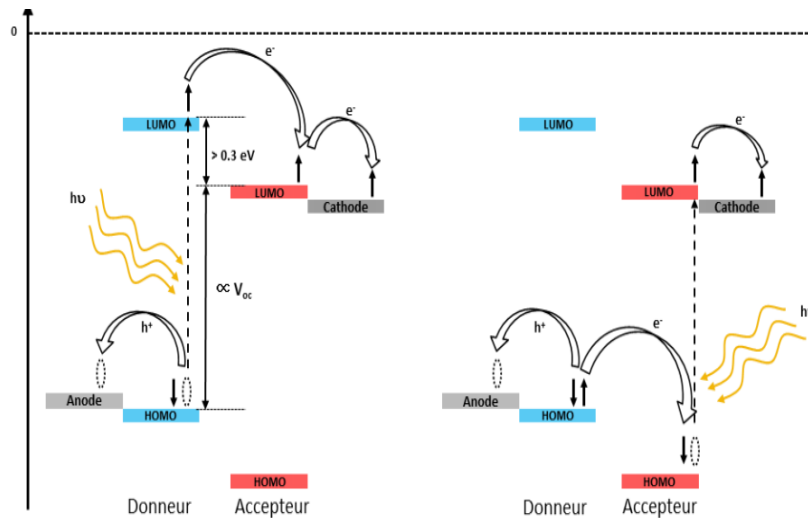


Figure II.5. Diagramme énergétique représentant les deux mécanismes de génération de charges au sein d'une hétérojonction D/A

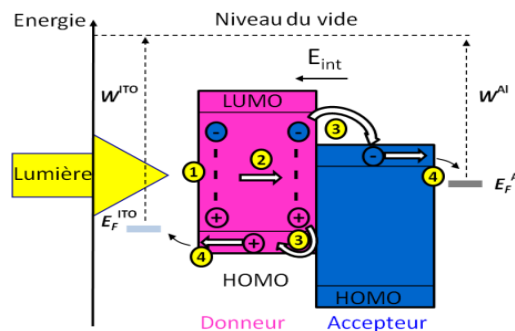


Figure II.6. Principe de fonctionnement d'une cellule à hétérojonction D/A

Durant ces vingt dernières années, cette famille du photovoltaïque organique a commencé à susciter un regain d'intérêt notamment l'apparition des cellules photoélectrochimiques à colorant qui feront l'objet de la section suivante.

III. Cellules photoélectrochimiques à colorant :

Depuis la découverte des cellules solaires organiques en 1991 par O'rgan et Grätzel [28], la structure sensibilisée par colorant telle que les cellules photoélectrochimiques à colorant font l'objet de recherches portant sur le développement et l'amélioration des caractéristiques de

ces dernières. Les avancées technologiques permettent à l'heure actuelle d'élaborer des cellules avec une variété de colorants que nous allons découvrir dans la partie suivante. Ces structures se caractérisent, par un principe de fonctionnement un peu différent des cellules mentionnées précédemment. En effet, l'innovation consiste à séparer les deux fonctions de l'absorption de la lumière et de la conduction des charges. D'une part, le sensibilisateur assure la première fonction d'absorption de la lumière sous forme d'un photon émis par le soleil. D'autre part, la deuxième fonction de la conduction des charges est assurée par le semi-conducteur sensibilisé par un colorant. Autrement dit, le principe de ces cellules repose sur la sensibilisation des semi-conducteurs par des colorants organiques comme on le verra plus tard. En observant le phénomène naturel de la photosynthèse, le fonctionnement de ces cellules est inspiré essentiellement de ce phénomène. Comme le montre la figure II.7, ces cellules ont une représentation schématique des cellules Tandem d'architecture similaire au modèle des cellules solaires du type Grätzel. En outre, ces cellules présentent la jonction p-n dans deux phases différentes renfermant deux types de semi-conducteurs : le premier à la photoanode (TiO_2) et l'autre à la photocathode (NiO) [29-31]. Des recherches actuelles portent sur le développement de ce type de cellules afin d'augmenter les rendements de photo-conversion. En outre, ces cellules sont très attrayantes en raison de l'emploi des constituants abondants de bon marché (TiO_2 , colorants organique, ...), et de la simplicité de la mise en œuvre offrant alors des attentes de photovoltaïques en bon marché, en particulier des cellules solaires flexibles, légères avec une durée de vie estimée à 20 ans.

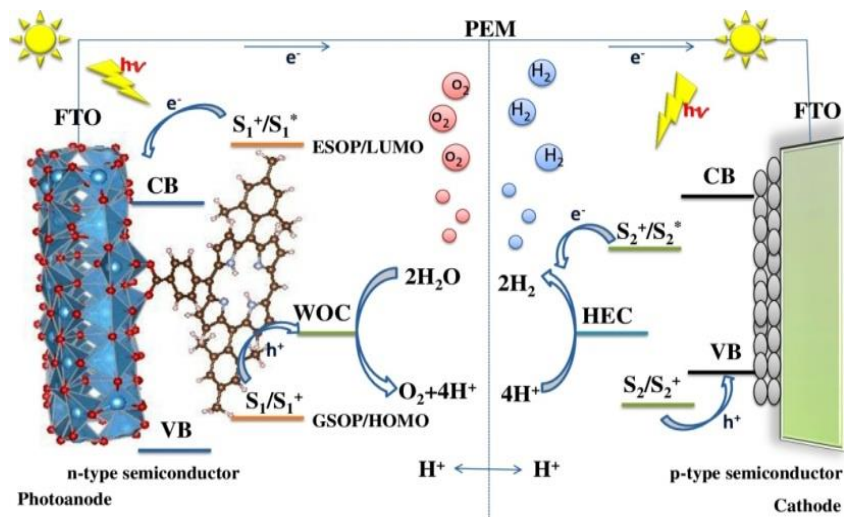
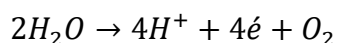


Figure II.7. Principe de fonctionnement de cellule solaire photoélectrochimiques à base du colorant DS-PECs, S1 et S2 : colorants ; WOC : catalyseur d'oxydation de l'eau; HEC: catalyseur de réduction des protons; PEM: membrane d'échange des protons

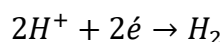
Les cellules, qui présentent à l'heure actuelle la plus haute efficacité, utilisent les colorants organiques de type « push-pull ». Nous nous intéressons, dans ce travail, aux propriétés d'une série de sept porphyrines comme colorants organiques de type « push-pull ». En effet, la porphyrine est intéressante à plusieurs titres. Elle possède la structure D- π -A nommée « push-pull » tel que D est un groupement électro-donneur attaché par un noyau aromatique (tétrapyrrole) à un groupement accepteur (A). Cela sera ensuite greffé à la surface de semi-conducteur (TiO_2) via la fonction carboxylique ou cyanocrylique.

III.1. Fonctionnement des cellules photoélectrochimiques :

Le principe de fonctionnement de cellules photoélectrochimiques sensibilisées par colorant est illustré sur la figure II.7. En premier lieu, le colorant absorbe des photons d'énergie suffisante, provoquant le passage d'électron de l'orbitale pleine de plus haute énergie de l'état fondamentale HOMO vers l'orbitale vacante de plus basse énergie LUMO. Par conséquent le colorant se retrouve dans un état excité. On note que cette étape doit être très rapide de l'ordre de la picoseconde, pour assurer la bonne injection électronique de l'état S^+/S^* du colorant vers la bande de conduction du TiO_2 . De plus, il faut que l'énergie de la LUMO du colorant (ou par approximation de Koopman's correspond au potentiel d'oxydation de l'état excité, ESOP : Excited State Oxidation Potential) doit se situer en dessus au niveau énergétique de la bande de conduction de TiO_2 comme illustré sur la figure II.7. Le colorant oxydé subit en second lieu une nouvelle étape de régénération par le catalyseur d'oxydation de l'eau (WOC), car il assure l'oxydation de deux molécules d'eau en protons et dioxygène, comme l'indique la réaction suivante :



L'électron photo-injecté se déplace à travers la surface du semi-conducteur « TiO_2 » vers la cathode où les protons seront réduits en dihydrogène « H_2 » [32-34], ce comportement est illustré dans la réaction de réduction suivante :



L'ensemble des étapes du fonctionnement est représenté dans la figure II.7. Cependant, ce processus présente certains inconvénients. Citons tout d'abord le phénomène de recombinaison de charges. Ensuite, la position des niveaux d'énergies de la HOMO et LUMO du colorant vis-à-vis de celui de semi-conducteur et du catalyseur d'oxydation de l'eau. Il est généralement admis, que le catalyseur d'oxydation de l'eau WOC doit être réduit rapidement par le colorant. Ceci a pour objectif d'éviter le phénomène de recombinaison. On peut

conclure qu'à partir des cellules photoélectrochimiques sensibilisées par colorant, on doit produire l'électricité et de l'hydrogène. Ce type de cellule assure alors la production de l'énergie chimique sous forme de H_2 , contrairement aux cellules photovoltaïques conventionnelles qui assurent seulement la production de l'énergie électrique. Le fonctionnement de ces dernières consiste, en premier lieu, à l'absorption d'un photon. En second lieu, le colorant (ou chromophore) se retrouve dans un état excité. Comme pour la cellule décrite précédemment, le chromophore est en mesure d'injecter cet électron dans la bande de conduction de l'oxyde métallique semi-conducteur sur lequel il est greffé. Après diffusion dans la couche de TiO_2 , l'électron injecté est collecté par le circuit extérieur via l'électrode conductrice : la photoanode. Le chromophore oxydé est ensuite réduit par le médiateur redox contenu dans l'électrolyte au sein du dispositif, il retrouve alors son état fondamental, et est ainsi prêt pour débiter un nouveau cycle. La forme réduite du couple redox est à son tour régénérée au niveau de la contre-électrode de platine qui apporte un électron du circuit externe. Au final, aucune espèce n'est consommée ou formée lors du fonctionnement de la cellule. Seuls des électrons sont mis en mouvement de la photoanode vers la contre-électrode sous l'action de la lumière, générant ainsi un photocourant dans le circuit extérieur de la cellule [5].

Il paraît donc tout à fait envisageable d'utiliser des colorants avec des critères bien définis. Ce point sera présenté en détail dans le paragraphe suivant.

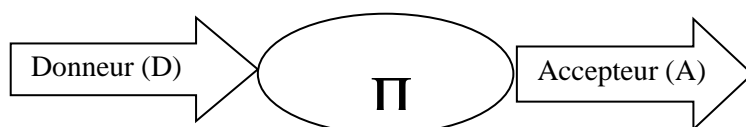
Dans cette thèse, nous nous sommes attelés à faire le point sur les performances photovoltaïques de ces cellules, en étudiant théoriquement les propriétés structurales, électroniques, optiques et électrochimiques des colorants organiques et organométalliques utilisés au sein de ces dispositifs. En effet, les propriétés optoélectroniques des chromophores influençant l'efficacité de photo-conversion des cellules photoélectriques telles que, l'énergie d'excitation adiabatique E_{0-0} , l'énergie verticale des bandes (Q_x et Q_y), le domaine d'absorption, le potentiel d'oxydation à l'état fondamental (GSOP : Ground State Oxidation Potential) et le potentiel d'oxydation à l'état excité (ESOP) sont fortement régies par le choix de la structure des sensibilisateurs (organique, organométallique).

Tout d'abord, le choix du sensibilisateur définit l'alignement des niveaux électroniques frontières du chromophore (HOMO et LUMO). Cet alignement est important, car la position de la LUMO du colorant par rapport à la bande de conduction du semi-conducteur est directement liée au phénomène de l'injection électronique. Tandis que la différence entre la HOMO du colorant et la HOMO du catalyseur assure la régénération du catalyseur. En plus,

le sensibilisateur doit posséder un faible écart énergétique dans le but d'absorber un maximum des photons et d'éviter les phénomènes de recombinaisons de charges.

Le développement des nouvelles technologies utilisant divers matériaux et différentes architectures portant sur l'efficacité de la conversion photovoltaïque au sein des cellules photoélectriques a fait l'objet de plusieurs recherches pendant ces dernières années. Dans ce contexte, de nombreux travaux théoriques ont porté sur la prédiction des propriétés optoélectroniques des sensibilisateurs afin d'améliorer l'efficacité des cellules photoélectrochimiques. La compréhension approfondie des différents mécanismes, et du rôle de chaque composant de ce type de cellules nécessitent l'utilisation des méthodes permettant de décrire finement et avec précision la structure électronique, les propriétés optiques et électrochimiques de ces cellules. Actuellement, la méthode DFT et son extension TD-DFT sont couramment les plus utilisées dans la prédiction des propriétés spectroscopiques et redox des colorants organiques et organométalliques. Dans ce contexte, l'objectif principal de ce projet est de modéliser théoriquement une série des colorants organiques dérivée de la porphyrine, ainsi d'étudier les propriétés électroniques, optiques et électrochimiques de ces derniers. L'influence de la structure « push-pull » sur les niveaux électroniques et les transitions optiques sont étudiées. Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour la détermination des propriétés géométriques et électroniques des colorants dans leur état fondamental. Par contre, la théorie de la fonctionnelle dépendante du temps TD-DFT a été employée afin d'évaluer des propriétés optiques de ces systèmes. Grâce à ces calculs, nous allons rationaliser, dans la suite de ce manuscrit, des résultats expérimentaux issus des différentes techniques (RMN, spectroscopie optique, ...). Il est à noter que la chimie théorique a réussi à prédire avec précision de multiples propriétés de nouveaux composés de diverses applications (industrielle, écologique, pharmaceutique, énergétique, ...). De ce fait, le nombre des publications qui présentent conjointement des résultats théoriques et expérimentaux a connu une augmentation remarquable durant ces dernières années vu l'importance de la communauté scientifique qui estime la chimie théorique. Le rôle principal de la chimie théorique consiste à examiner les propriétés géométriques et optiques de chromophores, ainsi d'apprécier certaines grandeurs thermodynamiques et cinétiques liées à l'injection électronique du colorant dans la bande de conduction de semi-conducteur. La détermination de la nature des états excités est également nécessaire pour concevoir des composés plus performants. En effet, lors de l'absorption d'un photon par le colorant, la densité de la molécule devra se réorganiser de façon à faciliter l'injection électronique,

autrement dans la direction de la fonction d'ancrage à la surface de semi-conducteur. En outre, dans le but d'éviter tout phénomène parasite (recombinaisons de charges, self-quenching, ...), l'injection électronique doit être considérablement rapide [35-39]. L'importance de ces critères montre l'intérêt de la chimie théorique dans la prédiction des différentes propriétés optiques et redox des chromophores. L'évaluation complète de ses propriétés permet d'augmenter la précision pour la prédiction des architectures des sensibilisateurs efficaces ayant des structures qui permettent de favoriser théoriquement le greffage sur la surface de semi-conducteur. Ces colorants sont caractérisés généralement par une structure donneur (D)-pont(π)-accepteur (A) comme le montre la figure ci-dessous. Nous allons utiliser dans ce travail le tétrapyrrole comme fragment.



L'optimisation des nouveaux protocoles calculatoires en employant les méthodes de la chimie quantique a fait l'objet de plusieurs études théoriques. Ces études ont comme objectif de proposer des colorants aux propriétés optoélectroniques performantes. L'intérêt dans le troisième chapitre sera porté sur la détermination des transitions électroniques, l'énergie verticale (Q_x et Q_y) et l'énergie adiabatique (E_{0-0}) en se basant sur la méthode TD-DFT. Cela nous aide à bien comprendre et analyser le spectre d'absorption. Des études ont également mis en évidence l'importance de la méthode TD-DFT, dans la détermination des propriétés optiques et redox des colorants organiques. Elles examinent diverses fonctionnelles contenant différentes quantités d'échange de Hartree Fock et différentes combinaisons de corrélations en les comparant avec des résultats expérimentaux. Nous avons également comparé l'effet des substituants en position méso pour une série de sept porphyrines. Pour cela, nous avons évalué différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation (B3LYP, M06-2X, CAM-B3LYP, MPW1K et ω B97X-D) dans la prédiction des propriétés optoélectroniques. Ces paramètres des cellules photoélectriques extraits des propriétés optiques (énergie verticale des bandes Q_x et Q_y et l'énergie adiabatique d'excitation E_{0-0}), et électrochimiques (GSOP et ESOP) permettent de comparer l'efficacité des différents sensibilisateurs dans des conditions identiques. Nous allons également procéder à une étude théorique sur les propriétés électroniques et géométriques des états excités des complexes de fer II. Cette étude met l'accent sur l'influence de l'angle de morsure sur les énergies des états MLCT qui sont responsables à l'injection électronique dans la bande de conduction du semi-conducteur pour

concevoir des complexes plus performants.

Par conséquent, la chimie théorique présente un outil complémentaire des données expérimentales en vue de rationaliser et d'ajuster des chromophores aux propriétés optimales, pour les cellules photovoltaïques. C'est pourquoi, de nombreuses investigations ont été menées dans la littérature ayant comme objectif d'optimiser des différentes propriétés électroniques, géométriques, orbitales, optiques, redox, ...

Wang *et coll.*, ont montré le bon accord entre les calculs DFT des différents niveaux énergétiques des orbitales frontières, et les valeurs résultant de mesures voltampérométries cycliques, comme l'indique la figure ci-dessous [40].

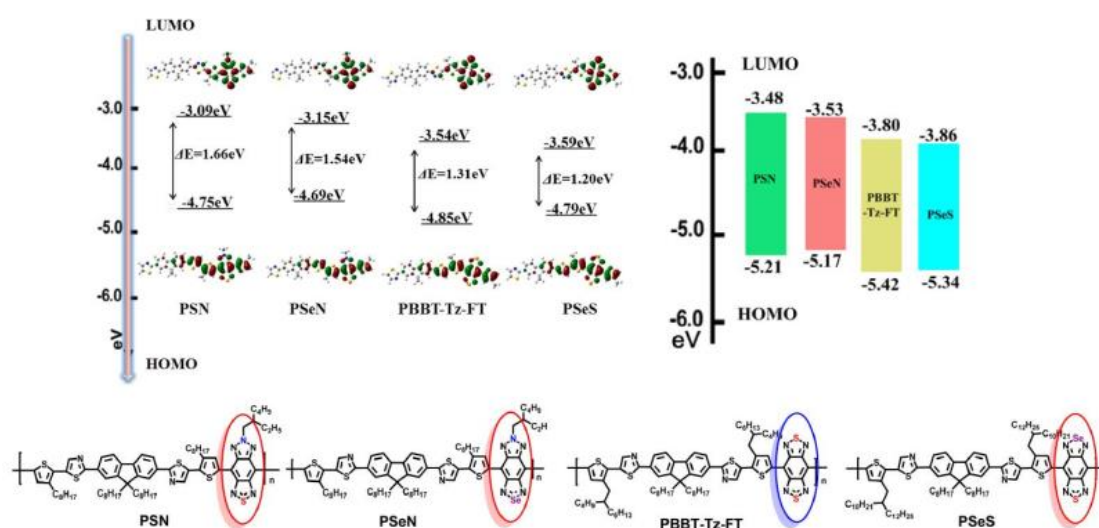


Figure II.8. Comparaison de résultats DFT obtenus au niveau B3LYP/6-31G (d,p) (à gauche) et par voltampérométrie cyclique de films mesurés dans l'acétonitrile (à droite) de quatre polymères différents (PSN, PSeN, PBBT-Tz-FT et PSeS) [40]

Une étude a été effectuée par M. Pastore et al., en 2015, sur des composés à base de triphénylamine. Ils ont évalué l'influence des différentes méthodes de la chimie quantique dans la prédiction des énergies adiabatiques d'excitation E_{0-0} , le potentiel d'oxydation à l'état fondamental GSOP et le potentiel d'oxydation à l'état excité ESOP, en fonction de l'augmentation de la conjugaison en allant de L0 à L4 [41].

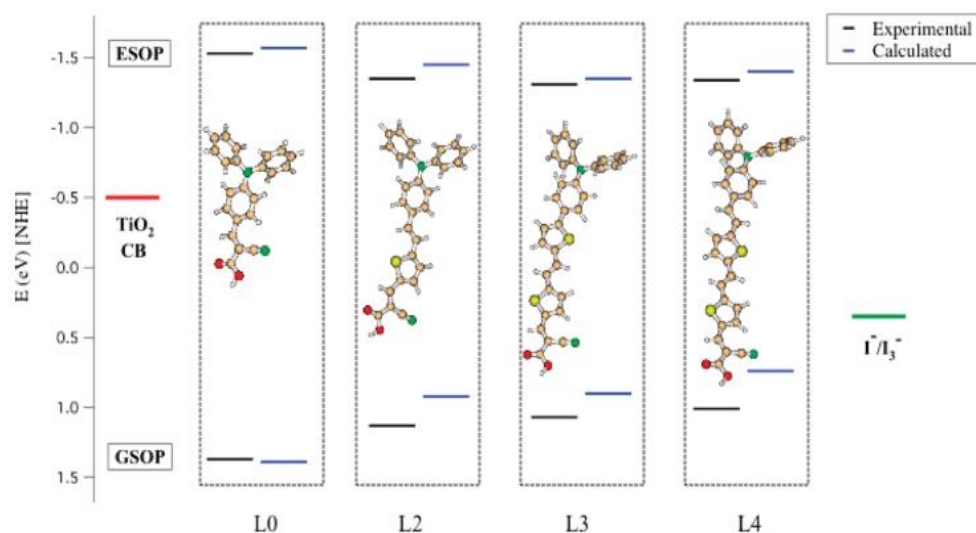


Figure II.9. Représentation schématique des valeurs de GSOP calculés (bleu) et expérimentales (noir) pour une série de chromophore L0-L4. Energy scale (eV) referred to NHE

III.2. Les sensibilisateurs :

Nous avons vu précédemment que les colorants jouent un rôle crucial dans le fonctionnement des cellules photovoltaïques. Afin d'améliorer l'efficacité de chromophores, plusieurs recherches ont été menées pour tester et breveter de nouvelles familles. La plupart des colorants utilisés durant ces dernières années sont les colorants organiques et organométalliques. Notons qu'actuellement les colorants organiques ayant la structure « push-pull » sont les plus utilisés grâce à leurs caractéristiques attractives, car ils possèdent un coût de production compétitif et des structures flexibles. En plus, on peut ajouter son fort pouvoir d'absorber dans le domaine visible et ils sont thermiquement stables ainsi leurs caractéristiques spectroscopiques et topologiques remarquables [42-44]. Comme mentionné dans la section précédente, notre attention s'est portée sur les dérivés de la porphyrine ayant la structure donneuse- π -accepteur, suggérés par l'équipe de John R. Swierk en 2015, de fragment tétrapyrrole de différents substituants en position méso. Un des objectifs de cette thèse était d'effectuer une étude théorique relative aux différentes propriétés d'une série de sept colorants dérivés de la porphyrine en amont de caractérisations expérimentales. La structure principale de différentes porphyrines considérées est rapportée dans la figure II.12. Nous avons étudié également des colorants organométalliques, plus particulièrement les complexes à base de Fer II. Les propriétés optiques et topologiques de ces complexes seront plus soigneusement étudiées dans le quatrième chapitre de ce manuscrit accompagné d'une

discussion relative à l'influence du « *bite angle* » ou l'angle de morsure β sur la stabilité des états MLCT responsable de l'injection électronique au sein des dispositifs photovoltaïques.

A) Porphyrines :

En 1993, Grätzel et ses collaborateurs ont proposé pour la première fois de nouveaux chromophores à base du noyau tétrapyrrolique fortement conjugué renfermant 22 électrons, dont 18 sont impliqués dans l'aromaticité du macrocycle porphyrinique, voir la figure II-10.

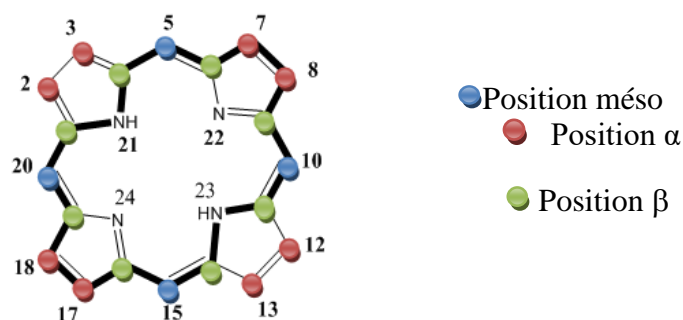


Figure II.10. Présentation d'une porphyrine et de ses différentes positions fonctionnalisables (les traits en gras mettent en évidence l'aromaticité de la porphyrine)

La délocalisation des électrons π lui confère une grande stabilité et une forte absorption dans le domaine visible. Par ailleurs, ces macrocycles peuvent être fonctionnalisés dans trois types de positions périphériques qui sont : la position méso (4positions), α -pyrrolique (8positions), et β -pyrrolique (8positions). Selon la nomenclature de l'IUPAC, les positions sont numérotées de 1 à 24, comme le montre la figure II.11.

D'une manière usuelle, on distingue quatre types des porphyrines substituées en position méso qui sont : A_4 , A_3B , A_2BC , et $ABCD$. Les porphyrines utilisées, dans ce travail, sont un mélange entre les A_2BC (DMP, MMP, DMEP, PAP), A_3B (TTP,TMP) et $ABCD$ (MDCE).

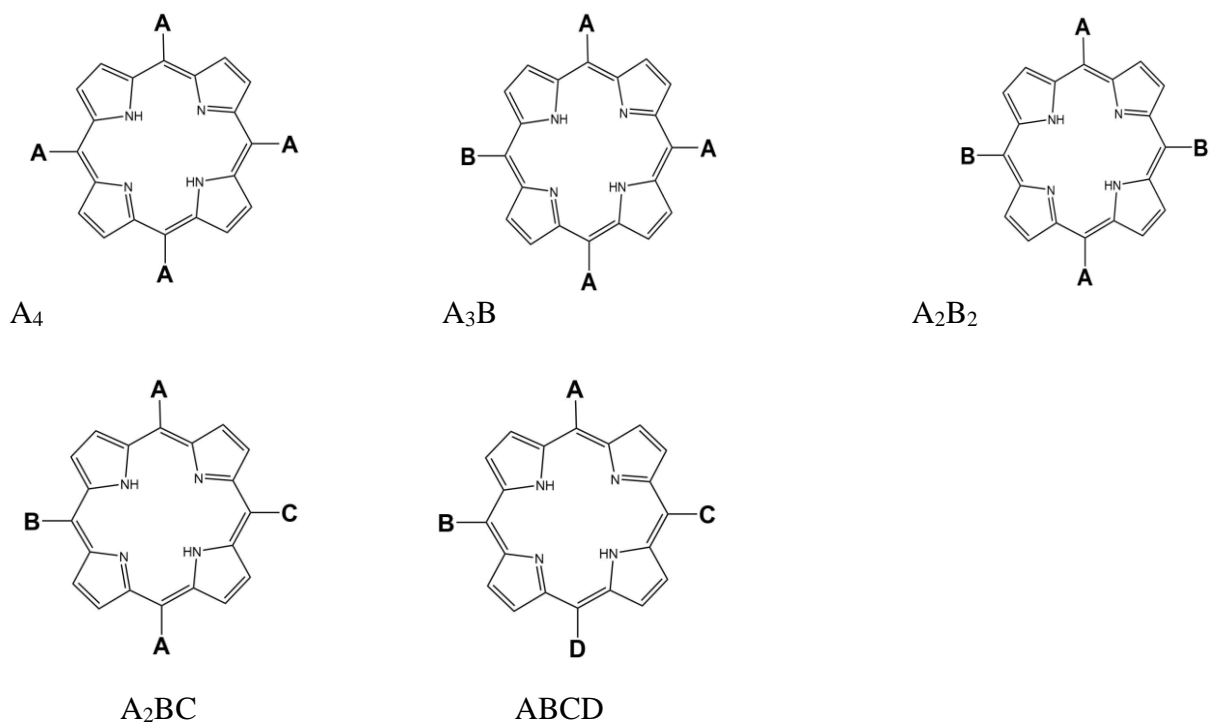


Figure II.11. Représentation schématique des porphyrines A₄, A₃B, A₂B₂, A₂BC et ABCD

Il a été mentionné, dans la littérature, que le motif de base de porphyrine adopte dans la plupart des cas une conformation plane et rigide favorisant la délocalisation des électrons π . Toutefois, cette structure peut être modifiée sous l'effet de plusieurs facteurs provoquant la déformation du noyau de base qui va perdre son caractère plan, notamment la présence des groupements volumineux stériques, ou des substituants fonctionnalisant de différentes positions du cycle aromatique, la métallation ou la protonation des atomes d'azotes au cœur du noyau pyrrolique, ainsi que la présence des ligands axiaux [45^{a-c}]. En fait, il est connu que l'ajout d'un groupement phényle en position méso adopte la conformation non coplanaire avec le tétrapyrrole, afin de limiter l'effet de l'encombrement stérique notamment le cas des porphyrines utilisées dans ce travail qui sont substituées par méso-arylporphyrines. En raison de l'importance des propriétés structurales et optoélectroniques des porphyrines, ces dernières constituent un élément clé dans le fonctionnement des cellules photoélectriques. Ces systèmes ayant la structure D (donneur)- π -A (accepteur) sont classés parmi les colorants du type « push-pull ». À l'heure actuelle, cette catégorie de molécules organiques « push-pull » présente une excellente alternative aux colorants à base du ruthénium. Par ailleurs, l'étude d'un grand nombre de ces dérivés a permis de corréler l'effet de la méso-substitution à leurs propriétés photophysiques. On note que les dérivés porphyriniques sont fortement symétriques présentant ainsi une difficulté de la séparation spatiale au niveau des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO. Nous avons donc voulu développer de nouveaux

chromophores à base de porphyrine avec une séparation meilleure de charge, en renforçant le caractère panchromatique et en changeant les substituants au niveau de différentes positions porphyriniques. Le groupement accepteur d'électrons le plus utilisé est l'acide carboxylique car il permet l'ancrage à la surface de semi-conducteur en raison de son fort caractère attracteur.

Notre objectif est d'étudier une série de sept porphyrines fonctionnalisées par quatre groupements au niveau de la position méso grâce à leurs propriétés électroniques, structurales, spectroscopiques et électrochimiques remarquables. Nous avons utilisé pour le fragment électro-donneur une variété de substituants de type (mésityle, tolyle et hydrogène). Les porphyrines cibles sont représentées dans la figure II.12. Des études structurales et électroniques ont été menées sur ces systèmes. L'objectif était alors d'examiner l'effet de la modification de la structure chimique et de la nature des groupements donneurs et accepteurs sur l'affinement des propriétés électroniques, et donc optiques et redox (changement de l'écart HOMO-LUMO...), dans le but d'améliorer le rendement photovoltaïque et les propriétés des colorants (gamme d'absorption, potentiel d'oxydation, ...). Les propriétés de la porphyrine dépendent également de la longueur et la nature de la liaison qui sépare le tétrapyrrole et l'acide carboxylique. Or, l'accentuation de la conjugaison entre les différents fragments provoque la diminution de la différence entre les niveaux HOMO et LUMO, ce qui entraîne le déplacement du maximum d'absorption vers le rouge.

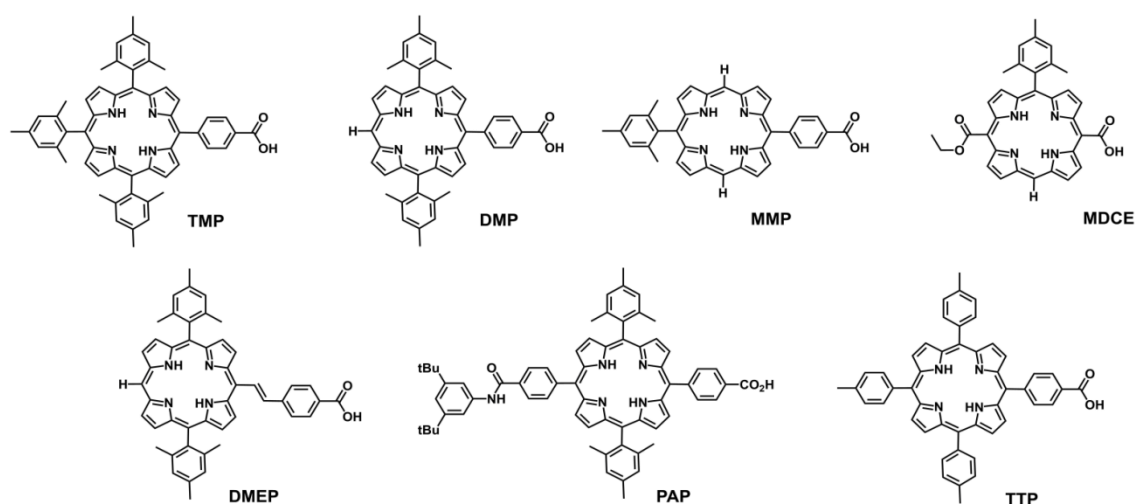


Figure II.12. Représentation schématique des porphyrines utilisées dans ce travail

B) Propriétés spectroscopiques :

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les propriétés spectroscopiques des porphyrines. À vrai dire, ces chromophores sont caractérisés par leur forte absorption dans le domaine visible. C'est pourquoi la transition responsable de l'activité photovoltaïque se trouve dans l'intervalle de 400 nm et 800 nm qui devra être une transition large et de forte intensité pour bien recouvrir le spectre solaire. En outre, le spectre de ces sensibilisateurs comporte généralement deux types de bandes : (1) une bande très intense apparaît entre 370 nm et 450nm, appelée la bande de Soret ou bande « B » et, (2) d'une ou plusieurs bandes de moindre intensité nommées les bandes Q ou bandes annexes qui se situent dans le visible, dans un domaine variant entre 480 nm et 700 nm. Il est à mentionner que ces dernières sont responsables de la forte coloration des porphyrines, résultant de la transition de l'état fondamental S₀ vers l'état excité S₁. D'une part, la position, le nombre et l'intensité de ces bandes sont ajustés selon la position et la nature des substituants, la nature du solvant utilisé, la déformation du macrocycle et l'environnement. Dans la plupart des cas, le nombre des bandes « Q » permet de différencier et caractériser les métalloporphyrines qui sont identifiées par la présence seulement de deux bandes contrairement aux porphyrines bases libres qui présentent quatre bandes. D'autre part, pour les métalloporphyrines, la position et le nombre des bandes Q dépendent fortement de la nature du métal, son degré d'oxydation et la nature des ligands.

La figure II.13 illustre l'existence de quatre types de profils selon l'intensité des bandes Q : les types éthio, rhodo, oxorhodo et phyllo.

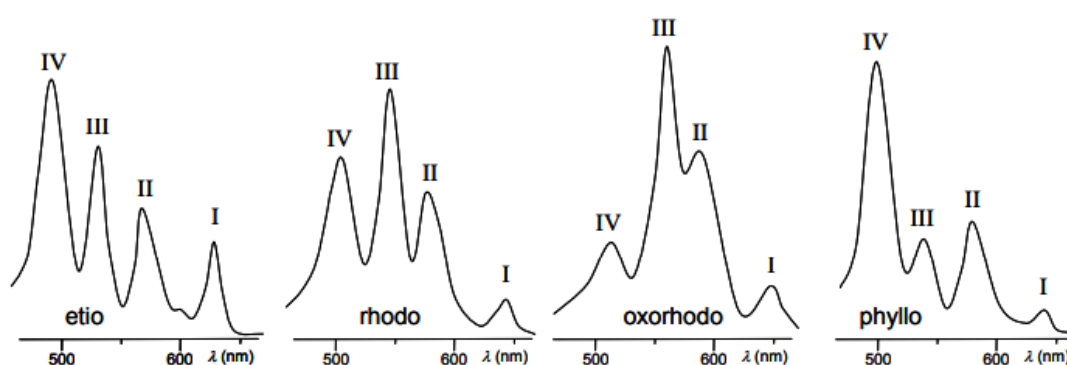


Figure II.13. Les quatre principaux types de profil UV-visible observées pour les bandes Q [46]

Le premier profil éthio est observé dans le cas des porphyrines substituées par au moins six groupements, et dans le cas des méso-arylporphyrines notamment dans les méso-arylporphyrines utilisées dans notre travail.

Le second profil rhodo est rencontré souvent dans le cas des porphyrines comportant un groupement électro-attracteur en position β -pyrrolique tandis que l'ajout d'un deuxième groupement électro-attracteur sur la diagonale inverse génère un spectre du type oxorhodo. Généralement, la présence d'un seul groupement alkyl en position méso donne un profil du type phyllo [46].

C) Complexation de la porphyrine :

La porphyrine base libre est caractérisée par la possibilité de la protonation ou déprotonation des azotes pyrroliques en formant une entité dicationique et une entité dianionique. Lorsqu'il existe une protonation des atomes des azotes, la cavité centrale de la porphyrine adopte la forme d'un ligand tétradentate susceptible de complexer un grand nombre des métaux pour donner ensuite des métalloporphyrines. En règle générale, les porphyrines métallées avec des métaux de transition sont obtenues avec de meilleurs rendements. La taille des métaux de transition de la première série favorise leur introduction au sein de la cavité centrale de la porphyrine. Quoique, la grande taille des ions métalliques engendre la déformation de porphyrine sous forme de dôme, et par conséquent ces ions seront localisés hors du plan défini par les quatre atomes d'azote. Ainsi, l'introduction d'un métal au centre de la cavité peut modifier certaines propriétés des métalloporphyrines.

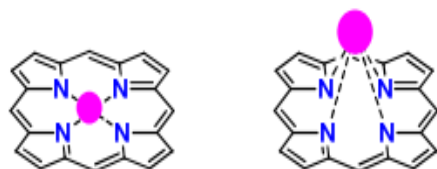


Figure II.14. Localisation du métal par rapport à la cavité porphyrinique en fonction de sa taille

On peut dire alors que les porphyrines sont caractérisées par leur flexibilité en adoptant plusieurs conformations. Parmi les premiers exemples de porphyrines métallées, une métalloporphyrine à base de cuivre qui est un dérivé de chlorophylle Cu-2- α -oxymesoisochlorin e4, a permis d'atteindre un rendement de conversion de l'ordre de 2.6% [47]. En 2007, Officer et coll. ont proposé une nouvelle métalloporphyrine à base du Zinc ZnPorph-4-méthylPh, et ont obtenu un rendement global de conversion de 7.1%. Cette dernière présente un ϵ très élevé dans le domaine visible de l'ordre de $159\,000\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 443 nm. Cependant, la forte symétrie de cette molécule diminue la séparation spatiale des

orbitales frontières HOMO et LUMO provoquant la diminution de la durée de vie des états excités.

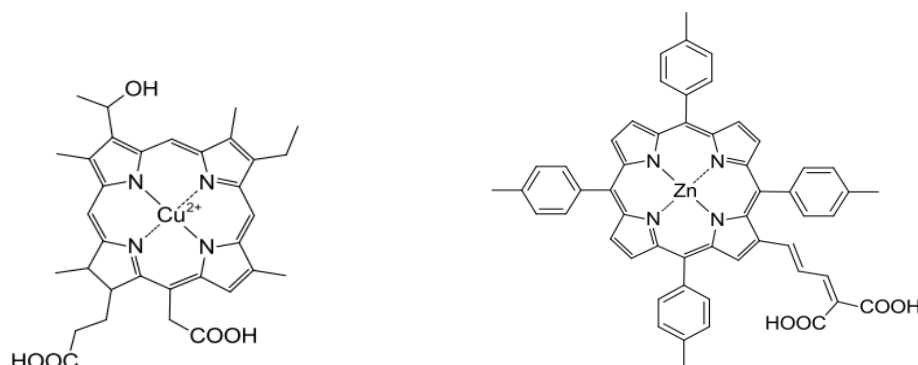


Figure II.15. Structure des chromophores Cu-2- α -oxymesoisochlorin e4 (gauche) et ZnPorph-4-méthylPh (droite)

D) Les complexes métalliques :

Au cours de ces dernières décennies, les complexes du Ruthénium ont fait l'objet de plusieurs recherches, ils ont été utilisés au sein des cellules photovoltaïques comme des chromophores grâce à leurs propriétés photophysiques importantes et leur large domaine d'absorption. L'excitation de ces dernières par un photon d'énergie approprié entraîne un transfert de charge du métal central (Ru) vers les ligands localisés en périphérie favorisant l'absorption dans le domaine visible. En effet, suite à l'absorption d'un photon, un électron va se déplacer du cœur de la molécule vers la périphérie où il y a les groupements de greffage du colorant, ce qui facilite l'injection de l'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. Ces colorants présentent l'avantage de la bonne séparation spatiale des charges suite à l'absorption d'un photon (éloignement des orbitales spatiales HOMO/LUMO) par le biais de la MLCT. Plusieurs efforts ont été menés dans le but d'améliorer les propriétés photophysiques de l'atome central en favorisant l'injection électronique ainsi d'élargir la gamme d'absorption dans le domaine visible. Notons que le premier colorant utilisé pour les cellules DSSCs est un complexe à base du ruthénium $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]$ (dcbpy =4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) dérivé de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Il est caractérisé par l'existence du transfert d'électrons lors de l'excitation dans le domaine visible résultant de l'excitation électronique MLCT. C'est au début des années 1990 que le groupe de Grätzel a étudié une série de complexes bipyridiles de ruthénium mononucléaires ayant une formule générale $\text{cis}-(\text{X})_2\text{bis}(2,2'\text{-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate})$ Ru(II) (ou $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$) [48]. Ils ont montré, dans cette étude, que le chromophore $\text{N3}(\text{X}=\text{SCN})$ a réussi d'atteindre un rendement supérieur à 10% pour la première fois dans les cellules DSSCs. Ceci peut s'expliquer par le fait de ses remarquables propriétés telles que leur

stabilité, la forte absorption dans le domaine visible, la longue durée de vie de l'état excité qui est de l'ordre de 20 ns favorisant l'injection électronique et la forte capacité d'absorption sur la surface de semi-conducteur. Malgré ces avantages, ce colorant présente l'inconvénient de la déstabilisation de sa forme oxydée.

Par la suite, les chromophores à base des complexes métalliques ont été développés en modifiant le métal central (Ru, Zn, Cu, Fe, ...) et les ligands, afin d'améliorer les performances photovoltaïques des colorants. Nous allons s'intéresser par la suite à détailler les complexes à base de fer.

E) Les complexes à base de Fer :

Actuellement, l'importance de l'utilisation des complexes à base des métaux de transition au sein des dispositifs photovoltaïques peut être diversement justifiée. L'une des premières raisons concerne l'efficacité de conversion qui peut atteindre plus de 10% [48-53]. En plus, les complexes de ruthénium présentent plusieurs inconvénients parmi lesquels on peut citer le coût de production élevé et la toxicité. Pour répondre à ces deux problématiques, il sera donc nécessaire de chercher de nouvelles alternatives efficaces avec un coût de production réduit ayant moins d'impact écologique notamment sur les complexes à base de fer. Un autre atout des complexes à base de fer est leur pureté. Cette dernière facilite leur utilisation d'une façon régulière vu que de nombreux chromophores accessibles possèdent des propriétés exclusives aux supports auxquels ils sont destinés.

Comme mentionné dans la fin de la section précédente, notre attention sera portée, dans le quatrième chapitre de ce manuscrit, sur l'étude des complexes à base de fer II. Un des objectifs de cette étude est d'examiner l'effet de l'angle de morsure sur l'énergie des états MLCT responsable de l'injection électronique dans la bande de conduction de semi-conducteur. Nous allons examiner aussi l'influence de la symétrie en étudiant des complexes à base de fer II avec les symétries tétraédrique T_h , tétragonale D_{2d} (ligands tridentés), et trigonale D_3 (ligands bidentés). La structure principale du complexe de fer utilisée dans ce travail est illustrée dans la figure II.16. Nous nous intéressons en particulier à l'étude des états excités de ces complexes afin de déterminer leurs natures chimiques et orbitales.

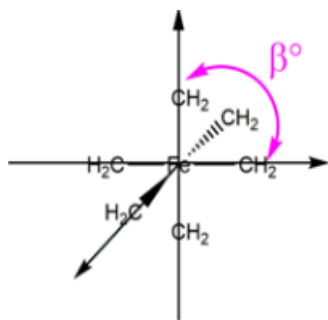


Figure II.16. Structure du complexe $\text{Fe}(\text{CH}_2)_6^{2+}$ (β° : Angle de morsure ou « en anglais bite angle »)

Dans la deuxième partie de ce manuscrit nous étudierons, les propriétés optiques et topologiques de ce complexe pour les symétries D_{2d} et D_3 . En effet, lors de l'excitation de ces complexes de fer, il y aura deux différents processus radiatifs et non radiatifs. Lorsqu'on irradie un complexe de fer, la bande responsable de l'absorption des photons est la bande MLCT, ce qui conduit à la création d'un état excité. L'apparition de cet état est suivie généralement par une désactivation résultant du croisement de deux états excités l'un de type MLCT et l'autre de type MC. Le plus souvent, ce croisement est accompagné par d'autres phénomènes générant un état de multiplicité plus élevé (quintuplet) [54-56], ce qui entraîne la diminution de la durée de vie des états singlets et triplets $^1,^3\text{MLCT}$, en défavorisant l'injection électronique. Dans le but d'éviter ce problème, plusieurs chercheurs ont proposé de nouvelles structures en modifiant les ligands, afin de diminuer la probabilité d'interconversion entre les états MLCT et MC notamment par l'utilisation des ligands N-hétérocycliques de type pyridil-carbénique [57-59], permettant de diminuer la durée de vie. L'une des stratégies les plus efficaces pour surmonter ce problème de désactivation consiste à augmenter le champ de forces du ligand. En outre, l'augmentation de la conjugaison des ligands et l'utilisation des groupements électro-accepteurs qui permettent l'abaissement de l'énergie des états MLCT en stabilisant ainsi ces derniers.

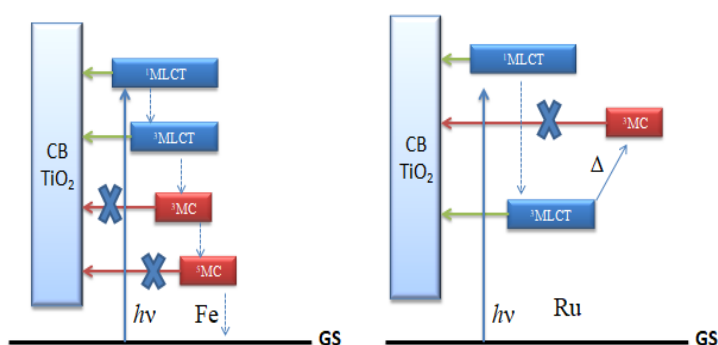


Figure II.17. Illustration du phénomène de désactivation (à gauche) des états excités $^1,^3\text{MLCT}$ en passant par des états $^3,^5\text{MC}$ qui n'injectent pas d'électron dans la bande de

conduction du semi-conducteur, comparé à un diagramme des niveaux d'énergie d'un complexe de ruthénium qui ne souffre pas de cette désactivation

Vu l'importance des états excités résultant de l'irradiation du colorant, différentes stratégies ont été proposées dans le but de déterminer la nature chimique et orbitale des transitions électroniques.

L'une des approches permettant de bien analyser les transitions électroniques consiste à la détermination des orbitales de transition naturelles (NTO : Natural Transition Orbital) en quantifiant le couplage existant entre l'état excité et l'état fondamental. En 2011, Monari et al. ont développé un nouveau programme qui permet de réaliser une analyse NTO post-calcul TD-DFT/CIS [60,61].

En effet, cette méthode permet dans un premier temps de quantifier la localité des transitions électroniques en se basant sur la comparaison des deux surfaces d'attachement et de détachement entre l'état excité et l'état fondamental respectivement. Notons que ces deux états permettent de visualiser la déplétion et l'incrément de densité électronique suite à l'absorption d'un photon. Par conséquent, la visualisation des orbitales naturelles de transition (NTO) fournit une conception claire dans la réorganisation de la structure électronique en assurant une analyse qualitative concrète de la topologie des transitions électroniques. On peut dire alors qu'à partir de cette première approche on peut décrire une transition électronique par la contribution d'un couple (parfois deux) d'orbitales naturelles de transition occupée-virtuelle.

La deuxième approche consiste en la détermination de la valeur de « ϕ_S », ou ϕ_S , qui permet de quantifier la localité des transitions électroniques. Ce descripteur quantique consiste à mesurer le chevauchement spatial des densités de détachement/attachement. Il est caractérisé par des valeurs restreintes comprises entre 0 et 1 sans dimension. Notons que les deux valeurs limites décrivent deux situations différentes de la quantification de la localité de charge. En effet, lorsque ($\phi_S \rightarrow 0$) indique qu'il n'y a exclusivement nul recouvrement entre les densités de détachement et d'attachement, ce qui implique un transfert de charge total à longue portée (MLCT, LMCT). Dans le cas contraire, ($\phi_S \rightarrow 1$) montre qu'il y a une transition strictement localisée où nulle modification de la densité électronique n'a été relevée, ce qui signifie une excitation locale (MC, LC).

III.3. Les semi-conducteurs :

Le développement, l'optimisation et la caractérisation des semi-conducteurs soulignent l'intérêt de ces matériaux dans la conversion photovoltaïque au sein des cellules solaires. Notons que le rendement de telles cellules dépend des paramètres des semi-conducteurs (gap énergétique, grande surface spécifique, gamme d'absorption lumineuse, absorption d'une grande quantité du colorant, stabilité thermique, faible coût de production, accessibilité, toxicité, facilité de la mise en œuvre...). Selon la structure de semi-conducteur, on distingue deux types variés dans la phase de la photocathode et la phase de photoanode. Comme le montre la figure II.12, la première phase (photoanode) se situe sur la gauche de schéma représentatif du fonctionnement de cellules, et elle représente de matériaux donneurs d'électrons de type « n ». À titre d'exemple, les semi-conducteurs les plus employés pour la photoanode sont TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , SnO_2 [62]. Pendant ces deux dernières décennies, il y avait d'énormes progrès qui ont été réalisés pour améliorer les propriétés des semi-conducteurs. Ces derniers ont démontré que le semi-conducteur le plus efficace jusqu'à maintenant est le TiO_2 , grâce à ses caractéristiques remarquables ainsi que la facilité de la mise en œuvre. L'intérêt d'utiliser ce matériau dans la phase de la photoanode des cellules photovoltaïques est lié à son faible coût de production, son abondance, sa biocompatibilité, et sa non-toxicité. En plus, ce matériau a la particularité d'exister dans la nature sous trois différentes formes cristallines qui sont : l'anatase, la brookite, et le rutile qui présente la forme stable thermodynamiquement. Les deux formes l'anatase et le rutile sont caractérisées par la facilité de la mise en œuvre au laboratoire contrairement à la forme brookite. Dans le cas des matériaux organiques et par analogie avec les matériaux inorganiques, on considère l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) avec la bande de valence (BV), et l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) avec la bande de conduction (BC). On assimile la différence entre ces deux niveaux par la bande interdite E_g qui présente l'énergie nécessaire pour créer une paire électron-trou. Il faut noter que le bon fonctionnement des cellules solaires nécessite le contrôle des positions relatives des deux bandes BC et BV. Par conséquent, le gap énergétique entre ces deux niveaux représente un facteur primordial pour le design des semi-conducteurs. Particulièrement, l'anatase est la forme cristalline la plus utilisée en raison de ses atouts tels que son niveau de Fermi légèrement élevé (0.1eV) avec une large bande interdite d'environ 3.2eV, afin d'éviter le recouvrement avec le spectre solaire. Sur ce semi-conducteur, il est greffé un colorant organique (porphyrine) par la partie acceptrice (acide carboxylique–

COOH, l'acide phosphonique $-H_2PO_3$, l'acide sulfonique $-SO_3H$) pour le sensibiliser [63]. Un autre atout de ce matériau est la compatibilité de l'oxyde de titane avec un grand nombre des groupes d'ancrages, et avec des différents composants de l'électrolyte ou du catalyseur dû à la forte stabilité de ce dernier. Ses caractéristiques associées à sa synthèse pratique ont fait de l'oxyde de titane un semi-conducteur attrayant pour les cellules photovoltaïques.

L'oxyde de zinc a connu également un développement remarquable depuis des travaux de Gerischer et al. [64]. Cet oxyde a fait l'objet d'un effort de recherches qui ont montré qu'il s'agit d'une alternative sérieuse pour remplacer le TiO_2 , ce qui encourage la synthèse de celui-ci avec une haute qualité cristalline en modifiant sa structure à basse température [65,66]. En plus, cet oxyde a reçu un intérêt considérable en raison de sa mobilité électronique importante plus élevée que celle du TiO_2 , qui non seulement lui confère des propriétés physiques intéressantes, mais aussi il est caractérisé par un large gap énergétique de l'ordre de 3.37eV [65-67].

La figure II.12 montre que le rôle principal de l'oxyde semi-conducteur consiste à transporter les électrons injectés par le sensibilisateur vers la photocathode, en minimisant ainsi les phénomènes parasites de recombinaisons.

La photocathode est située à la droite du schéma du fonctionnement de cellule photoélectrochimiques, et il correspond généralement à un semi-conducteur de type p. Nous avons utilisé dans notre travail l'oxyde de nickel NiO grâce à ses remarquables caractéristiques parmi lesquelles on peut citer le large écart énergétique et la stabilité thermique sur lequel est greffé un deuxième colorant afin de le sensibiliser [68-70]. Dans ce cas, le colorant excité va injecter des trous dans la bande de valence (VB) de la semi-conductrice p. Néanmoins, le coefficient de diffusion des trous dans les films de NiO est faible, il varie entre 10^{-8} à $10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ et il est inférieur de deux grandeurs de celui de diffusion d'électrons au sein de TiO_2 . Cela entraîne évidemment une augmentation des taux de recombinaisons électron/trou aux interfaces, en diminuant ainsi l'efficacité des photoélectrodes [71]. Malgré les défauts que présente l'oxyde de nickel, il n'existe pas à ce jour un matériau de type p meilleur pour la photocathode.

Des efforts ont été menés par la suite afin d'améliorer le rendement de l'oxyde de nickel et de développer des nouveaux oxydes de type n plus performants du point de vue stabilité chimique et thermique [72].

II.4. Les catalyseurs (WOC et HEC) :

Un regain d'intérêt est apparu pour les catalyseurs utilisés au sein des cellules photoélectrochimiques, afin (1) d'obtenir des catalyseurs plus performants avec des structures modifiables, (2) de varier ses propriétés redox (le potentiel d'oxydation) et, (3) d'avoir des rendements catalytiques très élevés [73-77]. Ces composés ont été étudiés pour leurs propriétés catalytiques. Le rôle principal de ces composés consiste donc à l'oxydation et la réduction de l'eau sous forme de deux demi-réactions dans deux compartiments différents, comme l'illustre la figure II.18[78]. En réalité, le choix du catalyseur dépend forcément de la structure du colorant utilisé, car certains composés ne sont pas compatibles avec les couples oxyde-colorants. Ces travaux ont mis en valeur l'utilisation d'une photoanode à base de semi-conducteur TiO_2 catalysé par les nanoparticules de IrO_2 . Plusieurs études ont montré que l' IrO_2 est un très bon catalyseur, tandis que celui-ci possède l'inconvénient des métaux nobles. Cela entraîne évidemment des coûts de fabrication chers puisque ces matériaux sont rares. Il nous apparaît donc intéressant de développer de nouveaux catalyseurs avec des métaux disponibles et moins coûteux. Notons que de nombreuses recherches portent actuellement sur les oxydes de cobalt ou de manganèse.

En outre, pour assurer le bon fonctionnement des cellules photoélectrochimiques, le catalyseur doit subir certaines conditions pour pouvoir être utilisé au sein de ces cellules. Il doit avoir un potentiel d'oxydation adapté à la régénération du colorant oxydé dans la partie de la photoanode. En plus, il faut que le potentiel d'oxydation du catalyseur soit plus élevé que le potentiel d'oxydation du colorant. Dans cette optique, le choix du solvant présente un paramètre inestimable lors de la conception du catalyseur. En effet, le solvant doit répondre à un certain nombre de critères tels que, la non-volatilité, la non-toxicité et la stabilité chimique parce que ce solvant va également influencer le rendement des dispositifs photovoltaïques [79].

En contrepartie, au niveau de la photocathode, le catalyseur se trouve co-greffé à la surface de semi-conducteur « p » où il est lié d'une manière covalente au colorant. Comme le montre la figure II.18, le rôle de catalyseur consiste à réduire les protons en hydrogènes, en exploitant les électrons générés de l'oxydation de l'eau dans la photoanode. Il est donc indispensable de contrôler l'interaction entre le sensibilisateur greffé à la surface de semi-conducteur et le catalyseur de réduction des protons, afin d'assurer la production efficace de « H_2 » à la photocathode. Par conséquent, l'évaluation des propriétés électrochimiques et électro-

catalytiques du catalyseur sont pertinentes pour améliorer les rendements catalytiques de ce dernier. Il apparaît donc important de prendre en compte la position du catalyseur à proximité de la surface sensibilisée pour favoriser les transferts électroniques successifs. Ce qui permettra d'assurer la réduction efficace des protons et par conséquent garantir le bon fonctionnement de la photocathode. On peut déduire alors qu'il est nécessaire de vérifier les cinétiques des différents débits de photons, électrons et protons finement réglés afin de permettre la compatibilité entre les différents mécanismes photochimiques, électrochimiques et catalytiques associés.

De manière générale, nous pouvons dire que les cellules photoélectrochimiques ont la particularité de la présence de deux demi-réactions oxydation de l'eau : (1) d'une part au niveau de la photoanode qui permet la production de « O₂ » et, (2) d'autre part à la réduction des protons au niveau de la photocathode pour produire en plus de l'énergie électrique et l'énergie chimique sous forme de « H₂ ».

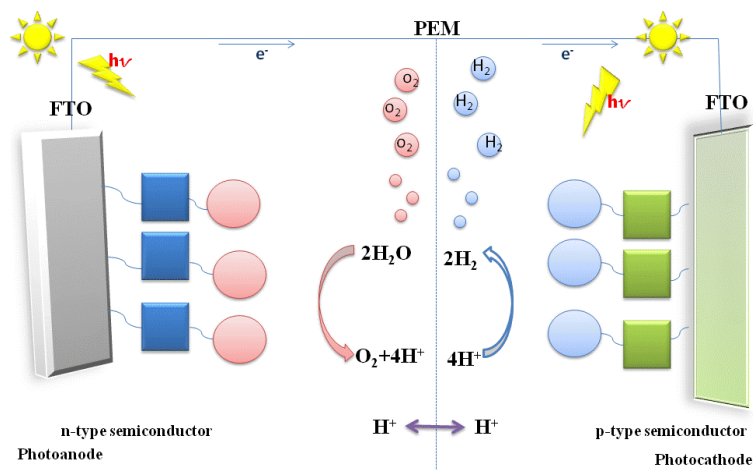


Figure II.18. Schéma de principe d'une cellule photo-électrocatalytique à colorant pour la photodissociation de l'eau. Les rectangles bleu et verts représentent des colorants, tandis que les cercles bleu ciel et roses représentent des centres catalytiques de réduction et d'oxydation de l'eau, respectivement.

II.5. Modes de greffage au TiO₂ :

Les recherches actuelles menées sur le processus d'adsorption du colorant sur la surface de semi-conducteur visent principalement à explorer de nouvelles stratégies permettant de maximiser l'activité photovoltaïque. Notons que le processus d'adsorption est fortement

influencé par la nature du groupement d'ancrage. Il a été montré, dans la littérature, que les meilleures performances photovoltaïques sont toujours obtenues avec le groupement acide carboxylique. En effet, ce dernier présente l'avantage d'établir des liaisons de type ester avec la surface semi-conductrice, ce qui favorise le greffage robuste. Il est intéressant de noter que ce type de greffage (robuste) permet d'assurer un meilleur recouvrement électronique entre ces matériaux (le semi-conducteur et le colorant), car il facilite l'injection électronique et le transfert de charges. Il est également montré à l'état excité que la présence de la densité électronique sur l'acide carboxylique favorise l'injection électronique. Par ailleurs, les interactions colorant/semi-conducteur sont généralement contrôlées par le mode d'adsorption du colorant sur la surface du matériau semi-conducteur. Ce mécanisme d'adsorption implique, dans la majorité des cas, un effet électrostatique résultant au moment dipolaire du colorant, et un effet de transfert de charge entre le chromophore et le semi-conducteur, ce qui permet la création d'une liaison colorant-semi-conducteur. On peut mentionner que plusieurs types de liaisons peuvent se former telles que la liaison covalente, non covalente, électrostatique, et la liaison hydrogène. On peut marquer que les liaisons covalentes sont les plus efficaces car elles permettent d'éviter le phénomène de la désorption de l'eau sur la surface de l'oxyde. En plus, le chromophore peut se lier de différentes façons : avec le semi-conducteur en formant des liaisons monodentate, bidentate chélatant, bidentate pontant, bidentate pontant protoné, liaison hydrogène, pont hydrogène, carboxylate et monodentate par « CO » comme le montre la figure II.19.

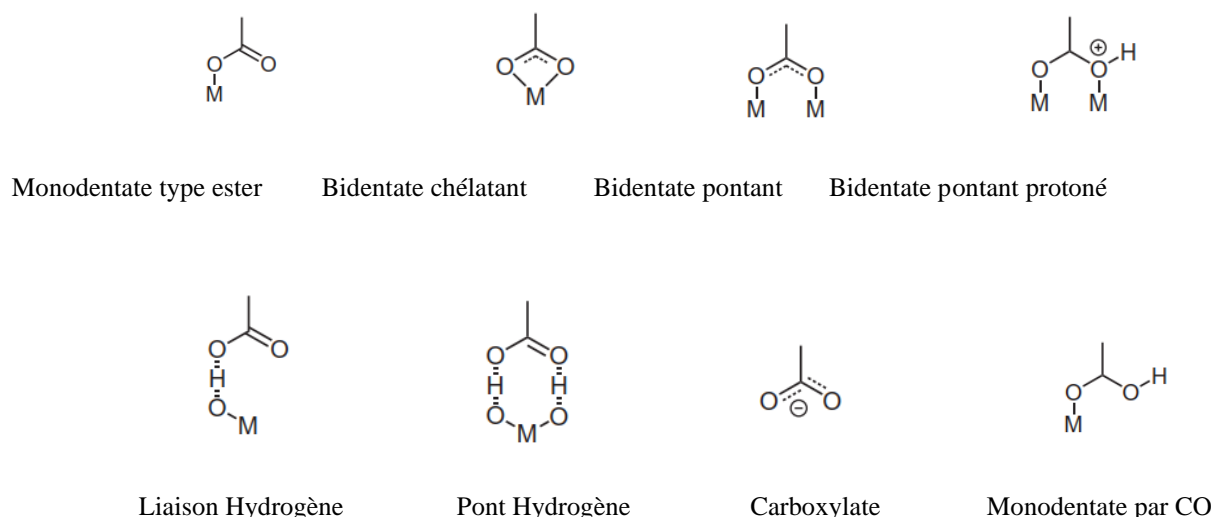


Figure II.19. Types de liaisons formées entre l'acide carboxylique et le TiO₂

En ce qui concerne les acides carboxyliques, les modes de coordination du fragment carboxylate (COO⁻) aux ions métalliques possibles sont : monodentate, bidentate chélatant et bidentate pontant. Notons que « bidentate pontant » présente le mode de coordination le plus stable. De ce fait, une amélioration significative a été observée dans le « mécanisme d'adsorption » en se basant sur l'emploi de l'acide carboxylique en tant que groupement d'ancrage. Ainsi, plusieurs études théoriques ont montré, que le mode d'ancrage préféré pour ce groupement, est le mode bidentate qui est généralement accompagné d'un transfert d'un proton sur l'oxygène le plus proche de la surface. On peut dire alors que le processus du greffage représente une étape primordiale dans la conversion photovoltaïque.

En 2012, Fabien Sguerre et al., ont étudié le mécanisme d'adsorption d'une série de colorants dérivés de porphyrine sur une surface d'or. Ils ont montré, que l'adsorption des colorants sur la surface d'or, permettait d'avoir des réseaux de coordination orientés de façon perpendiculaire à la surface de semi-conducteur [80].

La qualité d'interface semi-conducteur-colorant et la nature de la liaison entre ses composés présentent deux facteurs nécessaires pour contrôler la cinétique de l'injection électronique dans la bande de conduction de « TiO₂ ». Notons que le recouvrement entre la LUMO du colorant et la bande de conduction CB permet le transfert rapide d'électron vers la bande de conduction, mais à condition que l'énergie de la LUMO soit supérieure à celle de la CB. Par conséquent, le taux de couplage électronique dépend de la cinétique d'injection électronique, la distance qui sépare la partie donneuse et la partie acceptrice d'électrons au sein du chromophore, la densité de l'accepteur et la nature de la liaison entre le chromophore et l'oxyde métallique. En outre, l'adsorption du colorant sur la surface de « TiO₂ » entraîne la modification de la structure électronique de l'état excité du sensibilisateur conduisant à un déplacement de la longueur d'onde du spectre d'absorption. Afin d'améliorer l'efficacité du processus d'adsorption, il a été montré, que l'utilisation des semi-conducteurs ayant de grandes surfaces spécifiques, favorise le greffage d'un grand nombre de molécules de colorant [81,82,83]. Cependant, l'utilisation des couches poreuses semi-conductrices renfermant de défauts (désordre local, impureté, ...) conduit à la formation des pièges électroniques, qui sont localisées essentiellement sur la surface des grains [84, 85]. Ces pièges défavorisent les processus de transport et de diffusion des charges dans la couche mésoporeuse, impliquant des phénomènes parasites de recombinaison de charges. Il est nécessaire alors de réduire ces phénomènes de recombinaison, afin d'avoir une conversion photovoltaïque efficace.

On peut conclure, que le semi-conducteur « TiO₂ », présente un élément crucial pour le bon déroulement des différents mécanismes au sein des cellules photoélectriques. Il est généralement admis que le semi-conducteur assure la collecte des photons, la séparation et le transport des charges. Par conséquent, le choix de semi-conducteur est important pour optimiser les propriétés nécessaires à l'obtention des cellules plus performantes. Aussi, le mode d'adsorption influe le taux de conversion photovoltaïque en tenant compte de la cinétique d'injection électronique, et la rapidité de la régénération des colorants oxydés. Ces paramètres présentent des paramètres clés du fonctionnement de cette classe prometteuse de dispositifs photovoltaïques.

IV. Caractérisation des performances photovoltaïques :

Au cours de ces dernières décennies, les performances de cellules photoélectrochimiques deviennent le centre d'intérêt de plusieurs recherches. Très souvent, ces recherches sont basées sur l'optimisation des propriétés optoélectroniques des chromophores afin de concevoir des cellules plus performantes. La modélisation théorique a apporté sa contribution par l'utilisation de diverses méthodes pour la prédiction des propriétés optoélectroniques et le mécanisme d'adsorption du chromophore sur la surface de semi-conducteur. En outre, l'utilisation des outils issus de la chimie théorique permet : (1) d'estimer des modèles fiables pour la simulation des processus d'injection électronique dans la bande de conduction de semi-conducteur et, (2) de minimiser le phénomène de recombinaison de charge. Ceci est fait par le contrôle de différents paramètres. Par exemple, la nature et la position des groupements donneur et accepteur d'électrons qui présentent deux paramètres permettant de modifier les propriétés électroniques et spectroscopiques des colorants [86-93]. C'est dans ce cadre s'articule nos travaux de recherche. Nous avons évalué la performance de la « DFT » et « TD-DFT », en employant de diverses fonctionnelles d'échange et de corrélation. Afin de traiter la performance d'une série de sept colorants dérivés de la porphyrine, nous avons examiné diverses fonctionnelles contiennent différentes quantités d'échange de *Hartree-Fock* et différentes combinaisons de fonctionnelles de corrélation. Nous nous intéressons à l'examen de l'effet de la méso-substitution sur les propriétés optoélectroniques de ces composés. Nous avons mis au point le traitement des problèmes théoriques plus fondamentaux liés à la prédiction des propriétés optiques des états excités ayant conduit à mettre une relation entre les fonctionnelles corrigées à longue portée et les propriétés optiques (énergie verticale, énergie d'excitation adiabatique $E_{0,0}$). Dans un premier temps, nous avons effectué l'optimisation des géométries à l'état fondamental des différents composés à l'aide de

différentes fonctionnelles hybrides (B3LYP, MPW1K), méta-hybride (M06-2X) et corrigées à longues portées (CAM-B3LYP, ω B97X-D). En second lieu, en se basant sur la méthode TD-DFT, nous avons déterminé les spectres d'absorption de différents chromophores qui permettent de nous garantir la possibilité de déterminer certains paramètres caractéristiques (domaine d'absorption, intensité, étendue spectrale, énergies verticales, ...) car ils sont susceptibles d'influencer le rendement des cellules photovoltaïques. Afin d'évaluer le niveau de la théorie dans la prédiction des propriétés optiques, nous avons examiné différentes approches TD-DFT dans la prédiction des énergies verticales des deux bandes Q_x et Q_y , et les comparer au maximum d'absorption obtenu expérimentalement. De plus, nous avons déterminé l'énergie adiabatique d'excitation E_{0-0} , qui est défini comme étant la différence entre les énergies de l'état excité et de l'état fondamental dans leurs géométries d'équilibre y compris les corrections d'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPE : Zero Point Energy Corrections). En effet, l'estimation de ce paramètre optique nécessite dans une première étape l'optimisation des géométries du colorant à l'état fondamental et à l'état excité suivie d'un calcul de fréquences. Or, dans ce travail, nous avons procédé à une étude théorique d'une série de grosses molécules encombrées, qui nécessite des approximations, et cette dernière a pour but de diminuer le temps de calcul. Une première approximation consiste à négliger les contributions vibrationnelles en supposant que l'état fondamental et l'état excité possèdent les mêmes valeurs de corrections ZPE. Cette approche considère seulement la différence entre les énergies des géométries optimisées à l'état excité et à l'état fondamental respectivement. De plus, on peut déterminer ce paramètre optique par le point d'intersection entre le spectre d'absorption et le spectre d'émission comme illustre la figure II.20. En dernier lieu, nous avons procédé à une étude sur (1) les propriétés redox (GSOP et ESOP) des différents colorants et, (2) les propriétés électroniques des interfaces porphyrine/semi-conducteur. La modélisation des propriétés électrochimiques « GSOP » et « ESOP » présente une étape clé dans le fonctionnement des cellules photoélectriques, pour assurer la compatibilité des niveaux énergétiques « HOMO » et « LUMO » des colorants avec les niveaux énergétiques de la bande de conduction, et la bande de valence de semi-conducteur ainsi avec la « HOMO » du catalyseur d'oxydation de l'eau. Notons que ces propriétés redox « GSOP » et « ESOP » représentent selon l'approximation de koopman's les niveaux « HOMO » et « LUMO » respectivement du chromophore. Le potentiel d'oxydation à l'état fondamental « GSOP » renseigne sur la quantité d'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron. Ce paramètre nous permet d'évaluer l'efficacité de la régénération du colorant oxydé par le catalyseur de l'oxydation de l'eau. Il est intéressant de noter que le choix de la bonne

fonctionnelle est indispensable pour prédire un « GSOP » précis. En contrepartie, nous avons testé les fonctionnelles à séparation de portée dans la prédiction des ESOPs. On définit l'ESOP par la relation suivante :

$$ESOP = GSOP - E_{0-0}$$

Notons que le processus de l'injection électronique est directement lié à la valeur et la position de l'ESOP par rapport à la bande de conduction de semi-conducteur.

Il est intéressant de noter que ces propriétés spectroscopiques et électrochimiques permettent d'influencer d'une manière considérable les performances des différents processus chimiques, électroniques, et photophysiques. D'autre part, nous avons traité également le mécanisme d'adsorption de la « DMP » sur la surface de semi-conducteur « TiO₂ » en analysant la structure de l'interface et l'alignement du niveau d'énergie à l'interface DMP/TiO₂.

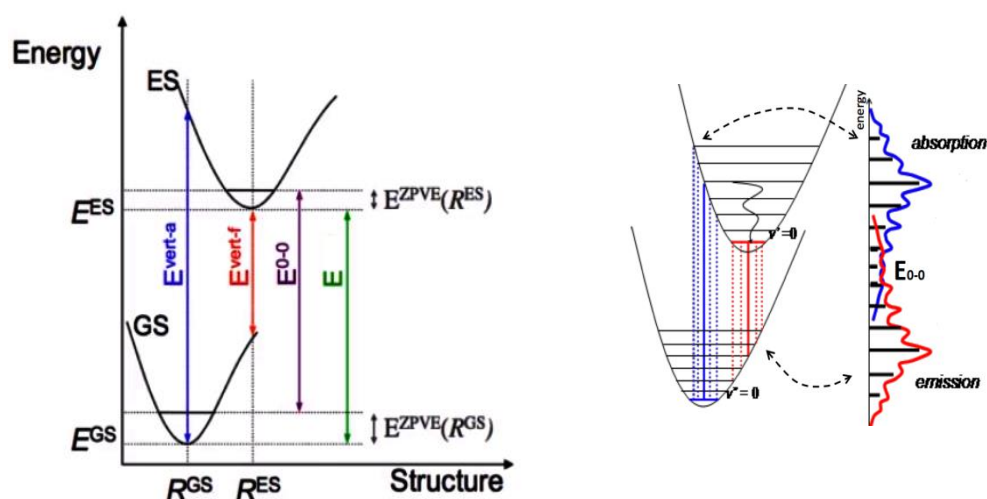


Figure II.20. Représentation schématique des différentes contributions de l'énergie adiabatique d'excitation E_{0-0} , l'énergie verticale d'absorption $E^{\text{vert-a}}$, l'énergie verticale d'émission $E^{\text{vert-f}}$

La modélisation théorique des propriétés optoélectroniques des colorants organiques et de l'alignement du niveau d'énergie à l'interface porphyrine/semi-conducteur est d'une importance cruciale pour une comparaison significative avec des données expérimentales. Cette étape permet (1) de définir un protocole précis pour le bon fonctionnement des cellules photoélectrosynthétiques et, (2) de prédire de différentes propriétés de colorant. Le choix du colorant avec des critères bien définis est nécessaire pour garantir le bon fonctionnement de cette classe prometteuse. Pour cela, à l'heure actuelle, la structure du colorant fait l'objet de

plusieurs recherches. Nous allons évaluer, dans le prochain chapitre, la performance de diverses fonctionnelles, contenant différentes quantités d'échange Hartree Fock et différentes combinaisons de corrélation dans la prédiction précise des propriétés optiques et redox d'une série de sept colorants organiques conjugués dérivés de la porphyrine.

V. Conclusion :

Nous avons pu cerner grâce à ce deuxième chapitre, l'intérêt et la complémentarité de différents constituants des cellules photovoltaïques pour le bon fonctionnement de ces dispositifs. Nous avons exposé les différents types des cellules photovoltaïques puis nous sommes intéressés sur les cellules photoélectrochimiques sensibilisées par colorants organiques. L'accent a été mis sur les propriétés optoélectroniques des sensibilisateurs. Après avoir décrit les objectifs de cette thèse concernant le développement des chromophores plus performants nous présentons dans les chapitres suivants, l'importance des méthodes théoriques dans détermination des propriétés optiques, électroniques et redox des colorants isolés et adsorbés sur les surfaces de l'oxyde métallique.

Références chapitre II :

- [1] M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 20, pp. 6841–6851, 2005.
- [2] T. Yoshida *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 17–43, 2009.
- [3] S. Ito *et al.*, *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 9, pp. 1202–1205, 2006.
- [4] J. Yum *et al.*, *JACS*, pp. 10320–10321, 2007.
- [5] V. M. Guerin, C. Magne, T. Pauporté, T. Le Bahers, and J. Rathousky, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 12, pp. 3677–3685, 2010.
- [6] W. M. Campbell *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 32, pp. 11760–11762, 2007.
- [7] T. Duchanois *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2015, no. 14, pp. 2469–2477, 2015.
- [8] B. Elliston, I. MacGill, and M. Diesendorf, *Energy Policy*, vol. 59, pp. 270–282, 2013.
- [9] Daily: University of New South Waler, *Science Daily*, 24 Oct 2008
- [10] C. Klingshirn, J. Fallert, H. Zhou, and H. Kalt, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 12, pp. 1–4, 2007.
- [11] O. Schultz, S. W. Glunz, and G. P. Willeke, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 12, no. 7, pp. 553–558, 2004.
- [12] S. Sharma, K. K. Jain, and A. Sharma, *Mater. Sci. Appl.*, vol. 06, no. 12, pp. 1145–1155, 2015.
- [13] A. Blakers, N. Zin, K. R. Mcintosh, and K. Fong, *Energy Procedia*, vol. 33, pp. 1–10, 2013.
- [14] M. K. Nazeeruddin; F. De Angelis; S. Fantacci; A. Selloni; G. Viscardi; P. Liska; S. Ito; B. Takeru; M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 16835-16847, 2005
- [15] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 110, 6595–6663, 2010
- [16] N. C. Greenham and R. H. Friend, *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 49, no. C, pp. 1–149, 1996
- [17] K. M. Coakley; M. D. McGehee, *Chem. Mater.*, vol 16, pp 4533, 2004
- [18] W. U. Huynh, X. Peng, and A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 923–927, 1999.
- [19] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, *Science.*, vol. 295, no. 5564, pp. 2425–2427, 2002.
- [20] CW. TANG and A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, vol. 2139, pp. 2139–2149, 1975.

- [21] CW.TANG and A. C. Albrecht, *Nature.*, vol. 254, , pp. 507-509, 1975.
- [22] V. Y. MERRITT, *J.RES. DEVELOP.*, vol. 22, no. 4, 1978.
- [23] V. Y. Merritt and H. J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 29, no. 7, pp. 414–415, 1976.
- [24] D. L. Morel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32, no. 8, pp. 495–497, 1978.
- [25] G. A. Chamberlain, *Sol. Cells*, vol. 8, no. 1, pp. 47–83, 1983.
- [26] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183–185, 1986.
- [27] F. Wudl, N. Sariciftci, L. Smilowitz, and A. Heeger, *Science.*, vol. 258, no. 5087, pp. 1474–1476, 1992.
- [28] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [29] A. Nattestad *et al.*, *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 1, pp. 31–35, 2010.
- [30] J. Pan *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 24, pp. 5027–5033, 2015.
- [31] J. T. Kirner and R. G. Finke, *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 37, pp. 19560–19592, 2017.
- [32] M. K. Brennaman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 40, pp. 13085–13102, 2016.
- [33] C. S. Ponseca, P. Chábera, J. Uhlig, P. Persson, and V. Sundström *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 16, pp. 10940–11024, 2017.
- [34] A. M. Brown, L. J. Antila, M. Mirmohades, S. Pullen, S. Ott, and L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 26, pp. 8060–8063, 2016.
- [35] J. Preat, C. Michaux, D. Jacquemin, and E. A. Perpe, *J. Phys. Chem.*, vol. 113, pp. 16821–16833, 2009
- [36] J. Preat, A. Hagfeldtbc and E. A. Perpète, *Energy Environ. Sci*, no. 4, pp. 4537–4549, 2011.
- [37] J. Preat, D. Jacquemin, C. Michaux, and E. A. Perpète, *Chem. Phys.*, vol. 376, no. 1–3, pp. 56–68, 2010.
- [38] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, M. K. Nazeeruddin, and M. Gratzel, *J. Phys. Chem. C.*, vol. 114, pp. 6054–6061, 2010
- [39] G. Cicero, G. Musso, A. Lamberti, B. Camino, S. Bianco, D. Pugliese, F. Risplendi, A. Sacco, N. Shahzad, A. M. Ferrari, B. Ballarin, C. Barolo, E. Tresso, and G. Caputo., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 7198, 2013
- [40] Y. Wang, H. Masunaga, T. Hikima, H. Matsumoto, T. Mori, and T. Michinobu, *Macromolecules.*, vol 48, pp. 4012-4023.
- [41] M. Pastore, S. Fantacci, and F. De Angelis, *J. Phys. Chem. C.*, vol. 114, no. 51, pp. 22742-22750, 2010
- [42] G. Li, K. Jiang, Y. Li, S. Li, and L. Yang, *Phys. Chem. C.*, vol. 112, no. 30, pp. 11591-11599, 2008.

- [43] J. Tang, S. Qu, J. Hu, W. Wu, and J. Hua, *Sol. Energy*, vol. 86, no. 9, pp. 2306–2311, 2012.
- [44] K. D. Seo, H. M. Song, M. J. Lee, M. Pastore, C. Anselmi, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and H. K. Kim., *Dye. Pigment.*, vol. 90, no. 3, pp. 304–310, 2011.
- [45]a) A. Wiehe, C. Ryppa, and M. O. Senge, *Org. Lett.*, vol. 4, no. 22, pp. 3807-3809, 2002
 b) W. R. Scheidt and Y. J. Lee, “Recent Advances in the Stereochemistry of Metallotetrapyrroles,” pp 1-70, 1987.
 c) R. Guillard et al., “*Synthesis , Electrochemistry , and Structural Properties of Porphyrins with Metal-Carbon Single Bonds and Metal-Metal Bonds*,” pp 205-268, 1987.
- [46] M. Gouterman, “*Spectra of Porphyrins* ”, pp. 138–163, 1961.
- [47] A. Kay and M. Grätzel, *Phys. Chem.*, Vol. 97, no. 23, pp. 6272-6277, 1993.
- [48] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, Vlachopoulos, and M. Graetzel., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 14, pp. 6382-6390, 1993.
- [49] M. K. Nazeeruddin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 8, pp. 1613-1624, 2001.
- [50] A. Fujishima, *Langmuir* , vol. 19, no. 9, pp. 3572-3574, 2003.
- [51] D. P. Hagberg *et al.*, vol. 16, pp. 6259–6266, 2008.
- [52] Z. Jin, H. Masuda, N. Yamanaka, M. Minami, T. Nakamura, and Y. Nishikitani, *J. Phys. Chem. C.*, vol. 113, no. 6, pp.2618-2623, 2009.
- [53]K. Nazeeruddin, E. Baranoff, and M. Grätzel, *Solar Energy*, vol. 85, no. 6, pp. 1172-1178, 2011.
- [54] A. Hauser *et al.*, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 190–192, pp. 471-491, 1999.
- [55] J. E. Monat and J. K. Mccusker, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 17, pp. 4092-4097, 2001.
- [56] W. Gawelda, A. Cannizzo, V. Pham, F. Van Mourik, C. Bressler, and M. Chergui, . *Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 26, pp. 8199-8206, 2007.
- [57] Y. Liu *et al.*, *Chem. Eur. J.*, vol. 21, pp. 3628 – 3639, 2015.
- [58] U. Kernbach, M. Ramm, P. Luger, and W. P. Fehlhammer, *Chem. Inr Ed. Engl.*, vol. 35. No.3, pp. 333 -335, 1996.
- [59] M. J. Ingleson and R. A. Layfield, *Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 3579-3589, 2012.
- [60][Http://nancyex.sourceforge.net/](http://nancyex.sourceforge.net/).«Nancy_Ex»
- [61] A. Monari, X. Assfeld, M. Beley, and P. C. Gros, *J. Phys. Chem. A.*, vol. 115, no. 15, pp. 3596-3603, 2011.
- [62] M. Zno, P. Tiwana, P. Docampo, M. B. Johnston, H. J. Snaith, and L. M. Herz, *ACS*

Nano., vol. 5, no. 6, pp. 5158-5166, 2011.

[63] S. Ito et al., *Thin Solid Films*, Vol. 516, no. 14, pp. 4613-4619, 2008.

[64] H. Gerischer and H. Tributsch, “*Elektrochemische Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von ZnO-Einkristallen*,” pp. 437–445, 1967.

[65] B. Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao, *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 4087–4108, 2009

[66] T. Pauport, *Toward Functional Nanomaterials*, pp 77-12, 2009.

[67] D. Lincot, *Electrochimica Acta.*, vol. 45, no. 20, pp. 3345-3353, 2000.

[68] V. Nikolaou, A.Charisiadis, G.Charalambidis, A.G. Coutsolelos, F. Odobel, *J. Mater. Chem. A*, vol.5, pp. 21077-21113, 2017.

[69] L. D’Amario, J.Föhlinger, G.Boschloo, L. Hammarström, *Chem. Sci.*, vol. 9, no. 1, pp. 223–230, 2017

[70] S. Piccinin, D. Rocca, M. Pastore, *J. Phys. Chem. C.*, vol. 121, no. 40, pp. 22286–22294, 2017

[71] F. Odobel, L. L. Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 8, pp. 1063-1071, 2010.

[72] K. J. Chen ; A. D. Laurent ; F. Boucher ; F. Odobel ; D. Jacquemin, *J. Mater. Chem. A.*, vol. 4, pp. 2217–2227, 2016

[73] M.Yagi, M.Kaneko, *Chem.Rev.*, 101, 21, 2000.

[74] L.Francàs, R. Bofill, J. García-Antón, Escriche, L., X.Sala, A.Llobet, *In Molecular Water Oxidation Catalysis; John Wiley & Sons, Ltd*, pp. 29, 2014

[75] L. Duan, L.Tong, Y.Xu, L. Sun, *Energy Environ. Sci.*, vol 4, pp. 3296, 2011

[76] B. H. Imahori and S. Fukuzumi, *Adv. Func. Mater.*, vol 14, no. 6, pp. 526-536.

[77] Z. Yu, L.Tetard, L. Zhai and J. Thomas, *Energy Environ. Sci.*, 8, 702–730, 2015

[78] E. S. Andreiadis, M. Chavarot-kerlidou, M. Fontecave, and V. Artero, *Photochemistry and Photobiology*, vol. 87, pp. 946–964, 2011.

[79] T. Le Bahers, F. Labat, T. Pauporté, I. Ciofini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, no. 1, pp. 14710–14719, 2010.

[80] F. Sguerra, V. Bulach, and M. W. Hosseini, *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 48, pp. 14683–14689, 2012.

- [81] B. T. Longdon, et al., *J. Phy. Chem.*, vol.103, pp. 11176-11180, 1999
- [82]K. Kalyanasundaram et M. Gratzel, *Coor. Chem. Rev.*, vol.77, pp. 347-414, 1998
- [83] A. J. Frank, et al., *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, pp. 1165-1179, 2004.
- [84] A. J. Frank, N. Kopidakis, and J. van de Lagemaat, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, no. 13–14, pp. 1165–1179, 2004.
- [85] L. Peter, *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 11, pp. 1839–47, 2009.
- [86] M. Pastore, E. Mosconi, S. Fantacci, and F. De Angelis, *Curr. Org. Synth.*, vol. 9, no. 2, pp. 215–232, 2012.
- [87] D. Jacquemin, E. A. Perpe, G. E. Scuseria, I. Ciofini, and C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 4, no.1, pp. 123–135, 2008.
- [88] S. Fantacci and F. De Angelis, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 255, no. 21–22, pp. 2704–2726, 2011.
- [89] M. Pastore, S. Fantacci, and F. De Angelis, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 22742–22750, 2010.
- [90] Y. Bai, F. De Angelis, J. Bisquert, and P. Wang, *Chem. Rev.*, vol. 114 (19), pp. 10095–10130, 2014
- [91] J.Calbo, M.Pastore, E. Mosconi, E. Ortí, F. De Angelis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 10, pp. 4709–4719, 2014
- [92] F. Labat, T.Le Bahers, I. Ciofini, C.Adamo, *Acc. Chem. Res.*, vol. 45, no. 8, pp.1268–1277, 2012
- [93] F. Ambrosio, N. Martsinovich, and A. Troisi, *J Phys Chem Lett.*, vol. 7, no. 3, pp.1531-5, 2012.
- [94] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo and H. Pettersson, *Chemical Reviews*, vol. 110, n° 11, 2010, p. 6595–6663, 2010

Chapitre III : Modélisation théorique des colorants dérivés de la porphyrine

I. Introduction :

La famille des colorants organiques représente aujourd'hui un grand intérêt pour plusieurs recherches. L'importance de ces colorants réside de leurs propriétés structurales, électroniques, spectroscopiques et électrochimiques intéressantes. En plus, ces chromophores présentent l'avantage des coûts de synthèse moins chers que les complexes du ruthénium et leur accessibilité. Un très grand nombre de familles de colorants organiques a été développé pour les applications DSSC telles que les fluoresceines (Eosine Y), les indolines (D149), les squarines et les porphyrines [2-5]. Ces chromophores ont fait l'objet de plusieurs investigations expérimentales et théoriques. La famille la plus célèbre des colorants est la famille des porphyrines dont la structure est caractérisée par la présence de deux fragments différents : (1) les groupements accepteurs (A) et (2) donneurs (D) d'électrons séparés par un système π . Ce dernier est le tétrapyrrole. On peut mentionner que ces molécules appartiennent à la famille des « push-pull ». Notons qu'il est possible d'obtenir les propriétés optoélectroniques désirées en modifiant la structure des porphyrines. Par conséquent, la flexibilité de cette structure joue un rôle important dans la production énergétique des cellules photovoltaïques. Cette modification de structure entraîne la modification des propriétés optoélectroniques et l'amélioration du rendement des chromophores dans la conversion photovoltaïque. On peut citer dans ce contexte, que l'ajout d'un groupement fonctionnel (groupe d'ancrage) permet d'assurer l'ancrage sur la surface de semi-conducteur. Ce greffage doit se faire par un mécanisme de type chimisorption. Ceci, a pour objectif de favoriser l'obtention des systèmes robustes dans lesquels le sensibilisateur ne désorbe pas au cours du temps. D'autre part, la comparaison des propriétés de ces différentes structures montrent l'efficacité de ces dernières dans l'examen des propriétés orbitales, optiques et redox des différents systèmes. Par conséquent, grâce à cette structure, il devient possible de modifier les propriétés de la cellule. Nous allons démontrer par la suite comment le changement des substituants dans la structure d'une série de sept porphyrines peut influencer la position des niveaux énergétiques des orbitales frontières HOMO et LUMO. On peut déduire que cette dernière joue un rôle remarquable dans les performances photovoltaïques de ces colorants. En plus de ses atouts géométriques, nous avons choisi d'étudier en particulier les porphyrines à cause de leur spectre d'absorption caractéristique. Le spectre d'absorption des porphyrines est caractérisé par la présence d'une bande très intense nommée la bande Soret ou bande B, et une série des bandes moins intenses appelées bandes Q (Q_x et Q_y). Cette première bande B se situe dans le plus souvent aux alentours de 400 nm. Cette dernière provient de la transition de

l'état électronique fondamental S_0 vers le second état singulet S_2 . Tandis que les bandes Q sont issues de la transition de l'état électronique fondamental S_0 vers le premier état électronique singulet S_1 . Ces dernières se situent dans le domaine visible entre 500 nm et 700 nm.

Il est intéressant de souligner que ces bandes Q sont responsables de la coloration intense de la porphyrine. Notons que selon la théorie de 'Gouterman four orbital model' [6] il est possible de décrire les transitions dans la région de plus basse énergie du spectre (les bandes Q et B), comme combinaisons entre les orbitales frontières les plus hautes occupées (HOMO et HOMO-1) et les orbitales frontières les plus basses inoccupées (LUMO et LUMO-1). Ceci est illustré dans la figure III.1. Les orbitales frontières des autres porphyrines étudiées dans ce travail seront présentées dans l'annexe A (**Figure III.19**)

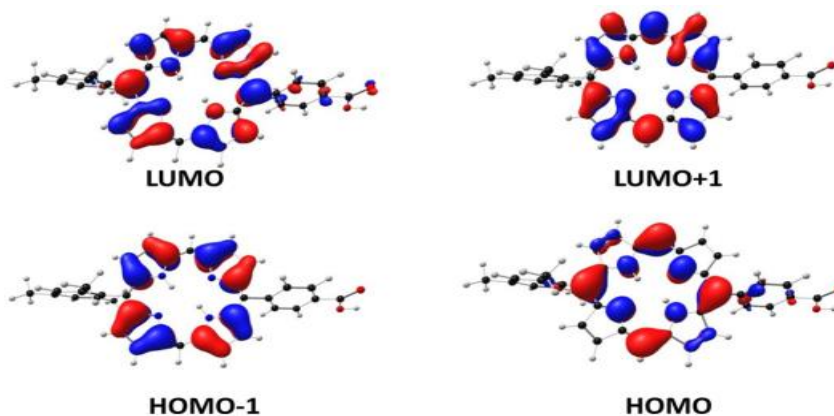


Figure III.1. Orbitales moléculaires frontières de la MMP.

En effet, le bon fonctionnement des cellules photoélectrochimiques dépend de certaines caractéristiques des colorants. Ces paramètres nous renseignent sur le bon déroulement des différents mécanismes chimiques, physiques, électroniques et électrochimiques mis en jeu dans la cellule. Le colorant devra par exemple répondre à un certain nombre de critères. Il doit avoir un spectre d'absorption ayant un bon recouvrement avec le spectre solaire afin d'absorber un maximum de la lumière du soleil. En outre, pour une injection électronique efficace, leur potentiel d'oxydation à l'état excité doit être supérieur à l'affinité électronique de l'oxyde métallique. Autrement dit, l'énergie de la LUMO du colorant doit se trouver au-dessus de l'énergie de la bande de conduction. De même, pour une régénération efficace, le niveau de la HOMO du colorant doit être en-dessous de celui du catalyseur d'oxydation de l'eau (WOC). Le colorant doit avoir un groupement d'ancrage lui permettant de s'adsorber sur la surface de semi-conducteur (-COOH). De plus, la densité électronique du colorant excité doit être le plus proche de la surface de semi-conducteur, afin d'assurer un couplage

électronique efficace entre le colorant et la surface, ce qui favorisera cinétiquement l'injection électronique.

Dans cette étude, nous présentons une optimisation des propriétés optoélectroniques d'une série de sept porphyrines utilisées comme des sensibilisateurs pour les cellules photoélectrochimiques. Nous détaillerons dans ce chapitre, les principaux paramètres nécessaires impliqués dans le bon fonctionnement des cellules solaires tels que les niveaux énergétiques HOMO, LUMO, l'écart énergétique ΔE ... Nous parlerons d'abord, des différentes approches théoriques utilisées au sein de ce travail.

La modélisation théorique des chromophores donne accès aux structures géométriques de l'état fondamental et de l'état excité, les spectres d'absorption et d'émission. L'analyse de ces spectres nous permet de déterminer les énergies verticales des deux bandes Q_x et Q_y et les énergies d'excitation adiabatique E_{0-0} . Ces résultats théoriques seront comparés aux données expérimentales obtenues par J. Swierk [7]. Après une description des méthodes théoriques utilisées, les résultats concernant les propriétés structurales et électroniques seront présentés. Une analyse détaillée des spectres d'absorption sera détaillée et ensuite les propriétés optoélectroniques vont être confirmées et discutées en comparaison avec les résultats expérimentaux.

D'un point de vue théorique, les modélisations numériques ont été exploitées ces dernières années pour étudier des différents systèmes moléculaires (organiques, organométalliques, ...). Elles ont comme objectif de prédire avec précision les propriétés optoélectroniques de différents composés. En plus, ces études ont permis d'aller plus vite vers de nouveaux systèmes ayant de multiples applications. Par conséquent, la chimie théorique présente un outil complémentaire des analyses expérimentales. Elle permet de donner des interprétations et des explications rationnelles des résultats issus de l'expérience. Notons que la DFT et son extension dépendante du temps TD-DFT, présentent des méthodes performantes dans la détermination des propriétés structurales, électroniques, optiques, et électrochimiques des petites et grosses molécules. Toutefois, ces deux approches sont basées sur certaines approximations (fonctionnelles d'échange-corrélation, bases d'orbitales, modèles de solvation). En effet, l'exploitation de ces approximations est nécessaire dans la plupart des cas afin d'obtenir des bons résultats en bon accord avec les données expérimentales. L'objectif principal de cette comparaison consiste à prédire un modèle exemplaire qui permet

d'estimer les propriétés optoélectroniques des colorants organiques et d'avoir une meilleure correspondance.

Dans cette thèse nous avons exploité différentes méthodes de la chimie quantique. L'exploitation des approches théoriques nous garantit le pouvoir de viser les propriétés optiques et électrochimiques des colorants organiques utilisés au sein des cellules photoélectrochimiques. Pour ce faire, nous avons comparé différentes fonctionnelles de la DFT contenant différents pourcentages d'échange Hartree Fock et de corrélation. Le but de l'emploi de ces méthodes variées consiste à sélectionner la meilleure approche, qui permet d'offrir le meilleur compromis entre la précision et le temps de calcul. Nous avons examiné l'effet de la base d'orbitales atomiques. Nous avons rapporté également les propriétés optiques obtenues par spectroscopie UV-Visible assimilé aux résultats issus de simulation théorique, à l'aide des différentes fonctionnelles contenant différents pourcentages d'échange-corrélation. Ceci a comme objectif d'identifier une approximation optimale pour la détermination des propriétés optiques (énergie verticale des bandes (Q_x et Q_y) et l'énergie d'excitation adiabatique E_{0-0} ainsi pour les propriétés redox (GSOP et ESOP). L'objectif ultime de ce chapitre est de déterminer les performances de cellules photovoltaïques à base de porphyrines, et de modéliser l'interaction colorant/semi-conducteur. Pour se faire, nous allons étudier en détails les propriétés optoélectroniques de ces colorants organiques en se basant sur différentes méthodes de la chimie théorique. Lors de cette étude nous verrons la complémentarité des données expérimentales et théoriques pour la compréhension des phénomènes physico-chimiques. Ceci sera effectué par une comparaison entre diverses fonctionnelles de la DFT contenant différents pourcentages d'échange Hartree Fock et de corrélation dans la prédiction des propriétés optiques et redox d'une série de sept porphyrines. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans « Journal of Computational Chemistry » [1].

II. Propriétés spectroscopiques :

II.1. Détails computationnels :

Les porphyrines étudiées sont des bases libres substituées en position méso. On distingue deux types de substituants : groupements accepteurs d'électrons (acide carboxylique), et des groupements donateurs d'électrons (mésityle, tolyle, benzène, hydrogène). Les structures de ces porphyrines sont représentées sur la figure III.2.

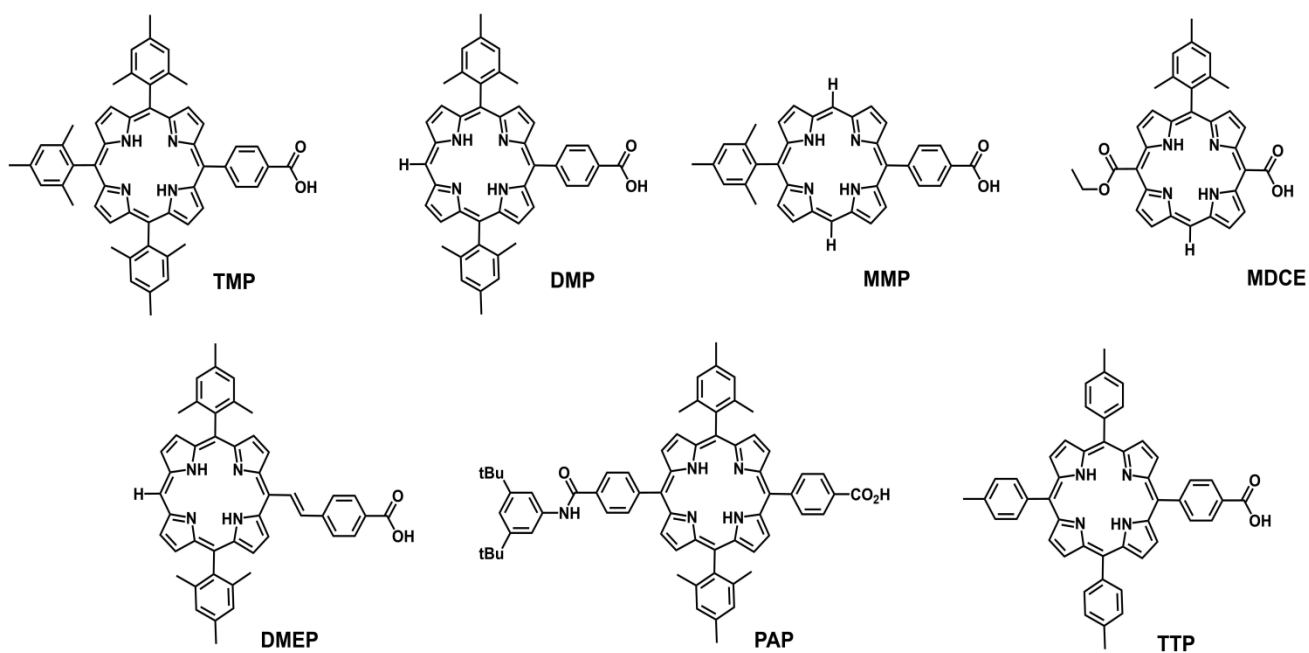


Figure III.2. Structure des porphyrines étudiées

Avec :

- **TMP** :5-(4-carboxyphényle)-10,15,20-tris(2,4,6 triméthylphényle) porphyrine
- TTP**: 5-(4-carboxyphényle)-10, 15, 20-tris(4-méthylphényle) porphyrine
- MMP**: 5-(4-carboxyphényle)-15-(2, 4, 6-triméthylphényl) porphyrine
- PAP**: 5[N-(3,5-di-*t*-butylphényle)-4-benzamido]-15-(4-carboxyphényle)-10,20-bis(2,4, 6-triméthylphényle) porphyrine
- DMEP**:10-[2-(4-carboxyphényle)éthényle]-5,15-bis(2,4,6-triméthylphényl) porphyrine
- DMP**: 5-(4-carboxyphényle)-10, 20-bis(2, 4, 6-triméthylphényl) porphyrine
- MDCE** : 10-carboxy-15-(2, 4, 6-triméthylphényl)-20-éthoxycarbonyl porphyrine

Nous nous sommes procurés ces composés de l'article de Swirek. J. R et al. (*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112*, 1681).

Nous allons présenter les performances des différentes fonctionnelles de la DFT, dans la prédiction des propriétés optiques et redox de ces porphyrines. On peut justifier le choix de cette étude en particulier par deux arguments qui sont les suivants :

(1) Problème des états excités : il a été démontré que la prise en compte de la correction à longue portée améliorerait significativement les résultats TD-DFT dans le cas des colorants organiques [8,9]. On pourrait croire que la distance interélectronique joue un rôle important dans le cas des grosses molécules. Dans ce contexte, il est intéressant de tester des fonctionnelles contenant différents pourcentages d'échange et de corrélation afin de savoir qu'elle est la meilleure fonctionnelle que l'on peut employer lors de la prédiction des nouveaux chromophores. La richesse et l'importance des propriétés optiques de la porphyrine sont en fait un choix pour cette étude.

(1) Le colorant joue un rôle primordial dans le fonctionnement des cellules photoélectrochimiques : L'analyse qualitative et quantitative précise des propriétés optoélectroniques pourrait améliorer l'efficacité de la conversion photovoltaïque. Or, les méthodes traditionnelles de la DFT, à savoir la LDA et GGA, n'arrivaient pas à prédire les propriétés optoélectroniques d'une manière satisfaisante. Donc, il sera nécessaire d'examiner des méthodes contenant différents pourcentages d'échange Hartree-Fock et de corrélation.

Nous nous intéressons dans cette partie à étudier les propriétés, électroniques, énergétiques, spectroscopiques et redox par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et TD-DFT. Nous rappelons que la méthode DFT présente un moyen fiable et rapide pour simuler les propriétés électroniques et structurales des grosses molécules, contrairement aux méthodes post-HF qui sont coûteuses de point de vue temps et nécessitent des appareils puissants. En plus, la simplicité de la méthode DFT a permis de se développer afin de satisfaire les différents besoins de la chimie computationnelle.

Nous avons examiné diverses familles de fonctionnelles, y compris la famille des fonctionnelles à séparation de portée CAM-B3LYP et ω B97X-D et les fonctionnelles de Minnesota comme M06-2X [10, 11, 12]. En particulier, nous sommes amenés à focaliser notre attention sur la fonctionnelle hybride B3LYP la plus utilisée jusqu'à l'heure actuelle [13]. Malgré les défauts qu'elle présente cette fonctionnelle, elle permet de donner des performances satisfaisantes et fiables quel que soit le système étudié. Dans un premier temps, nous avons optimisé les géométries de tous les chromophores à l'état fondamental en phase gaz et en solution avec le programme Gaussian 09 aux niveaux de calcul B3LYP, M06-2X, CAM-B3LYP, MPW1K, ω B97X-D et avec la base 6-31G(d) [14, 15]. Dans nos calculs, nous

avons utilisé le modèle de solvation PCM dans sa formulation C-PCM pour traiter le solvant acétate d'éthyle de manière implicite [16]. Aussi, nous avons évalué l'effet des bases sur l'état fondamental et l'état excité en maîtrisant la base de double zêta 6-31G* et la base triple zêta 6-311G(d). Afin d'analyser le spectre d'absorption électronique, nous avons évalué les énergies d'excitations verticales avec la méthode TD-DFT.

D'une part, pour avoir une meilleure estimation de l'effet de la fonctionnelle sur la géométrie d'équilibre à l'état fondamental, nous avons réalisé une comparaison entre énergies verticales des deux bandes Q_x et Q_y obtenues avec des géométries optimisées avec ses propres fonctionnelles (B3LYP, M06-2X, CAM-B3LYP, ω B97X-D et MPW1K) et celles obtenues pour les mêmes fonctionnelles avec les géométries optimisées avec la fonctionnelle B3LYP.

D'autre part, nous avons comparé un éventail de fonctionnelles de différentes familles de la DFT dans la prédiction de l'énergie verticale des deux bandes Q_x et Q_y . Considérons la liste de ces méthodes ; (1) la fonctionnelle hybride B3LYP, (2) hybride-méta-GGA PBE0, HSE06, BMK, TPPSh, M06-2X et (3) la fonctionnelle MPW1K qui est caractérisée par une fraction fixe d'échange exacte de Hartree-Fock [17-21]. Nous avons utilisé également les fonctionnelles hybrides corrigées à longue portée CAM-B3LYP, ω B97X-D et LC- ω PBE. Il est intéressant de mentionner que la ω B97X-D a la particularité de renfermer en plus de la correction à longue portée, une correction de dispersion de Grimme.

D'un autre côté, nous avons calculé l'énergie d'excitation adiabatique E_{0-0} . Notons que la différence entre l'énergie verticale et l'énergie d'excitation adiabatique est que l'énergie verticale est définie comme étant la transition verticale qui part du niveau fondamental à l'état électronique excité. Tandis que, l'énergie d'excitation adiabatique est désignée comme étant la différence entre les énergies de l'état excité et de l'état fondamental dans leurs géométries d'équilibre y compris les corrections de l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPE). Cette différence est illustrée dans la figure III.3. Nous avons calculé les valeurs de E_{0-0} en se basant sur les étapes suivantes : dans une première étape, nous avons fait les optimisations de géométrie de l'état fondamental et de l'état excité suivie d'un calcul de fréquences pour les deux états. Or, dans notre cas nous avons procédé à l'étude théorique sur des grosses molécules. Pour cela, nous avons négligé dans une première approximation les contributions vibrationnelles (en supposant que la ZPE de l'état fondamental et de l'état excité sont similaires), et de simplement considérer la différence d'énergie entre les géométries optimisées de l'état excité et l'état fondamental dans l'acétate d'éthyle. En outre, on peut

définir cette entité E_{0-0} comme étant le point d'intersection des deux spectres expérimentaux normalisés d'absorption et d'émission.

La raison pour laquelle il y'a des différences entre les fonctionnelles dans la prédiction des propriétés optiques (énergies verticales des bandes Q_x et Q_y et E_{0-0}) sera expliquée dans la section suivante.

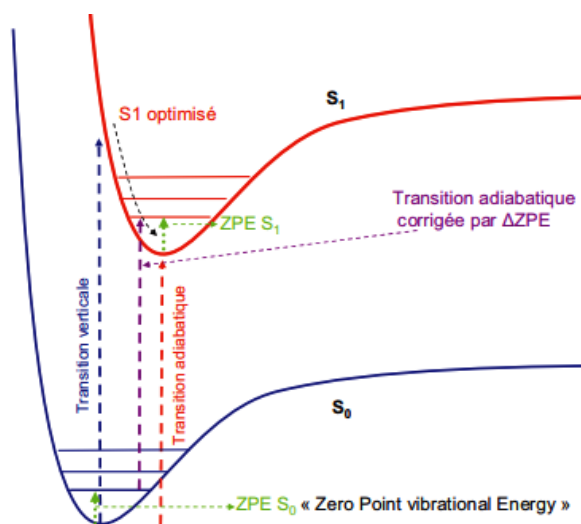


Figure III.3. Différence entre l'énergie verticale et l'énergie d'excitation adiabatique.

II.2. Spectre d'absorption :

Comme nous avons mentionné précédemment, l'intérêt porté aux dérivés de la porphyrine est principalement lié à leur capacité d'absorber dans le domaine visible. En effet, ces colorants présentent un spectre d'absorption très caractéristique. Généralement, ce dernier comporte deux types des bandes : (1) Une bande intense appelée « Bande Soret ou bande B » qui se situe dans le domaine UV, et (2) des bandes moins intenses nommées « bandes Q » qui sont localisées dans le domaine visible. Ces dernières présentent les bandes les plus importantes dans le processus photovoltaïque.

Il est intéressant de souligner que le changement des substituants dans la structure des porphyrines entraîne la modulation des propriétés chimiques et spectroscopiques. Ceci implique la modification du spectre d'absorption. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés dans cette thèse à examiner l'effet des substituants en position méso d'une série de sept porphyrines sur les propriétés physico-chimiques. La structure chimique de ces

chromophores contient un groupement acide carboxylique. Le rôle principal de ce groupement consiste donc à assurer le greffage sur les surfaces de semi-conducteur. Dans cette section, nous comparons les performances des différentes fonctionnelles de la DFT dans la détermination des spectres d'absorption d'un jeu de sept colorants dérivés de la porphyrine. L'optimisation de la structure des porphyrines tétra substituées montre que le phényle préfère une disposition perpendiculaire par rapport au macrocycle afin de minimiser l'effet stérique. Le tableau ci-dessous présente les principales distances et angles dans la DMP. Les distances et les angles de ce colorant sont comparables à ceux rencontrés pour les autres porphyrines tétra substitués.

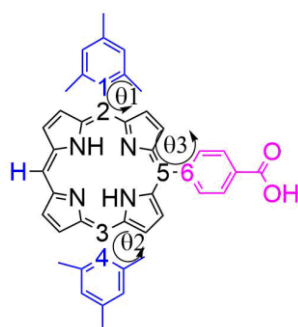


Figure III.4. Structure de la DMP

Tableau III.1. Distances (Å) et angles (°) dans le dérivé de porphyrine DMP à l'état fondamental et à l'état excité avec les différentes fonctionnelles

Méthodes	Système:DMP	C1-C2	C3-C4	C5-C6	θ_1	θ_2	θ_3
B3LYP	S0	1.505	1.505	1.499	-89.653	-89.511	-89.511
	S1	1.502	1.502	1.491	-88.426	-89.528	61.020
M06-2X	S0	1.499	1.499	1.492	-85.855	-88.787	62.742
	S1	1.496	1.496	1.486	-82.246	-81.776	57.185
CAM-B3LYP	S0	1.501	1.500	1.495	-89.608	-89.493	68.274
	S1	1.505	1.505	1.499	-89.653	-89.512	67.779
MPW1K	S0	1.492	1.492	1.487	-89.589	-89.470	67.112
	S1	1.505	1.505	1.499	-89.653	-89.512	67.779
ω B97X-D	S0	1.490	1.498	1.495	-87.933	-86.622	69.230
	S1	1.495	1.496	1.489	-87.898	-91.182	63.655

Nous présentons dans la figure III.5 le spectre d'absorption de la DMP avec les différentes fonctionnelles en examinant également l'effet de changement de base.

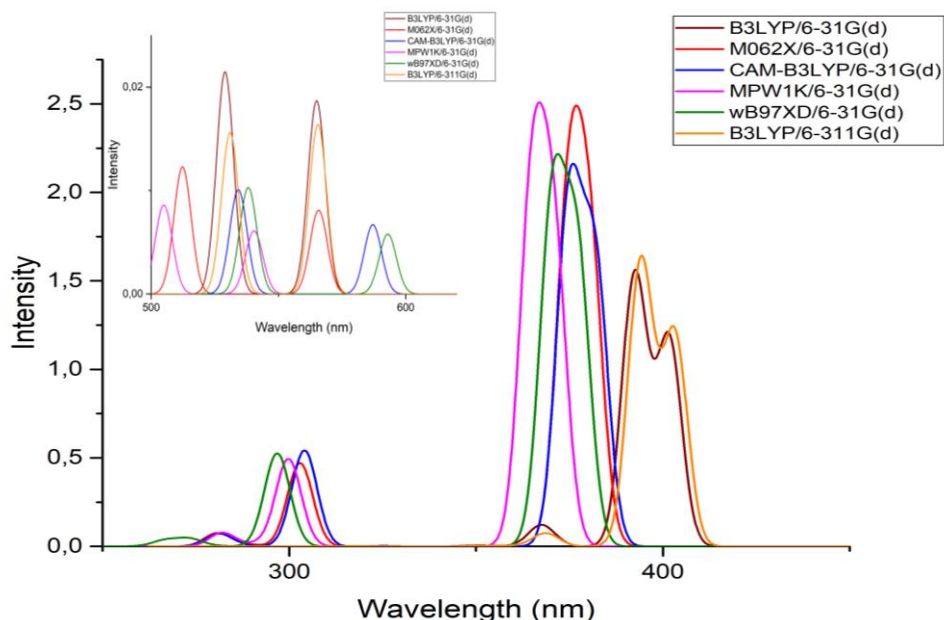


Figure III.5. Spectre d'absorption de la DMP avec différentes fonctionnelles et bases

Comme indiqué sur ce spectre, l'effet de la base orbitaire est presque négligeable en passant de 6-31G(d) à 6-311G(d) [22]. Tandis que, l'effet de changement de fonctionnelle est remarquable et dépend nettement des pourcentages d'échange de HF et de corrélation. On constate également que la fonctionnelle hybride à longue portée CAM-B3LYP ne modifie pas beaucoup l'allure des spectres obtenus avec la méthode conventionnelle hybride B3LYP et la fonctionnelle méta-GGA M06-2X. D'après les spectres d'absorption et les orbitales moléculaires frontières, on peut dire que les dérivés de porphyrine étudiés n'impliquent pas un transfert de charge à longue portée. En effet, lorsqu'on excite la DMP, la structure électronique de l'état fondamental est différente de celle de l'état excité. Dans notre situation, le transfert de charge dans la porphyrine ne peut pas se réaliser en raison de la longue distance entre les deux fragments donneur et accepteur (supérieur à 10Å).

Il est intéressant de noter que le spectre d'absorption de la DMP présente une bande très intense à 390 nm, et elle correspond à la bande Soret « B ». On observe également des bandes moins intenses qui se situent dans le domaine visible entre 500 nm et 600 nm. Ces bandes présentent les bandes Q (Q_x et Q_y).

Les spectres d'absorption pour le reste des dérivés de porphyrine étudiés sont rapportés dans l'annexe A. Il est évident de remarquer que ces colorants présentent un spectre typique de forme éthio. Ces spectres sont composés d'une bande de forte intensité dans l'UV (Bande Soret B), et des bandes Q de moindre intensité qui sont localisées dans le domaine visible.

Nous nous intéressons dans notre travail à étudier en particulier les deux premiers états excités qui correspondent à la bande Q_x et Q_y respectivement. L'étude de ces dernières est cruciale pour pouvoir absorber suffisamment des photons lors du processus photovoltaïque. Il est remarquable que la variation de la conjugaison entre les différents substituants et le cœur tétrapyrrolique se traduisent par l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques en spectre d'absorption UV-visible à chaque colorant. Le déplacement vers les grandes longueurs d'ondes de l'ensemble des bandes d'absorption (B et Q) du spectre d'absorption de la DMEP par rapport aux spectres d'absorptions des autres porphyrines s'explique par l'extension de la conjugaison. Autrement, ceci résulte de l'accentuation de la conjugaison entre le groupement accepteur -COOH et le tétrapyrrole. On peut dire que plus la molécule est conjuguée plus le « red shift » est important. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la conjugaison diminue l'écart énergétique entre les orbitales liantes et antiliantes.

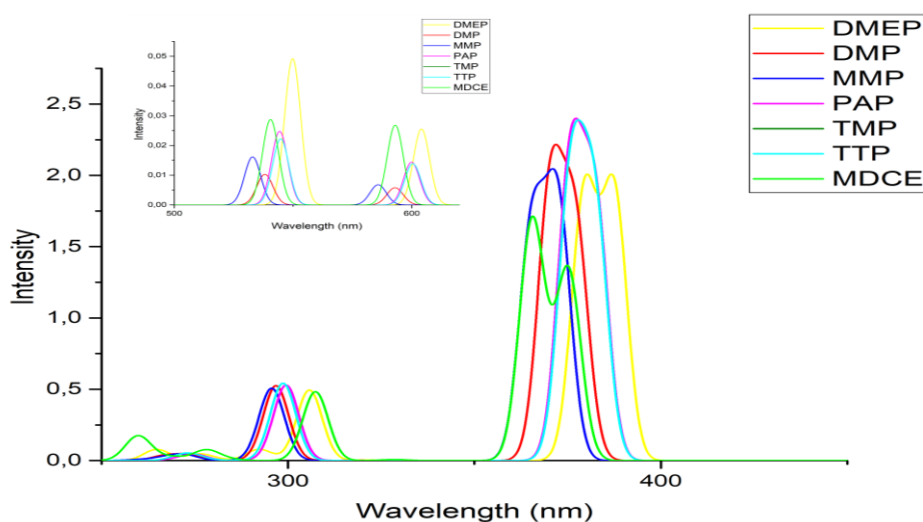


Figure III.6. Spectre d'absorption des différents chromophores au niveau ω B97X-D/6-31G(d)

L'analyse des spectres d'absorption de différentes porphyrines montre que la position et l'intensité de la bande Soret « B » est peu influencé par la nature de substituant en position méso de macrocycle. Par exemple lorsque on passe de la MDCE à la DMEP, la bande Soret « B » va subir un effet bathochrome de quelques dizaines de nanomètres accompagnée d'un effet hyperchrome.

En outre, on observe une variation considérable de l'intensité et la position des bandes Q en changeant la nature du groupement fonctionnalisé le tétrapyrrole. Ce changement d'intensité et de la position de ces bandes permet d'introduire des modifications des propriétés optiques

entre les colorants étudiés en passant d'une porphyrine à une autre. Par conséquent, la substitution de la porphyrine en position méso a une influence significative sur la variation des propriétés spectroscopiques de ces colorants. Comme le montre le spectre d'absorption de l'ensemble des colorants étudiés (Figure III.6), les chromophores TTP, TMP et PAP sont des tétraphénylporphyrines qui présentent de longueurs d'ondes d'absorption similaires. Le colorant MMP possède un spectre d'absorption présentant un maximum d'absorption à 397 nm. L'ajout de deux groupements phényles tri substitués de deux liaisons méso de tétrapyrrole induit un effet hypsochrome pour le chromophore DMP.

La molécule de DMEP possède un spectre d'absorption présentant un maximum d'absorption à 432 nm. On peut remarquer que l'ajout de la double liaison entre le groupement accepteur et le macrocycle par rapport aux autres porphyrines conduit donc à un déplacement vers le rouge des bandes « B » et « Q » respectivement, caractéristiques de l'augmentation de la longueur de conjugaison.

Le tableau III.2, présente les bandes d'absorption théoriques caractéristiques des dérivés de porphyrine dans l'acétate d'éthyle.

Tableau III.2. Caractéristiques d'absorption UV-visible des composés étudiés dans l'acétate d'éthyle au niveau B3LYP/6-31G(d)

Porphyrines	Absorption λ_{abs} (nm) (B3LYP)		
	Soret	Bandes Q	
TMP	398.6	536.3	573.2
DMP	392.8	529.0	564.9
MMP	396.8	524.8	558.8
MDCE	392.3	533.9	568.8
DMEP	432.1	556.2	591.0
PAP	401.5	539.4	575.7
TTP	405.5	543.4	578.6

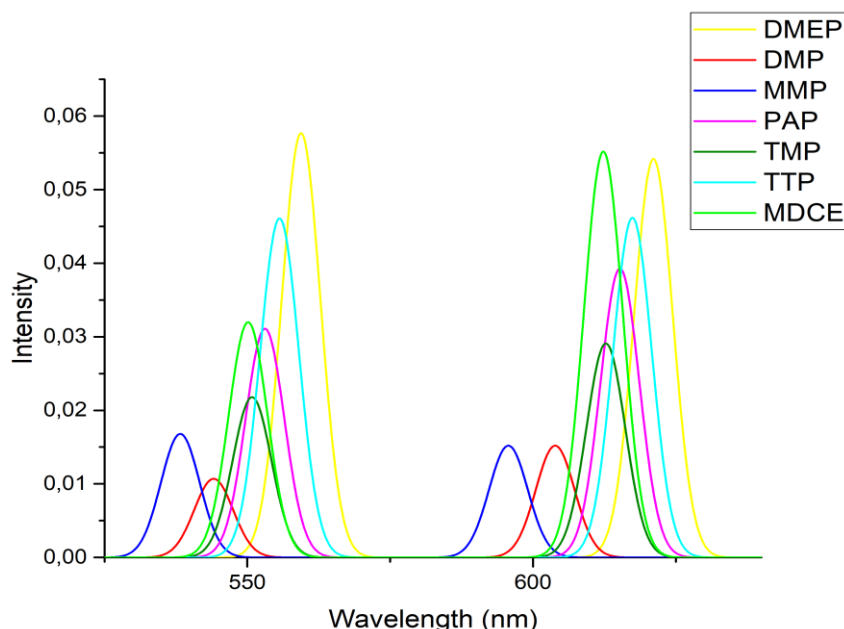


Figure III.7. Spectres d'émission des composés étudiés

Les spectres d'émission sont obtenus suite à l'excitation des chromophores à différentes longueurs d'onde en solution dans l'acétate d'éthyle. L'objectif est de déterminer le spectre d'émission en vue de leur importance dans la détermination du potentiel d'oxydation à l'état excité et par conséquent dans le processus d'injection électronique.

Les spectres d'émission des colorants étudiés ne sont pas identiques, ces derniers présentent deux maxima d'intensités différentes. Ces bandes sont localisées entre 520 nm et 650 nm et montrent un déplacement de la longueur d'onde en passant d'un colorant à un autre. Elles correspondent respectivement à deux transitions vibrationnelles (0-0) et (0-1) depuis l'état S1 vers l'état fondamental. En comparant les spectres d'émission des différents chromophores étudiés, on observe un effet bathochrome de la DMEP par rapport aux autres colorants. Cet effet « red shift » est dû de l'accentuation de la conjugaison entre le groupement accepteur et le cœur tétrapyrrolique.

Toutes ces observations des propriétés optiques montrent que la DMEP présente le meilleur candidat parmi les porphyrines étudiées pour être utilisé en tant que sensibilisateur au sein des cellules photoélectrochimiques. Il est à noter que la présence de la conjugaison entre le groupement attracteur et le noyau pyrrolique altère fortement la position des bandes Q.

Comme il a été signalé précédemment, le but principal de ce travail est d'évaluer les performances de la méthode DFT et son extension TD-DFT dans la prédiction des propriétés optiques et redox, il est évident donc que le choix de la bonne fonctionnelle présente une étape cruciale pour obtenir des résultats des propriétés optiques précis. Ce point sera détaillé

ultérieurement. Cette dernière s'est basée sur une comparaison des valeurs d'énergies verticales des deux bandes Q_x et Q_y obtenues théoriquement avec les données expérimentales.

II.3. Energie verticale :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier une série des chromophores entourés par un solvant (éthyle acétate), cette interaction entraîne un équilibre électronique et nucléaire entre le soluté (chromophore) et le solvant (acétate d'éthyle). Lors d'une transition électronique, les noyaux gardent leurs positions initiales, cet effet est appelé la transition de Franck-Condon [23-25]. Durant cette transition, il y a une conservation de la configuration nucléaire du chromophore (soluté) et du l'acétate d'éthyle (solvant), contrairement aux électrons qui sont extrêmement rapides pour la relaxation dans la direction du champ appliqué. En conséquence, il y aura réarrangement des électrons de solvant du fait de la modification du nuage électronique du soluté. Suite à l'absorption de la lumière par le colorant, ce dernier se trouve dans un état excité qui entraîne une distribution statistique des énergies d'interaction solvant-colorant, schématisé par une fonction de distribution gaussienne. Notons que ces transitions électroniques sont instantanées à l'échelle du temps. Lors du calcul TD-DFT, nous avons déterminé l'énergie verticale de transition qui représente le maximum d'absorption. Dans un premier temps, nous avons examiné l'effet de l'augmentation de la base orbitalaire de double zêta à triple zêta sur la variation de l'énergie d'excitation verticale des deux bandes Q_x et Q_y . Les valeurs obtenues pour les énergies d'excitation des deux bandes Q_x et Q_y avec la fonctionnelle B3LYP, en passant de la base double zêta 6-31G(d) à la base triple zêta 6-311 G(d) sont similaires et regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Comparaison des valeurs d'énergie verticale des deux bandes Q_x et Q_y obtenues au niveau B3LYP/6-31 G* et B3LYP/6-311G*

Porphyrines	Q _x (0,0)		Q _y (0,0)	
	6-31G*	6-311G*	6-31G*	6-311G*
MMP	2.22	2.22	2.36	2.36
MDC	2.18	2.18	2.32	2.32
MDCE	2.18	2.18	2.32	2.32
DMP	2.19	2.19	2.34	2.33
DMEP	2.09	2.09	2.23	2.22
TTP	2.14	2.14	2.28	2.28
TMP	2.16	2.16	2.31	2.30
PAP	2.15	2.16	2.29	2.31

Nous passons maintenant à l'évaluation des performances des différentes fonctionnelles de la chimie quantique dans la prédiction des énergies verticales des bandes Q_x et Q_y. Nous commençons par l'examen de la performance d'une série des fonctionnelles les plus populaires dans l'estimation de la bonne géométrie d'équilibre à l'état fondamental. Nous représentons dans la figure III.8, les valeurs des énergies verticales des deux bandes Q_x et Q_y obtenues à partir de la géométrie optimisée avec la fonctionnelle conventionnelle B3LYP, et avec les fonctionnelle testées. Nous les comparons par la suite aux données expérimentales obtenues par J. Swierk. L'objectif ici n'est pas de retrouver exactement les valeurs d'énergie verticale résultantes de l'expérience mais plutôt de retrouver la ou les méthode(s) qui permet(tent) de trouver la bonne géométrie d'équilibre confirmant ainsi la bonne description du système.

En premier lieu, la géométrie des colorants est optimisée avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G(d). Les énergies les plus basses des 25 transitions verticales établies avec la TD-DFT et la fonctionnelle hybride B3LYP.

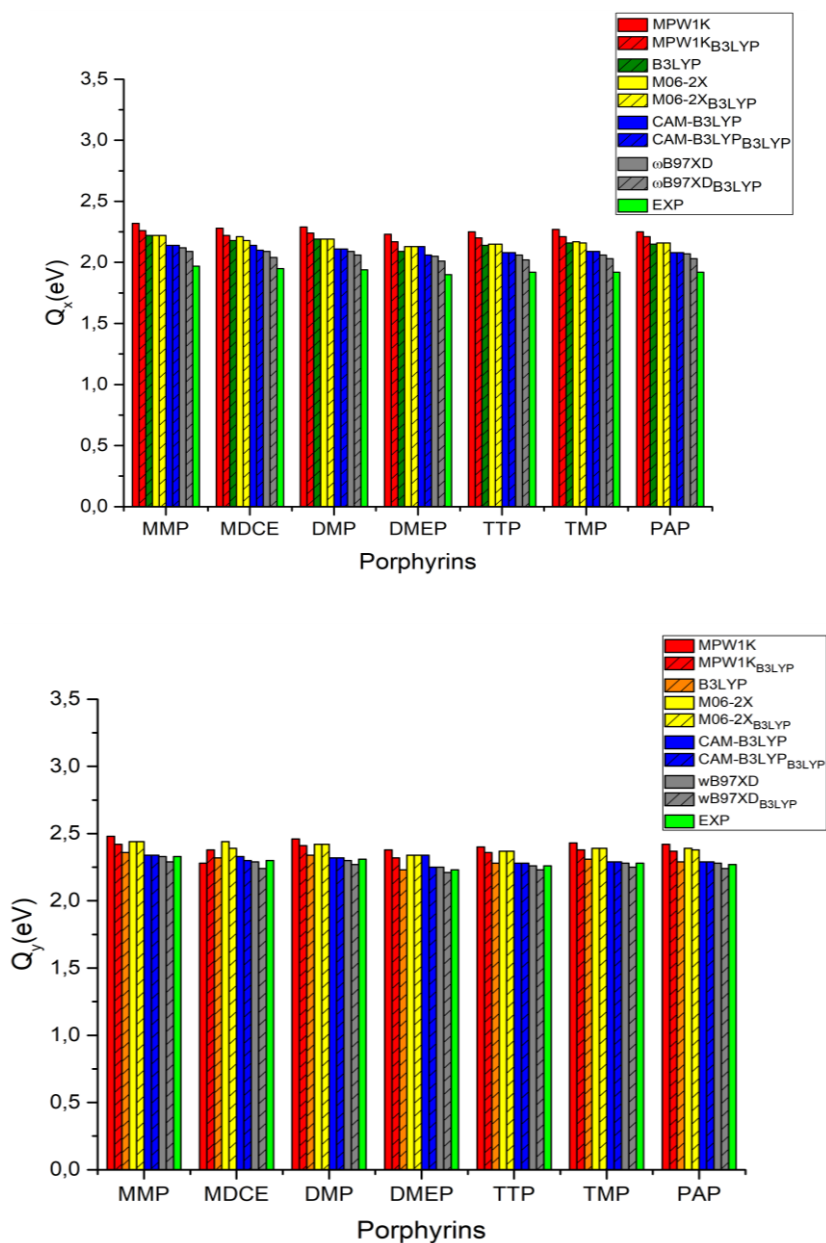


Figure III.8. Energies d'excitation verticales des porphyrines étudiées avec la géométrie optimisée avec la B3LYP et celle optimisée avec la fonctionnelle testée.

Tableau III.4. Comparaison des valeurs des énergies verticales de la bande Q_x calculées avec différentes fonctionnelles avec des données expérimentales [7]

Porphyrines	B3LYP	MO6-2X	CAM-B3LYP	MPW1K	ω B97X-D	EXP
MMP	2.22	2.22	2.14	2.32	2.12	1.97
MDCE	2.18	2.21	2.14	2.28	2.18	1.95
DMP	2.19	2.19	2.11	2.29	2.09	1.94
DMEP	2.09	2.13	2.06	2.23	2.05	1.90
TTP	2.14	2.15	2.08	2.25	2.06	1.92
TMP	2.16	2.17	2.09	2.27	2.06	1.92
PAP	2.15	2.16	2.08	2.25	2.07	1.92

Tableau III.5. Comparaison des valeurs des énergies verticales de la bande Q_y calculées avec différentes fonctionnelles avec des données expérimentales [7]

Porphyrines	B3LYP	MO6-2X	CAM-B3LYP	MPW1K	ω B97XD	EXP
MMP	2.36	2.44	2.34	2.48	2.33	2.33
MDCE	2.32	2.44	2.33	2.43	2.32	2.30
DMP	2.34	2.42	2.32	2.46	2.30	2.31
DMEP	2.23	2.34	2.25	2.38	2.25	2.23
TTP	2.28	2.37	2.28	2.40	2.26	2.26
TMP	2.31	2.39	2.29	2.43	2.28	2.28
PAP	2.29	2.39	2.29	2.42	2.28	2.27

A partir de l'examen de la figure III.8, on peut aisément observer que la structure moléculaire du chromophore présente une légère influence sur la valeur de l'énergie verticale V_{ee} . Ceci peut être expliqué par la forte conjugaison et la rigidité de ces chromophores. On remarque également que la fonctionnelle corrigée à longue portée ω B97X-D reproduit très bien les énergies d'excitations des deux bandes Q_x et Q_y , que ce soit pour la géométrie optimisée avec la ω B97X-D ou pour la géométrie optimisée avec B3LYP. Il semble ici que la fonctionnelle ω B97X-D soit l'approche la plus performante pour modéliser ce type de système « push-pull ». La bonne performance de ce type de fonctionnelle est interprétée comme étant due à la présence des termes de séparation de portée et de corrections de dispersion de Grimme respectivement. Tandis que la fonctionnelle hybride méta-GGA MPW1K montre une faible performance dans la prédiction des énergies des bandes Q_x et Q_y par comparaison avec

l'expérience avec une erreur assez élevée (0.34eV). On remarque que les deux fonctionnelles d'échange et de corrélation M06-2X et CAM-B3LYP ont permis de donner des résultats proches de ceux qui ont été obtenus expérimentalement. Ceci montre que l'énergie verticale est très sensible à la différente partition d'échange et de corrélation et de la distance interélectronique à longue portée. C'est pourquoi la fonctionnelle corrigée à longue portée ω B97X-D reproduit très bien les données expérimentales.

En d'autres termes, cet ensemble des résultats nous a permis de confirmer que les meilleurs résultats sont obtenus avec la géométrie optimisée avec la fonctionnelle hybride B3LYP. Cette méthode étant basée sur la description de l'état fondamental, il n'est pas étonnant que les meilleurs résultats soient obtenus avec la géométrie optimisée avec cette fonctionnelle conventionnelle. Voilà pourquoi, de faibles modulations des paramètres structuraux (angles, distances, ...) de ces composés optimisés par différentes méthodes peuvent affecter la performance d'une telle fonctionnelle. Il est donc intéressant de prédire la meilleure géométrie d'équilibre à l'état fondamental pour pouvoir analyser les propriétés optiques.

Après la validation de la performance de la B3LYP dans la représentation de la géométrie à l'état fondamental, nous allons évaluer l'effet de diverses fonctionnelles dans la prédiction des énergies d'excitation verticales relatives des bandes Q_x et Q_y , en se basant sur la géométrie optimisée avec la fonctionnelle B3LYP.

Tableau III.6. Comparaison des valeurs des énergies verticales de la bande Q_x avec les données expérimentales

Q_x	B3LYP	M06-2X	CAM-B3LYP	MPW1K	ω B97X-D	PBE0	HSE06	BMK	TPSSh	LC- ω PBE	EXP
MMP	2.22	2.22	2.14	2.26	2.09	2.26	2.26	2.28	2.21	1.84	1.97
MDCE	2.18	2.18	2.10	2.22	2.04	2.21	2.21	2.23	2.16	1.79	1.95
DMP	2.19	2.19	2.11	2.24	2.06	2.23	2.23	2.25	2.18	1.81	1.94
DMEP	2.09	2.13	2.06	2.17	2.01	2.14	2.13	2.18	2.08	1.78	1.90
TTP	2.14	2.15	2.08	2.20	2.02	2.18	2.18	2.20	2.13	1.79	1.92
TMP	2.16	2.16	2.09	2.21	2.03	2.21	2.20	2.22	2.16	1.79	1.92
PAP	2.15	2.16	2.08	2.21	2.03	2.19	2.19	2.21	2.14	1.79	1.92

Tableau III.7. Comparaison des valeurs des énergies verticales de la bande Q_y avec les données expérimentales [7]

Q_y	B3LYP	M06-2X	CAM-B3LYP	MPW1K	ω B97X-D	PBE0	HSE06	BMK	TPSSh	LC- ω PBE	EXP
MMP	2.36	2.44	2.34	2.42	2.29	2.41	2.39	2.46	2.34	2.15	2.33
MDCE	2.32	2.39	2.30	2.38	2.24	2.36	2.35	2.41	2.29	2.09	2.30
DMP	2.34	2.42	2.32	2.41	2.27	2.38	2.38	2.44	2.32	2.13	2.31
DMEP	2.23	2.34	2.25	2.32	2.21	2.28	2.26	2.34	2.19	2.07	2.23
TTP	2.28	2.37	2.28	2.36	2.23	2.32	2.31	2.39	2.25	2.09	2.26
TMP	2.31	2.39	2.29	2.38	2.25	2.36	2.35	2.41	2.29	2.10	2.28
PAP	2.29	2.38	2.29	2.37	2.24	2.34	2.33	2.40	2.28	2.10	2.27

L'examen des tableaux III.6 et III.7 montre que toutes les fonctionnelles testées surestiment les valeurs des énergies verticales des deux bandes Q_x et Q_y . En particulier, la fonctionnelle LC- ω PBE sous-estime l'énergie de Q_y avec un écart de l'ordre de (0.1-0.2eV). De plus, la fonctionnelle ω B97X-D indique une légère sous-estimation de Q_x (<0.1). Pour mieux illustrer cette partie, nous présentons dans la figure III.9, l'écart absolu moyen (MAD : Mean Absolute Deviation) pour dix fonctionnelles par rapport aux résultats expérimentaux de Q_x et Q_y respectivement. Les fonctionnelles testées sont représentées dans le tableau III.8 :

Tableau III.8. Pourcentage d'échange Hartree-Fock pour les fonctionnelles utilisées

Fonctionnelle	% échange HF
Hybrides globales	
B3LYP	20
PBE0	25
M06-2X	54
mPW1K	42,8
BMK	42
Hybrides à séparation de portée	
CAM-B3LYP	19/65
LC- ω PBE	0/100
ω B97X-D	16/100

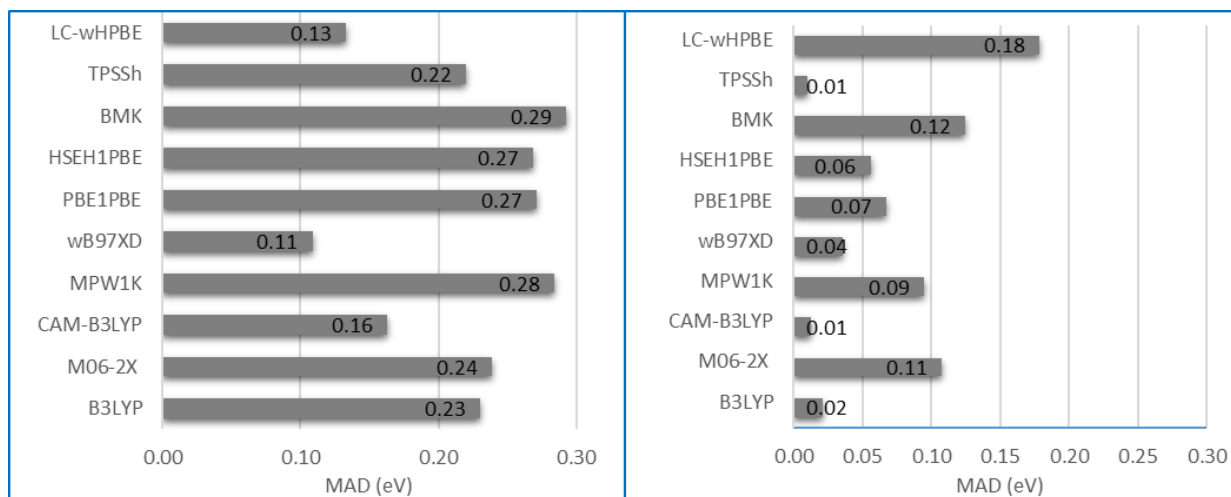


Figure III.9. Ecart moyen absolu (MAD : Mean Absolut Deviation) pour les valeurs des énergies d’excitations verticales des deux bandes Q_x et Q_y par rapport aux données expérimentales

Cet écart est défini de la manière suivante :

$$MAD = \sum_i^{N_{porphyrines}} \frac{|E_v(i) - E_v(\text{exp})|}{N}$$

Où $E_v(i)$ présente la valeur de l’énergie d’excitation verticale théorique de la porphyrine i , et $E_v(\text{exp})$ est la valeur de l’énergie verticale mesurée expérimentalement.

D’une manière générale, les fonctionnelles GGA hybrides : PBE0 (25% d’échange exacte), HSE06, et méta GGA (TPSSh, M06-2X (54% d’échange exacte)), et la BMK (contient 42% d’échange non local) montrent un écart moyen absolu élevé (supérieur à 0.2eV). Ceci implique une mauvaise performance dans la prédiction des propriétés optiques de ces colorants. En outre, on signale que les fonctionnelles B3LYP, M06-2X et TPSSh contenant des pourcentages comparables d’échange Hartree Fock (20%, 54%, 10% respectivement), donnent presque le même degré de précision. Particulièrement la fonctionnelle de Minnesota M06-2X permet de donner des bons résultats pour les systèmes impliquant des interactions non covalentes (π -stacking, forces Van-der-Waals). Les fonctionnelles corrigées à longues portées ont été réussies pour reproduire les énergies verticales des deux bandes Q_x et Q_y avec une bonne précision. Exclusivement, la fonctionnelle ω B97X-D permet de fournir une description fiable à moins de 0.11eV à la bande Q_x par rapport aux valeurs mesurées

expérimentalement. Il est évident de mentionner que cette fonctionnelle a la particularité d'utiliser les forces de dispersion proposées par Grimme. Cette approche est basée sur l'ajout d'un terme correctif semi empirique.

Globalement, les fonctionnelles testées ont reproduit les valeurs d'énergie verticales de la bande Q_y avec une précision illustrée par des valeurs faibles de MAD comparées aux résultats expérimentaux.

L'approche TPSSh a fourni des valeurs de V_{ee} de Q_y similaires à celles obtenues expérimentalement avec un MAD égal à 0.01eV. La ω B97X-D montre une représentation efficace des valeurs de Q_y avec une erreur de 0.04 eV. Il est intéressant alors de conclure que les fonctionnelles à séparation de portée présentent les approches les plus performantes pour la détermination de l'énergie verticale des deux bandes Q_x et Q_y . Ces résultats prouvent que la combinaison de termes des interactions interélectroniques à courte et à longue portée avec la dispersion de Grimme est en fait une excellente approche pour l'estimation des propriétés optiques appliquée à un ensemble de sept porphyrines. La question qui se pose est comment et pourquoi la fonctionnelle corrigée à longue portée et de dispersion permet de prédire avec précision les valeurs d'énergies des bandes Q_x et Q_y ? Pour y répondre à cette question, on peut considérer la localité des états excités de la plus basse énergie et la large extension du système π , ainsi la précision de la prédiction de la bonne géométrie d'équilibre à l'état fondamental. Ces paramètres révèlent qu'il y a une forte interaction entre les effets de dispersion et le terme de longue portée d'échange Hartree-Fock sur les états fondamental et excité respectivement. On peut déduire qu'il est essentiel de choisir adéquatement la bonne fonctionnelle, car celle-ci doit décrire correctement les propriétés optiques permettant la production efficace de l'énergie électrique et de dihydrogène H_2 .

Ainsi, si on considère les résultats de l'énergie verticale des bandes Q_x et Q_y , nous constatons que les substituants en position méso ont un effet négligeable sur les propriétés optiques. A titre d'exemple, on observe un décalage de 0.01-0.02 en passant de MMP à DMP et TTP suite à l'ajout des substituants de type méthyl-phényl. On peut dire alors que l'examen des structures des différentes porphyrines testées dans ce travail n'influe pas fortement l'énergie verticale. Cela montre que l'énergie verticale est affectée par le pourcentage des partitions d'échange et de corrélation. Nous verrons dans ce qui suit la prédiction de l'énergie d'excitation adiabatique E_{0-0} .

II.4. Energie d'excitation adiabatique E_{0-0} :

Il est intéressant de pouvoir comparer les propriétés optiques obtenues à l'aide des méthodes de la chimie quantique à des données expérimentales. Nous allons déterminer dans cette partie la valeur de l'énergie d'excitation adiabatique E_{0-0} pour les sept porphyrines. On peut estimer la valeur du paramètre optique de deux manières différentes. La première consiste à calculer la différence des énergies de l'état excité et de l'état fondamental dans leurs géométries d'équilibre y compris les corrections de l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPE). Dans une première étape, nous avons réalisé les optimisations de la géométrie de l'état fondamental et de l'état excité suivie d'un calcul de fréquences pour les deux états. Ces optimisations sont effectuées en utilisant les fonctionnelles hybrides (B3LYP et MPW1K), hybride méta-GGA (M06-2X), et corrigées à longues portées (CAM-B3YP et ω B97X-D) à l'état gaz et dans un solvant (acétate d'éthyle) avec la base 6-31G(d). Le modèle de solvation utilisé est le modèle implicite PCM dans sa formulation C-PCM. Nous avons calculé les 15 états excités à l'état gaz des sept porphyrines. Or, dans notre cas, nous avons procédé à l'étude théorique sur des molécules encombrées qui nécessitent énormément du temps. Pour cela, nous avons effectué dans une première approximation un calcul « *single point* » des géométries optimisées à l'état excité en phase gazeuse en tenant compte de l'effet du solvant. Dans une deuxième approximation, nous avons négligé les contributions vibrationnelles (en supposant que la ZPE de l'état fondamental et de l'état excité sont similaires) et de simplement considérer la différence d'énergie entre les géométries optimisées de l'état excité et de l'état fondamental [8]. La deuxième méthode consiste à déterminer le point d'intersection entre les spectres d'absorption et d'émission normalisés. On peut ajouter qu'au niveau de calcul « TD-DFT », on peut estimer l'énergie d'excitation adiabatique comme la somme de l'énergie d'excitation verticale issue de l'état fondamental à la géométrie d'équilibre de l'état excité $(\Delta E_v)_{ES}$. Autrement, l'énergie d'émission verticale, en plus de la différence entre l'énergie de l'état fondamental à la géométrie optimisée à l'état excité et celle de la géométrie optimisée, ΔE_{dist} comme le montre la relation III-1 et la figure III.9.

$$\Delta E_{0-0} = (\Delta E_v)_{ES} + [(\Delta E_{GS})_{ES} - (\Delta E_{GS})_{GS}] = (\Delta E_v)_{ES} + \Delta E_{dist} \quad (III.1)$$

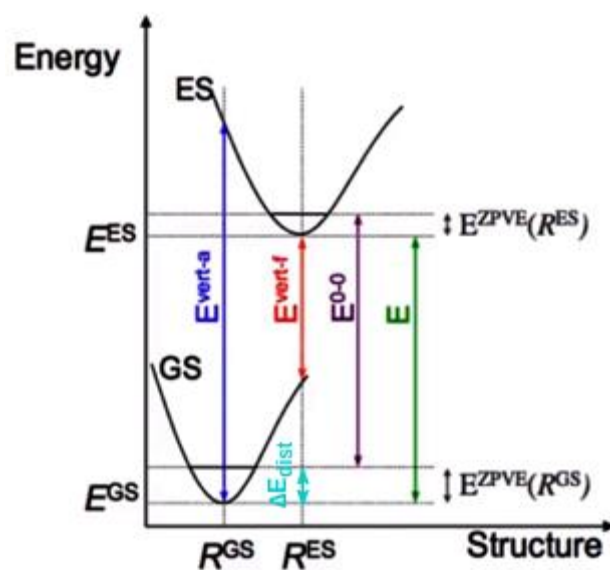


Figure III.10. Représentation schématique des deux contributions de l'énergie d'excitation adiabatique E_{0-0} , en rouge l'énergie d'excitation verticale à la géométrie optimisée à l'état excité (ΔE_v) et en bleu ciel l'énergie de « distorsion » de l'état fondamental ou ΔE_{dist}

Nous rapportons les résultats des énergies d'excitation adiabatiques pour les porphyrines étudiées avec les cinq fonctionnelles les plus employées à l'heure actuelle dans le tableau III.9.

Tableau III.9. Energie d'excitation adiabatique des différentes porphyrines étudiées

E_{0-0}	B3LYP	CAM-B3LYP	M062X	MPW1K	ω B97X-D	exp
MMP	2.12	2.14	2.22	2.27	2.10	1.96
MDCE	2.13	2.08	2.16	2.25	2.06	1.92
DMP	2.17	2.11	2.19	2.24	2.07	1.94
DMEP	2.04	2.06	2.14	2.18	2.03	1.87
TTP	2.10	2.08	2.16	2.20	2.04	1.90
TMP	2.14	2.09	2.16	2.22	2.05	1.91
PAP	2.12	2.08	2.16	2.21	2.04	1.91

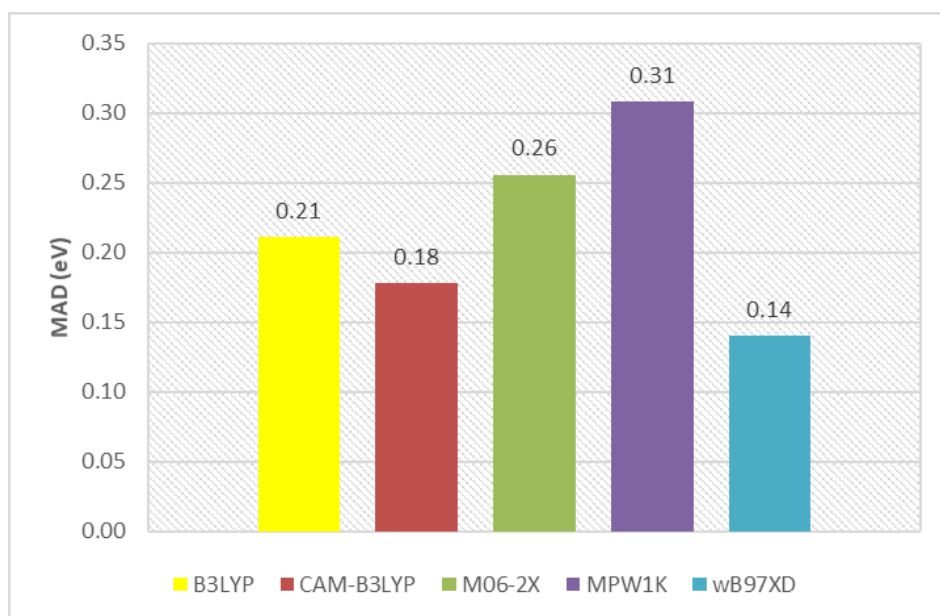


Figure III.11. Ecart absolu moyen de comparaison des cinq fonctionnelles de la TD-DFT dans la prédiction de l'énergie adiabatique d'excitation des porphyrines

On voit bien que la fonctionnelle hybride MPW1K permet de fournir une description insatisfaisante des valeurs de E_{0-0} . Elle surestime la valeur de l'énergie adiabatique d'excitation E_{0-0} , avec un écart absolu moyen élevé de l'ordre de 0.31 eV. On trouve les fonctionnelles M06-2X (hybride méta-GGA) et B3LYP (hybride) avec des valeurs de MAD égales à 0.26 eV et 0.21eV respectivement. En effet, ces méthodes hybrides sont basées sur plusieurs approximations. Ceci pose des difficultés dans la modélisation de différents systèmes. On peut citer, dans notre cas que ces méthodes surestiment les énergies d'excitations adiabatiques et l'énergie verticale. Également, il a été montré dans la littérature que la modélisation des états excités de Rydberg, et les excitations de caractère transfert de charge sont difficilement estimées avec cette famille de fonctionnelles hybrides [26, 27, 28]. L'origine de ces problématiques vient principalement de l'aspect asymptotique du potentiel d'échange $\frac{\delta E}{\delta \rho}$ pour les valeurs élevées de la distance interélectronique r_{12} . Notons que ce paramètre théorique souffre d'une mal reproduction au sein des fonctionnelles hybrides. L'effet du terme de la distance interélectronique est renforcé par le fait de l'augmentation de la taille de la molécule. Il est aussi important de souligner l'importance de l'effet de pourcentage d'échange Hartree Fock en allant de B3LYP (20%), MPW1K (48.7%) et M06-2X (54%).

Ces difficultés ont conduit à l'apparition d'une nouvelle famille des fonctionnelles à séparation de portée. Cette famille est subdivisée en deux types : (1) à longue portée (2) à courte portée, selon la plage de valeurs de r_{12} , pour lesquels l'échange Hartree Fock est tenu compte. Autrement dit, cette famille consiste à traiter séparément les interactions à courte distance par une fonctionnelle de la densité et à longue distance par la fonction d'onde à l'aide d'une fonction erreur *erf* comme la montre l'expression suivante :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erf}(wr_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(wr_{12})}{r_{12}} \quad (\text{III.2})$$

Où r_{12} présente la distance interélectronique et le paramètre w s'exprime comme l'inverse de la distance. Ce dernier permet de contrôler l'interaction entre deux termes à longue portée ($\frac{\text{erf}(wr_{12})}{r_{12}}$) et à courte portée ($\frac{\text{erfc}(wr_{12})}{r_{12}}$). L'importance d'utiliser ces fonctionnelles réside dans la susceptibilité de modifier le pourcentage d'échange Hartree Fock en fonction de système étudié.

D'après les résultats présentés dans le tableau III.9 et la figure III.11, on remarque que les fonctionnelles corrigées à longue portée (CAM-B3LYP et ω B97X-D) présentent des outils précieux permettant de donner des résultats d'une précision comparable avec les données expérimentales. En particulier, la fonctionnelle ω B97X-D permet d'offrir des résultats d'excellent accord avec les résultats expérimentaux, en maintenant des temps de calculs raisonnables. En effet, cette famille de fonctionnelles, comporte la variation de la portion d'échange Hartree-Fock en fonction de la distance interélectronique. Elle combine, dans la première partie, une augmentation de la portion d'échange à longue distance, et dans la deuxième partie, la réduire d'une façon drastique. De ce fait, l'idée derrière ces fonctionnelles est donc de traiter les interactions interélectroniques à longue portée notamment le cas de nos porphyrines.

Des résultats similaires sont observés pour l'énergie verticale des deux bandes Q_x et Q_y . Sur la base de ces résultats, on déduit que la fonctionnelle ω B97X-D qui combine la dispersion de Grimme et la correction à longue portée présente une excellente approche. Elle permet de garantir la bonne description des propriétés optiques des porphyrines étudiées.

Il convient aussi de noter que les méthodes hybrides GGA et méta-GGA ont reçu moins d'attention à cause de leur faible précision dans la prédiction des propriétés optiques.

Les valeurs de l'énergie d'excitation adiabatique sont légèrement affectées par la nature du substituant en position méso des porphyrines étudiées. On peut observer que la DMEP est caractérisée par l'énergie d'excitation adiabatique la plus faible ($E_{0-0}=1.87\text{eV}$). Ceci peut s'expliquer par la forte conjugaison entre le groupement attracteur et le cœur tétrapyrrolique. On peut souligner que l'énergie d'excitation adiabatique E_{0-0} est d'autant plus élevée que le système est plus conjugué. Comme indiqué dans le tableau III.9, des caractéristiques optiques (E_{0-0}) similaires ont été observées pour les sensibilisateurs TMP, TTP et PAP.

On peut rationaliser ce comportement par le fait que ces derniers sont identiques par la présence des groupements phényles en position méso. On peut noter dans ce contexte, que la structure moléculaire qui présente une conjugaison entre l'aryle et le système π du noyau pyrrolique permet d'améliorer la conjugaison de ces composés et par conséquent de les stabiliser.

La comparaison de ces différentes propriétés optiques (spectre d'absorption, énergie verticale des deux bandes Q_x et Q_y , énergie d'excitation adiabatique E_{0-0}) montre que par simple modification structurale des colorants autrement la fonctionnalisation du macrocycle en position méso, il est possible d'améliorer les rendements de conversion. Néanmoins, l'analyse de ces propriétés n'est pas suffisante pour assurer le bon fonctionnement des cellules photoélectriques. Il est nécessaire alors d'évaluer les propriétés redox afin de permettre l'injection électronique efficace et pour éviter l'apparition des phénomènes parasites de recombinaison.

III. Propriétés redox :

III.1. Potentiel d'oxydation à l'état fondamental (GSOP : Ground State Oxidation State) :

Comme déjà mentionné précédemment, la performance de la conversion photovoltaïque dépend fortement de bon déroulement d'un ensemble des processus. Si l'un de ces processus est défaillant, le déroulement des autres mécanismes sera affecté. Par conséquent, pour réussir le phénomène de la photoconversion, il est nécessaire que le colorant assure une injection électronique efficace. Ceci est contrôlé par la position des niveaux énergétiques des orbitales frontières HOMO et LUMO du colorant vis-à-vis des niveaux énergétiques de semi-conducteur. Comme présenté dans la figure II.3 (mécanisme de cellules photoélectrochimiques) il faut que le niveau de l'énergie de l'HOMO du chromophore pour

une régénération efficace soit adapté au niveau de la HOMO du catalyseur. Il devient très important d'évaluer le potentiel d'oxydation à l'état fondamental (GSOP : Ground State Oxidation Potential) et le potentiel d'oxydation à l'état excité (ESOP) qui correspond à la HOMO et la LUMO respectivement du colorant selon la théorie de Koopman. Nous avons déterminé ces deux grandeurs. Ainsi, nous avons déterminé les valeurs de GSOP et ESOP de sept colorants organiques de type porphyrine. Nous avons également testé un ensemble de fonctionnelles ; hybride (B3LYP), hybride méta-GGA (M06-2X) et corrigées à longue portée (CAM-B3LYP et ω B97X-D). L'intérêt de cette étude a été axé sur l'effet de différentes combinaisons d'échange et de corrélation dans la prédiction avec précision des paramètres redox. Le fait de considérer la description de ces propriétés à l'aide de diverses fonctionnelles apporte de nouvelles visions fructueuses pour la compréhension de différents processus photovoltaïques (injection électronique, régénération du colorant, ...).

Il est à noter que la méthode rigoureuse pour la détermination de GSOP consiste à calculer la différence d'énergie des espèces neutre et oxydé comme le montre la relation suivante [29] :

$$\Delta G_{ox} = (G^0 - G^+)_{GS} \quad (III.3)$$

Or, l'énergie libre d'une espèce i dans une solution G_{solv}^i est exprimée comme la somme de l'énergie libre de Gibbs à l'état gaz G_{vac}^i et l'énergie libre de solvation G_{solv}^i , $G_{solv}^i = G_{vac}^i + \Delta G_{solv}^i$. Il convient de noter que l'énergie de Gibbs G_{vac}^i est obtenue par un calcul de type « *single point* » de la géométrie optimisée à l'état gaz, suivie d'un calcul de fréquence, afin d'introduire les contributions vibrationnelles à la fonction de partition totale. D'autre part, l'énergie de solvation est obtenue par un calcul de type « *Single point* » en solution et un calcul de référence à l'état gaz de la géométrie optimisée en solution. Notons, que nous avons fait l'optimisation des colorants à l'état neutre et à l'état oxydé, en phase gaz et dans l'acétate d'éthyle avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G*. Nous avons utilisé le modèle implicite de solvation dans sa formulation C-PCM, implémenté dans le programme Gaussian09. Nous comparons dans le tableau III.10, les résultats obtenus théoriquement pour les GSOPs et $-\epsilon_{HOMO}$, avec des données expérimentales.

Tableau III.10. Potentiel d'oxydation à l'état fondamental (GSOP) des différentes porphyrines étudiées

Porphyrines	B3LYP	M06-2X	CAM-B3LYP	MPW1K	ω B97X-D	EXP
MMP	5.17 (5.30)	5.58 (6.30)	5.20 (6.28)	5.37 (6.11)	5.28(6.79)	5.58
MDCE	5.47 (5.57)	5.75 (6.57)	5.47 (6.52)	5.67 (6.34)	5.45(7.05)	5.59
DMP	5.14 (5.26)	5.56 (6.27)	5.14 (6.24)	5.39 (6.08)	5.13(6.47)	5.60
DMEP	5.13 (5.16)	5.39 (6.16)	5.08 (6.13)	5.27 (5.95)	5.17(6.63)	5.74
TTP	5.08 (5.16)	5.48 (6.12)	5.02 (6.12)	5.35 (5.97)	5.19(6.61)	5.74
TMP	5.11 (5.22)	5.45 (6.23)	5.09 (6.19)	5.25 (6.04)	5.14(6.69)	5.61
PAP	5.27 (5.24)	5.44 (6.24)	5.12 (6.21)	5.32 (6.07)	5.20(6.71)	5.85

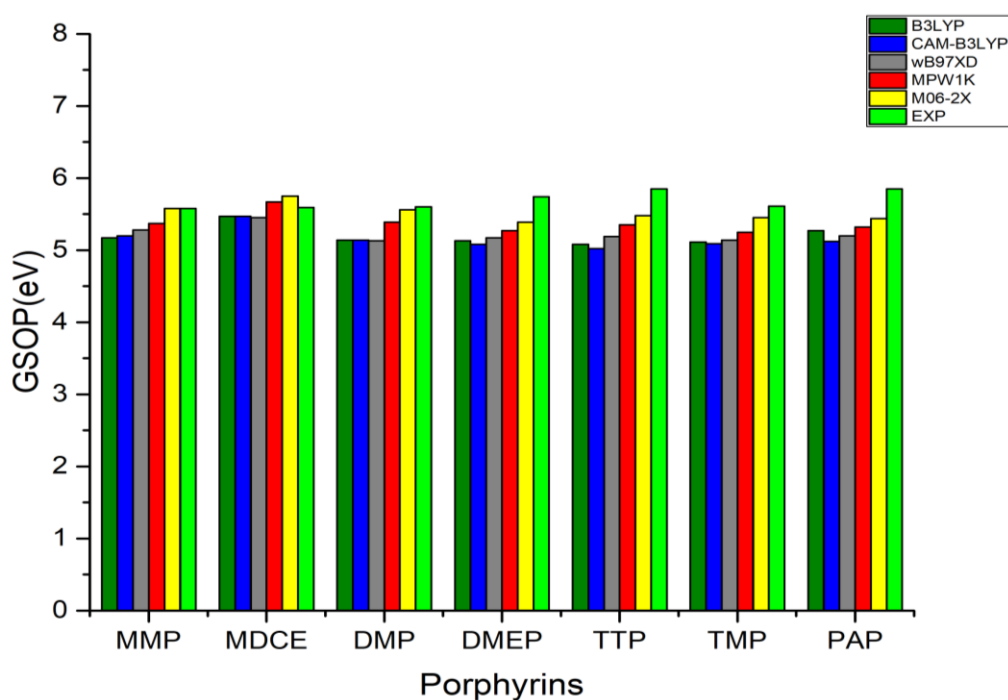


Figure III.12. Présentation schématique des valeurs de GSOP pour tous les dérivés de porphyrines avec différentes fonctionnelles

D'après le tableau III.10 et la figure III.12, il s'avère que les fonctionnelles à séparation de portée (CAM-B3LYP et ω B97X-D), bien qu'efficaces pour résoudre le problème des états

électroniques excité, ne donnent pas de bons résultats quand elles sont appliquées pour calculer le potentiel d'oxydation à l'état fondamental GSOP.

Contrairement à nos attentes, nous avons obtenu de bons résultats de GSOPs avec une bonne précision appliquée à la fonctionnelle hybride méta-GGA « M06-2X ». Cette approche donne une très faible déviation par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement d'environ 0.04eV suivie par la fonctionnelle hybride MPW1K.

Par ailleurs, comme on devait s'y attendre, une nette surestimation des valeurs de GSOPs est observée pour les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP et ω B97X-D surestiment (0.5eV). Cette caractéristique peut être attribuée à l'augmentation du pourcentage d'échange Hartree-Fock de 20 % (B3LYP) à 48.7 % (MPW1K). Cette augmentation a affecté la précision des résultats des GSOP. On peut déduire que la partie d'échange est cruciale dans ce type de calcul. Pour mieux illustrer cette observation, nous avons testé la fonctionnelle hybride méta-GGA, M06-2X (54 % d'échange Hartree-Fock). Dans cette expérience, nous avons obtenu des résultats assez similaires à ceux obtenus avec la fonctionnelle hybride MPWK.

On peut justifier cette grande erreur dans la prédiction de GSOP par la problématique liée à la difficulté pour estimer correctement l'énergie de Gibbs en solution. Particulièrement, ce phénomène lié aux fonctionnelles de la DFT est bien connu pour le modèle continuum, particulièrement pour le calcul des espèces oxydées et des états excités en solution.

Dans ce cas, le chevauchement du modèle de solvation et l'augmentation des erreurs de niveau de théorie entraînent la difficulté de distinguer entre les effets d'oxydation et d'excitation électronique. On peut dire alors que la bonne performance de fonctionnelle méta-GGA M06-2X est probablement due aux erreurs de suppression des deux effets.

Du point de vue qualitative, la variation du potentiel redox des différentes porphyrines étudiées marque une différence notable comparant à la variation des énergies d'excitation verticales et adiabatiques. Nous voyons bien que, contrairement aux propriétés optiques, dans le cas présent des propriétés redox, les tétraphénylporphyrines TMP, TTP et PAP, présentent une différence remarquable des valeurs de potentiel d'oxydation à l'état fondamental GSOP. Prenons l'exemple de l'écart entre les $E_{ox}(PAP)$ et $E_{ox}(TMP)$ de l'ordre de 0.24 eV. Ces écarts s'expliquent par le changement de la nature et la position de la substitution du phényle (ortho, méta, para) de la liaison méso. La molécule MMP possède une valeur de GSOP la plus petite (5.58 eV). L'ajout de deux phényles substitués par des méthyles de deux autres liaisons

méso par rapport à la molécule MMP conduit à l'augmentation de GSOP. On peut dire alors que l'ajout des groupements de type mésithyle permet d'augmenter la valeur de GSOP.

D'autre part, le tableau III.10 présente les valeurs du niveau énergétique HOMO de différents dérivés de porphyrines. On constate, à travers ce tableau, que la substitution en position méso influence de façon considérable sur la position de ces niveaux énergétiques. Le décalage énergétique des orbitales HOMO de ces colorants est différent lorsqu'on passe d'une fonctionnelle à une autre.

Par conséquent, ces dernières présentent de bons candidats pour un transfert d'électrons à l'interface du catalyseur pour une régénération efficace. D'une manière générale, les valeurs de potentiel redox sont gouvernées par les processus de conjugaison mésomérique s'établissant entre le noyau porphyrinique et le groupement en position méso. A la lumière de ce qui précède, on peut conclure que les propriétés optoélectroniques des porphyrines sont modulables à souhait en fonction de la nature de la fonctionnalisation de la position *méso* du macrocycle.

III.2. Potentiel d'oxydation à l'état excité (ESOP : Excited State Oxidation Potential)

Nous venons de voir précédemment l'intérêt des fonctionnelles corrigées à longue portée dans la prédiction des propriétés optiques (l'énergie verticale des deux bandes Q_x et Q_y et l'énergie d'excitation adiabatique E_{0-0}). Nous nous proposons maintenant de déterminer le potentiel d'oxydation à l'état excité ESOP des porphyrines étudiées ainsi que la fonctionnelle la plus adéquate permettant d'estimer avec précision ce paramètre redox.

Par ailleurs, selon l'approximation de Koopman, le niveau LUMO du colorant correspond au potentiel d'oxydation à l'état excité ESOP. D'une part, on peut estimer cette grandeur comme la différence d'énergie libre d'une espèce neutre et oxydée à l'état excité, à leurs géométries d'équilibres respectivement. D'autre part, pour calculer expérimentalement la valeur de ESOP, il suffit de soustraire l'énergie d'excitation adiabatique E_{0-0} du potentiel d'oxydation à l'état fondamental GSOP comme la montre l'équation (III-4) [30] :

$$ESOP = (G^0 - G^+)_{ES} \approx (G^0 - G^+)_{GS} - E_{0-0} \quad (III.4)$$

Avec $(G^0 - G^+)_{ES}$ et $(G^0 - G^+)_{GS}$ présentent les expressions exactes pour calculer ESOP et GSOP respectivement. Une approximation consiste à négliger la réorganisation de l'énergie et de la géométrie de l'état excité oxydé. Cette méthode représente une approximation verticale du

potentiel d'oxydation à l'état excité ESOP. Il est intéressant de noter que cette approximation est appliquée pour un grand nombre de système de multiples applications. Comme nous avons déjà déterminé les valeurs de GSOP et E_{0-0} , il sera donc possible d'appliquer cette approximation pour déterminer l'ESOP. Nous rapportons les résultats du potentiel d'oxydation à l'état excité de différentes porphyrines dans le tableau III.11. On constate que les valeurs de ESOP sont fortement affectées par la nature de substituant en position méso. On remarque à partir du tableau III.11 et la figure III.13, que les porphyrines étudiées dans ce travail possèdent des valeurs faibles des énergies adiabatiques d'excitations. Ces valeurs varient entre 1.87 et 1.96 eV comparés aux résultats du potentiel d'oxydation de l'état fondamental, GSOP variant entre 5.58 et 5.85eV. Par conséquent les ESOPs seront plutôt influencés par les GSOPs par ce que les variations de GSOP sont plus importantes. Pour ces grandeurs redox, la fonctionnelle M06-2X (méta-GGA) donne des résultats légèrement plus en accord avec les autres fonctionnelles. En effet, ce paramètre joue un rôle crucial dans le processus d'injection électronique car il nous renseigne sur la position du colorant excité par rapport à la bande de conduction. Pour cela, plus la valeur de ESOP est positive, plus l'injection électronique est défavorable. Pour remédier ce problème, il est possible de décaler les GSOPs vers la valeur positive afin de diminuer la valeur de ESOP. Ceci nécessite l'utilisation des systèmes conjugués qui présente la délocalisation des électrons permettant de stabiliser la molécule.

Tableau III.11. Potentiel d'oxydation à l'état excité (ESOP) des différentes porphyrines étudiées

Porphyrine	B3LYP	M06-2X	CAM-B3LYP	MPW1K	ω B97X-D	Exp
MMP	2.98	3.36	3.06	3.10	3.17	3.50
MDCE	3.34	3.59	3.39	3.42	3.39	3.55
DMP	2.97	3.37	3.03	3.15	3.07	3.54
DMEP	3.09	3.25	3.02	3.09	3.14	3.77
TTP	2.98	3.32	2.94	3.15	3.15	3.77
TMP	2.97	3.29	3.00	3.03	3.09	3.58
PAP	3.15	3.28	3.04	3.11	3.16	3.82

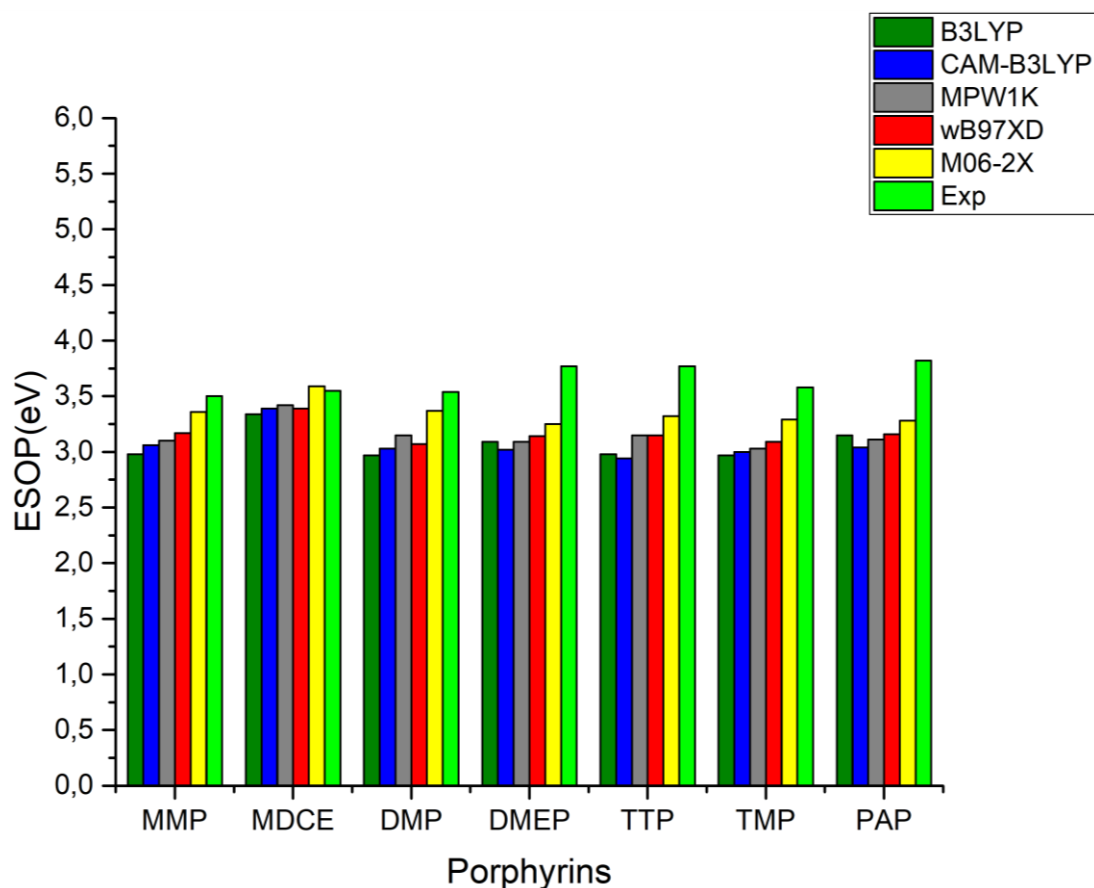


Figure III.13. Représentation schématique de ESOP pour les différentes porphyrines étudiées

En conclusion, nous avons mis en évidence un certain nombre de facteurs influençant la performance des propriétés redox (GSOP et ESOP) et optiques d'une série de sept porphyrines, élaborées par l'équipe de J. Swierk. Nous avons évalué la performance des différentes méthodes de la chimie théorique dans la prédiction des propriétés optiques et électrochimiques. Ces méthodes nous ont permis d'estimer le potentiel d'oxydation à l'état fondamental GSOP, le potentiel d'oxydation à l'état excité ESOP, les niveaux d'énergies des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO. Ces niveaux énergétiques sont favorables pour l'injection électronique et pour la régénération du colorant. C'est pour cela que nous avons choisi à étudier théoriquement l'agrégation de la DMP à la surface du semi-conducteur.

IV. Adsorption de la DMP à la surface de TiO₂ :

Dans le but de mieux comprendre l'interaction du colorant avec la surface de semi-conducteur, nous rapportons dans cette section la modélisation théorique du mécanisme d'absorption de l'un de dérivés porphyriniques plus précisément la DMP sur la surface de semi-conducteur. Le challenge de cette étude est la description correcte de l'alignement du niveau de l'énergie à l'interface DMP/TiO₂ en évaluant la performance de différentes

méthodes de la DFT. Pour ce type de mécanisme, les interactions chromophore/oxyde métalliques sont déterminées par le mode d'adsorption. En effet, l'efficacité des cellules photoélectrochimiques dépend forcément de la cinétique d'injection ultrarapide d'électrons.

Pour cela, le groupe d'ancrage de l'acide carboxylique devrait être placé le plus proche de la surface afin de confiner spatialement les électrons photo-excités. Cette disposition permet d'accéder facilement à l'assemblage électronique entre les niveaux accepteurs du chromophore excité et les niveaux donneurs de la bande de conduction, ceci favorise le phénomène d'injection électronique. Cette succession a conduit à l'émergence d'un fort intérêt pour l'optimisation du mécanisme d'adsorption du colorant organique sur une surface semi-conductrice. Dans notre cas, nous avons focalisé sur l'optimisation de la structure de la DMP chimiquement greffée à la surface de semi-conducteur (TiO₂)₈₂. Ce choix de surface est basé sur la méthode décrite par A. Vittadini et coll. de part de son efficacité. Cette stratégie consiste à reporter une partie d'une surface de complexe de réseau (101) [31]. Originellement réalisée par le processus nommé « Cutting », elle est tout à fait adaptée pour la technologie photovoltaïque.

Dans un premier temps, nous avons optimisé le système DMP-(TiO₂)₈₂, en phase gazeuse, avec le programme ADF [32,33]. Grâce à celui-ci, nous avons employé la fonctionnelle d'échange et de corrélation PBE, avec la base DZP et les corrections de Grimme D3 [34, 35]. Il est intéressant de noter que ce protocole a été largement utilisé vu leur efficacité. Il permet de donner de meilleurs résultats pour la modélisation de système colorant-semi-conducteur pour les deux types de colorants organiques et inorganiques [37, 38, 39]. En second lieu, nous avons modélisé la structure électronique du système DMP-TiO₂ pour obtenir une précision des approches théoriques appréciables, en effectuant le « single point » de la géométrie optimisée avec les deux fonctionnelles hybrides B3LYP et M06-2X, et les deux fonctionnelles corrigées à longues portées CAM-B3LYP et ω B97X-D. Les calculs ont été faits utilisant la base 6-311G*. Le solvant « acétate d'éthyle » a été décrit implicitement avec le modèle de solvation C-PCM implémenté dans Gaussian 09. Il est important de bien choisir la bonne fonctionnelle adéquate qui permet de modéliser le niveau de l'interface colorant/semi-conducteur.

Dans l'objectif d'estimer la cinétique d'injection électronique, nous avons employé le modèle de Newns-Anderson [39]. Cela demande l'évaluation de la distribution de la densité des états électroniques (Projected Density of States PDOS) des niveaux LUMO/LUMO+1 du colorant

au sein du complexe chromophore/TiO₂. L'idée principale de cette approche est basée sur la détermination des énergies relatives des LUMO/LUMO+1 du colorant adsorbé sur la surface de semi-conducteur, E_{LUMO(ads)}. En effet, la bonne connaissance des niveaux des états excités relatifs au colorant lors de l'adsorption sur la surface de semi-conducteur est cruciale pour que l'injection électronique soit thermodynamiquement favorable.

En outre, on peut prédire l'élargissement de la LUMO par la déviation moyenne de la distribution centrée autour de la valeur de l'énergie de E_{LUMO(ads)}. Ceci permet de donner une estimation directe pour mesurer le taux de transfert d'électrons en appliquant cette relation $\tau(\text{fs}) = 658/\Gamma(\text{meV})$.

La structure optimisée à l'état fondamental de l'adsorption de la DMP sur la surface de semi-conducteur est présentée sur la figure III.14. Cette figure montre une adsorption bidentate de la DMP par le groupement COO⁻ avec deux Ti de surface, en formant deux liaisons Ti-O. Nous observons une disposition légèrement inclinée du colorant par rapport à la surface TiO₂. Cette conformation est modélisée avec la fonctionnelle conventionnelle hybride B3LYP et la base 6-31 G* dans l'acétate d'éthyle. Le modèle de solvation utilisé est le modèle implicite dans sa formulation C-PCM. Cette optimisation indique une valeur d'énergie de cette conformation supérieure à 4.5 eV. Cette énergie résultante est plus faible que l'énergie de la conformation « Flat ». Il est intéressant de mentionner que cette dernière présente la conformation la plus stable pour d'autres porphyrines [40]. En outre, cette conformation est la plus utilisée vu qu'elle peut s'adapter avec les surfaces de hautes couvertures de l'ordre 0.92 Å² 10⁻⁷ mol/cm² [7].

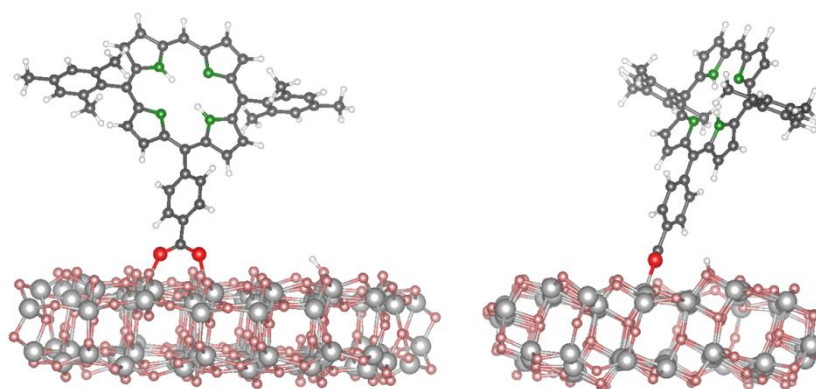


Figure III.14. Schématisation des vues de face (gauche) et de côté (droite) de la structure optimisée DMP- (TiO₂)₈₂. Les atomes de Ti (TiO₂), O (TiO₂), C, N, O et H sont respectivement gris clair, rose, gris foncé, vert, et rouge.

Une caractéristique intéressante dans la structure du colorant greffé sur la surface semi-conductrice est la longueur de la liaison Ti-O qui varie dans notre système entre 2.08 Å et 2.12 Å. Ces longueurs de liaisons sont tout à fait en accord avec des valeurs reportées dans la littérature pour d'autres colorants greffés sur la surface de TiO₂ [41, 42].

Pour étudier plus précisément l'alignement du niveau d'énergie à l'interface colorant/TiO₂, nous présentons, dans la suite, les niveaux des énergies des orbitales moléculaires frontières de la DMP isolée et la DMP greffée sur la surface de semi-conducteur. Ces paramètres redox seront comparés aux données expérimentales, afin de viser en particulier la performance des fonctionnelles d'échange et de corrélation.

En ce qui concerne la DMP isolée, nous rapportons, les valeurs des potentiels GSOP et ESOP qui sont définis par l'approximation de Koopman par HOMO et LUMO respectivement. Quoique, pour la molécule adsorbée sur la surface de l'oxyde, nous exposons les valeurs des énergies HOMO et LUMO de la DMP et de semi-conducteur respectivement.

Par ailleurs, nous avons déterminé la valeur de E_{LUMO}^* en additionnant l'énergie verticale V_{ee} ($S_0 \rightarrow S_1$ à la valeur de $(-\epsilon_{HOMO})$). Cette formule permet d'estimer le potentiel d'oxydation à l'état excité ESOP. Nous représentons sur la figure III.14 les densités partielles PDOS de la structure de la DMP adsorbée sur l'oxyde métallique TiO₂.

Comme le montre le tableau III.12, selon l'approximation de Koopman, les potentiels redox du colorant et de semi-conducteurs obtenus avec la fonctionnelle B3LYP présentent des écarts faibles (0.2-0.5eV) par rapport aux données mesurées expérimentalement. Par contre, on remarque que les différences entre les résultats obtenus avec M06-2X, CAM-B3LYP et ω B97X-D sont beaucoup plus importantes. Ces méthodes semblent surestimer légèrement les valeurs expérimentales de la HOMO (GSOP). D'autre part, ces fonctionnelles sous-estiment de façon considérable les valeurs de LUMO (ESOP). D'après ces résultats, on peut dire que la fonctionnelle conventionnelle B3LYP devrait être considérée comme la meilleure approche utilisée pour décrire l'alignement du niveau de l'énergie de l'interface porphyrine/TiO₂. On peut déduire que les fonctionnelles M06-2X, CAM-B3LYP et ω B97X-D ne sont pas capables de fournir une description adéquate des états excités du DMP@TiO₂, et de l'alignement des états excités de la DMP avec la bande de conduction de semi-conducteur.

En outre, les résultats de LUMO et ESOP montrent un alignement cohérent avec la bande de conduction pour la bonne injection ultrarapide d'électrons.

Ceci est illustré par la valeur de l'énergie de LUMO/LUMO* obtenue avec la B3LYP d'environ -2.7eV supérieure à celle de la bande de conduction qui est de l'ordre de -3.25eV. Ces résultats théoriques sont en bon accord avec les données expérimentales.

Afin d'estimer plus précisément l'efficacité du mécanisme d'injection électronique, nous avons déterminé la force motrice pour les niveaux LUMO/LUMO* qui est de l'ordre 0.52/0.78 eV. Il apparaît donc que la fonctionnelle B3LYP surestime la valeur de la f.e.m mesurée expérimentalement d'environ 0.3 eV.

En particulier, la figure III.15, montre une hybridation importante de trois orbitales moléculaires suite à l'adsorption de DMP sur la surface de TiO₂. L'analyse qualitative montre que ces dernières correspondent à la LUMO du colorant. Il est intéressant de noter que l'énergie de ces orbitales est d'environ -2.7eV. En outre, nous avons obtenu l'énergie de la LUMO+1 qui apparaît à -2.67eV. On peut rationaliser ça par le fait de la symétrie de la molécule. Un résultat similaire a été par ailleurs observé avec le modèle de Newns Anderson avec une E_{LUMO} (colorant adsorbé) de l'ordre de -2.73eV qui coïncide avec la valeur de la E_{LUMO} de la DMP isolé. A partir de ce modèle, Newns Anderson a démontré également que l'élargissement de la durée de vie résultante $\hbar\Gamma$ est 4.6×10^{-2} eV avec une durée d'injection d'environ 14fs.

En ce qui concerne, les résultats obtenus avec la fonctionnelle corrigée à longue portée CAM-B3LYP, on remarque que l'énergie E_{LUMO} (colorant) est au-dessus de la bande de conduction de TiO₂ (-1.92 eV vs -2.02eV). Ces résultats confirment la bonne disposition de la LUMO par rapport à la CB ce qui favorise à posteriori le processus d'injection électronique. Nous avons évalué la durée de vie de cet état de l'ordre de 7.1×10^{-3} eV avec un temps d'injection d'environ 100fs. Nous pouvons donc avancer un bon accord théorique des approches B3LYP et CAM-B3LYP dans la prédiction de l'alignement des états excités de la DMP avec la bande de conduction de TiO₂.

Toutefois, l'analyse des résultats obtenus avec les fonctionnelles M06-2X et ω B97X-D permet de donner une mauvaise représentation de la disposition de la LUMO et LUMO+1 par rapport à la bande de conduction semi-conductrice. Comme le montre le tableau III-11, pour ces deux méthodes, les énergies présentées pour la LUMO et LUMO+1 sont en dessous de la bande de conduction. Cela veut dire qu'il n'y a pas d'injection électronique. Par conséquent ces deux approches ne sont pas capables de fournir une description adéquate de l'alignement des états excités du colorant par rapport à la bande de conduction du semi-conducteur. Notons

que ces observations ne sont pas corrélées avec les résultats rapportés dans les travaux de M. Pastore et al. en 2013 [43]. Dans cette étude, ils ont montré que l'augmentation de la fraction d'échange Hartree-Fock ou l'utilisation d'une fonctionnelle corrigée à longue portée notamment CAM-B3LYP a permis de produire une légère modification des niveaux des énergies des orbitales moléculaires frontières. Ils ont indiqué aussi que ce changement au niveau des orbitales LUMO et LUMO+1 n'a pas affecté ni l'alignement des états excités du colorant par rapport à la bande de l'oxyde métallique, ni le couplage électronique. On peut souligner que les résultats obtenus sont difficilement envisageables avec la méthode à séparation de portée CAM-B3LYP. Pour résoudre ce problème, il a été rapporté dans la littérature la possibilité d'utiliser les méthodes de perturbation GW-BSE pour la simulation des systèmes multi-corps. Ces méthodes ont permis de donner des résultats en bon accord avec les données mesurées expérimentalement.

Tableau III.12. Potentiel d'oxydation à l'état fondamental et le potentiel d'oxydation à l'état excité obtenu par l'ajout de l'énergie d'excitation verticale $S_0 \rightarrow S_1$ à l'énergie ($-\epsilon_{\text{HOMO}}$). L'unité de différents paramètres est l'eV.

<i>Method</i>	<i>DMP-TiO₂</i>		<i>DMP isolated</i>		<i>DMP-TiO₂</i>	
	HOMO	LUMO/LUMO*	HOMO/GSOP	LUMO/ESOP	HOMO	LUMO/LU MO*
B3LYP	5.44	2.67 /3.25	5.47/5.14	2.72/3.09	7.52	3.25/4.03
M06-2X	6.44	2.25/4.25	6.47/5.56	2.27/3.25	9.42	2.24
CAM-B3LYP	6.42	1.90/4.31	6.45/5.14	1.92/3.02	9.16	2.02
ω B97XD	6.92	1.41/4.86	6.95/5.13	1.44/3.14	9.67	1.38
Exp.			5.60	3.54	7.04	3.84

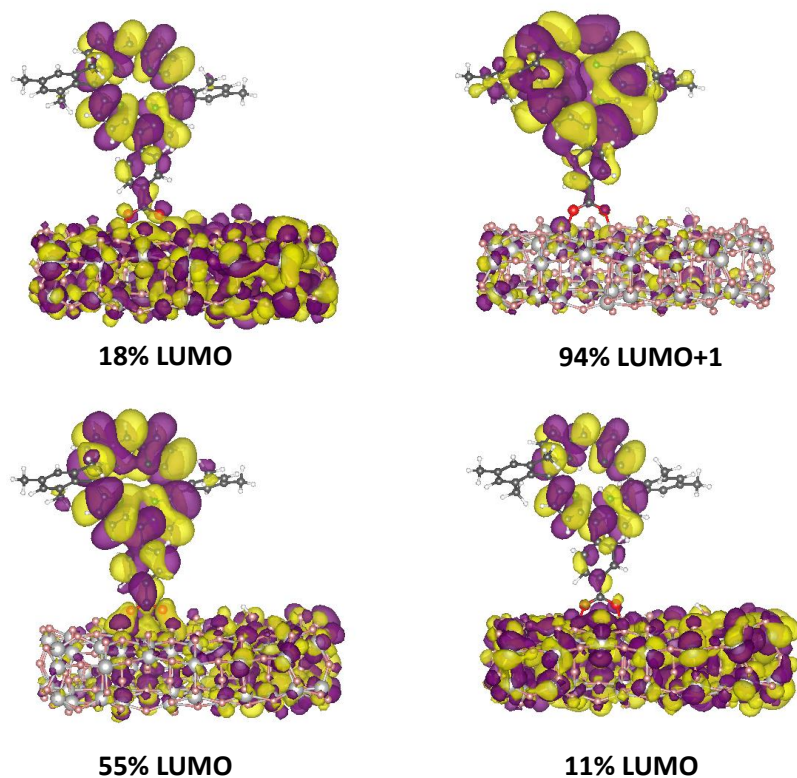


Figure III.15. Présentation des surfaces isotopiques des états DMP-TiO₂ selon Kohn–Sham B3LYP localisés principalement sur le colorant et correspondent aux niveaux LUMO et LUMO + 1.

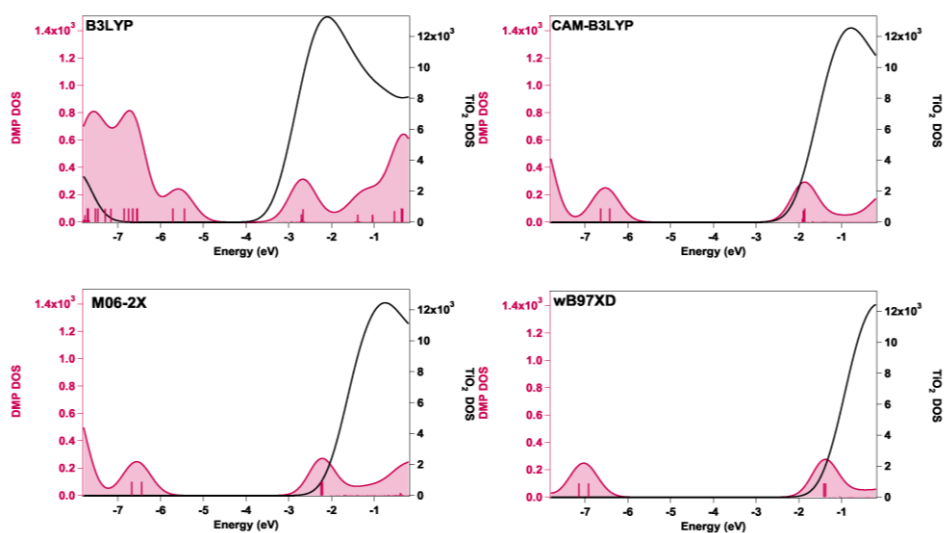
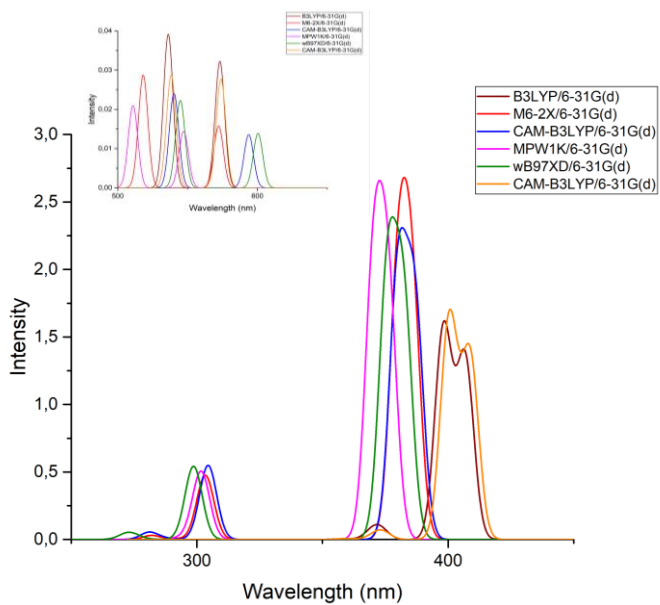


Figure III.16. Calcul de la densité d'états électroniques partielle (PDOS) de DMP (tout rouge) et de TiO₂ (noir) avec les fonctionnelles B3LYP, M06-2X, CAM-B3LYP et ωB97X-D dans l'acétate d'éthyle. Les PDOS ont été complétés avec un élargissement gaussien de 0.2 eV

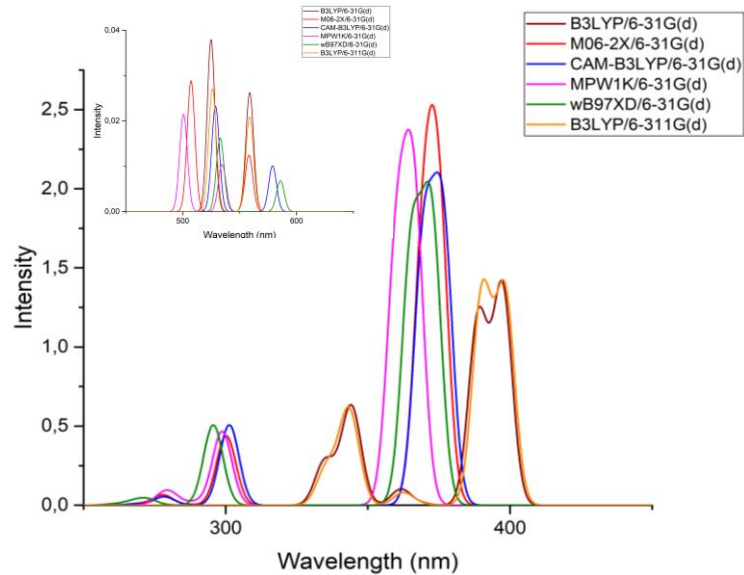
V. Conclusion :

En conclusion pour ce chapitre, il semble donc évident que le choix de la fonctionnelle adéquate est important pour la détermination des propriétés optéoelectroniques des colorants isolés et adsorbés sur la surface de semi-conducteur. Nous avons montré que les fonctionnelles à séparation de portées ont réussi de prédire les propriétés optiques en particulier la méthode de Grimme ω B97X-D. Cependant, la fonctionnelle méta GGA M06-2X a permis de donner des bons résultats pour les propriétés électrochimiques en bon accord avec les données expérimentales. En ce qui concerne l'adsorption du colorant DMP sur la surface de l'oxyde métallique, la méthode B3LYP semble la plus efficace pour la modélisation de l'alignement des états excités du colorant avec la bande de conduction semi-conductrice. Finalement, nos résultats montrent que le niveau de théorie que nous avons choisi permet de retrouver les données expérimentales. La méthodologie de calcul pourra donc être utilisée pour prévoir les propriétés optoelectroniques d'autres composés organiques, et concevoir de futurs matériaux pour l'application aux cellules solaires à base de porphyrines.

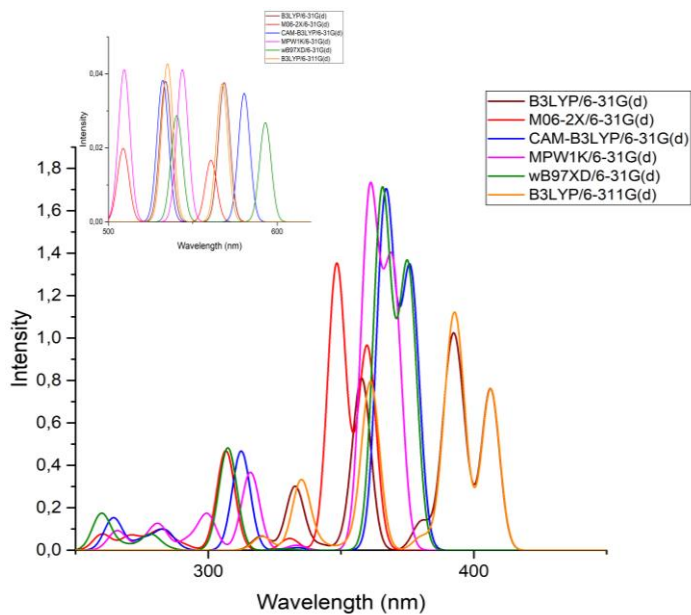
Annexe A



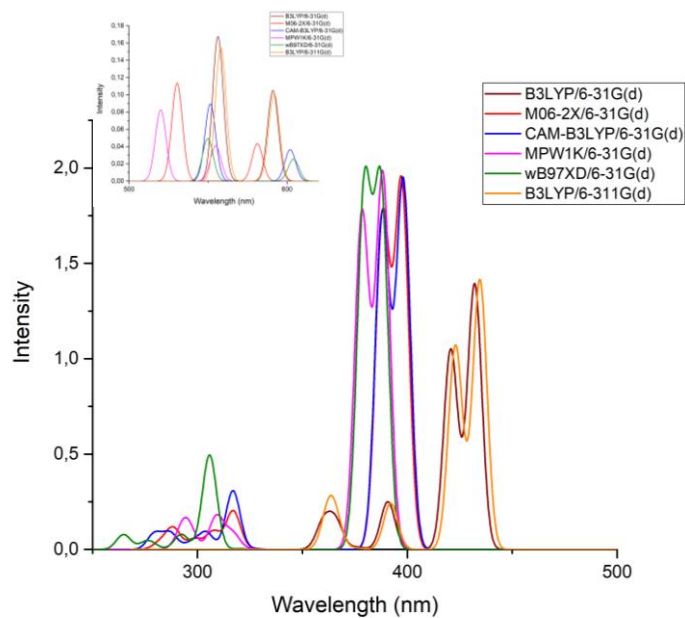
TMP



MMP



MDCE



DMEP

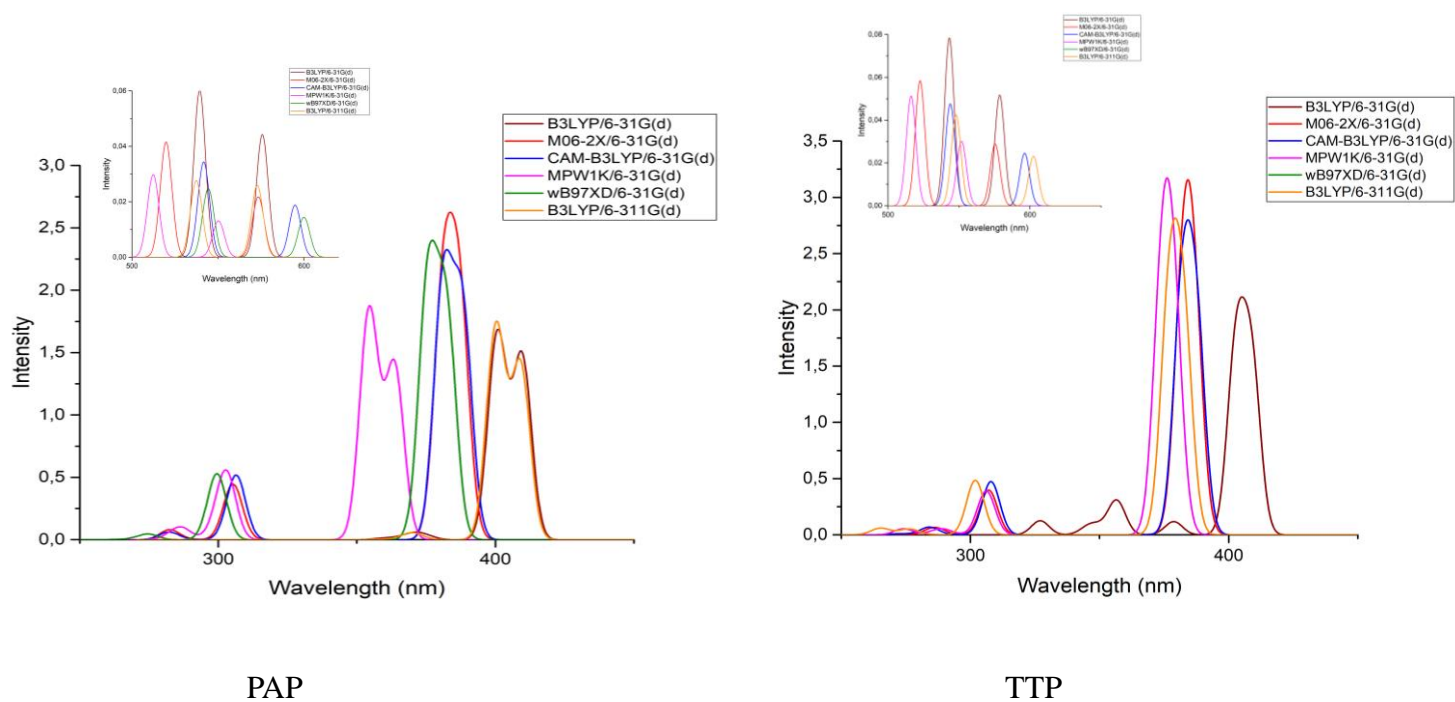


Figure III.17. Spectres d'absorptions de différents dérivés de la porphyrine étudiés

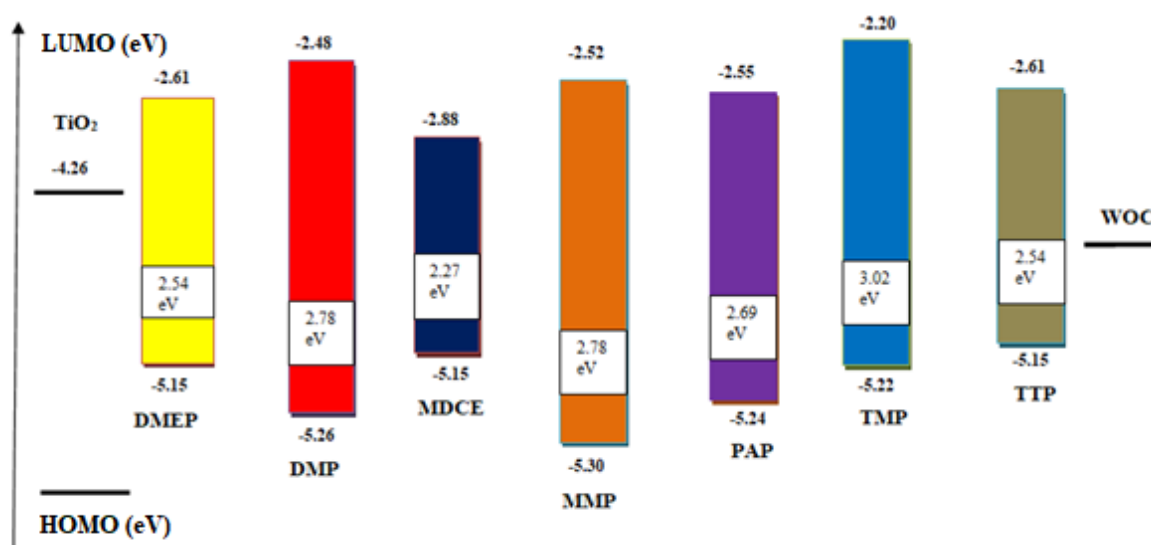


Figure III.18. Représentation des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO des différents dérivés de porphyrine

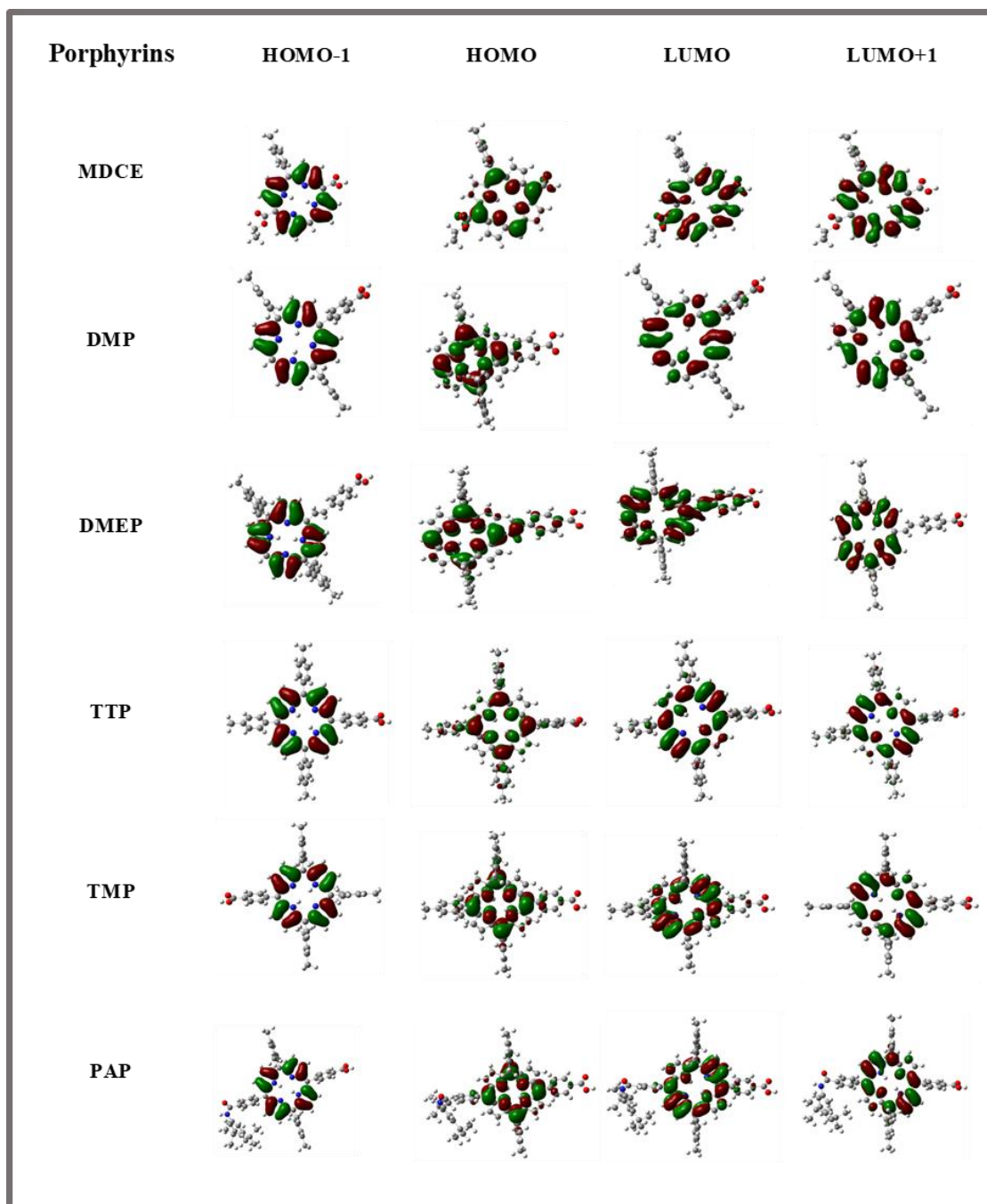


Figure III.19. Orbitales moléculaires frontières calculées au niveau de B3LYP/ 6-31G(d)

Références chapitre III :

- [1] S. Daoudi, A. Semmeq, M. Badawi, X. Assfeld, Y. Arfaoui, and M. Pastore, *J. Comput. Chem.*, vol. 9999, pp. 1–9, 2019.
- [2] T. Yoshida *et al.*,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 17–43, 2009.
- [3] V. M. Guerin, C. Magne, T. Pauporté, T. Le Bahers, and J. Rathousky, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 12, pp. 3677–3685, 2010.
- [4] S. Ito *et al.*, *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 9, pp. 1202–1205, 2006.
- [5] J. Yum *et al.*, *J. AM. CHEM. SOC.*, vol.129, pp. 10320-10321, 2007
- [6] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 6, pp.138, 1961
- [7]D. D. John R. Swierk *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 112, no. 6, pp. E921, 2015.
- [8] M. Pastore, S. Fantacci, and F. De Angelis, *J. Phys. Chem. C.*, vol. 114, pp. 22742–22750, 2010.
- [9] M. Pastore, A. Selloni, and S. Fantacci,*Top. Curr. Chem.*, Springer Berlin Heidelberg, pp. 1-45, 2014.
- [10] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*,vol. 120, pp. 215, 2008.
- [11] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*,vol. 393, pp. 51, 2004
- [12] J. Da Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, pp.6615, 2008.
- [13] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 5648, 1993
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al., *Gaussian 09, Revis. D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013. n.d.
- [15] B. J. Lynch, P. L. Fast, M. Harris, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A.*, vol. 104, pp. 4811, 2000.
- [16] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, pp. 1995, 1998
- [17] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, vol. 110, pp. 6158, 1999
- [18] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*,vol. 125, pp. 224106, 2006
- [19] J. Heyd, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, vol. 121, pp. 1187, 2004
- [20] A. D. Boese, J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, vol. 121, pp. 3405, 2004
- [21] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, pp. 146401, 2003
- [22] M. Pastore, E. Mosconi, F. De Angelis, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. C* , vol. 114, pp. 7205,2010

- [23] E. Condon, *Phys. Rev.*, vol. 28, pp. 1182, 1926
- [24] J. Franck, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 21, pp. 536, 1926
- [25] E. Condon, *Phys. Rev.*, vol. 32, pp. 858, 1928
- [26] B. Champagne, E. A. Perpète, S. J. A. van Gisbergen, E.-J. Baerends, J. G. Snijders, C. Soubra-Ghaoui, K. A. Robins, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.*, vol. 109, pp. 10489, 1998
- [27] a) N. Matsuzawa, A. Ishitani, D. A. Dixon, T. Uda, *J. Phys. Chem.*, vol. 105, pp. 4953, 2001
- b) M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, vol. 113, pp. 8918, 2000
- c) F. Appel, E. K. U. Gross, K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, pp. 043005, 2003
- [28] a) A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, vol. 119, pp. 2943, 2003
- b) H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, vol. 115, pp. 3540, 2001
- [29] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, *Nanotechnology*, vol. 19, pp. 424002, 2008
- [30] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 177, pp. 347, 1998
- [31] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, pp. 2954, 1998
- [32] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, vol. 22, pp. 931, 2001
- [33] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.*, vol. 99, pp. 391, 1998
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865, 1996
- [35] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.*, vol. 32, pp. 1456, 2011
- [36] M. Pastore, T. Duchanois, L. Liu, A. Monari, X. Assfeld, S. Haacke, P. C. Gros, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 28069, 2016
- [37] L. Lasser, E. Ronca, M. Pastore, F. De Angelis, J. Cornil, R. Lazzaroni, D. Beljonne, *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 9899, 2015
- [38] G. Marotta, M. A. Reddy, S. P. Singh, A. Islam, L. Han, F. De Angelis, M. Pastore, M. Chandrasekharam, *ACS Appl. Mater. Interf.*, vol. 5, pp. 9635, 2013
- [39] J. P. Muscat, D. M. Newns, *Prog. Surf. Sci.*, vol. 9, pp. 1, 1978
- [40] P. Olszowski, L. Zając, S. Godlewski, B. Such, R. Jöhr, T. Glatzel, E. Meyer, M. Szymonski, *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, pp. 21561, 2015
- [41] M. Pastore, F. De Angelis, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, pp. 5798, 2015
- [42] K. S. V. Gupta, J. Zhang, G. Marotta, M. A. Reddy, S. P. Singh, A. Islam, L. Han, F. De Angelis, M. Chandrasekharam, M. Pastore, *Dye. Pigment.*, vol. 113, pp. 536, 2015
- [43] M. Pastore, S. Fantacci, F. De Angelis, *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, pp. 3685, 2013

**Chapitre IV : Influence de l'angle de morsure
sur les propriétés optiques de complexes de
Fer**

I. Introduction :

Le colorant est un élément clé pour le fonctionnement des dispositifs photovoltaïques. Sa structure, sa stabilité, et l'alignement de ses états (excités) avec ceux du semi-conducteur sont des facteurs qui affectent directement leurs propriétés optoélectroniques. Le principal rôle du colorant consiste à injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur. Pour cela, le chromophore doit avoir un groupement d'ancrage, qui lui permette de s'adsorber sur la surface de semi-conducteur (-COOH par exemple). De plus, la densité électronique du colorant dans l'état excité doit être la plus proche de la surface de semi-conducteur pour assurer un couplage électronique efficace entre le colorant et la surface. Cela favorisera cinétiquement l'injection électronique. Notons que les familles des chromophores les plus utilisées depuis la découverte des cellules photovoltaïques sont les complexes du ruthénium [1-8]. Dans ces complexes, la transition électronique responsable de l'absorption est la transition à transfert de charge du métal vers le ligand (MLCT). Ce qui implique qu'à l'état excité, la densité électronique sera localisée sur le ligand, c'est-à-dire proche de la surface. Malgré leur efficacité, ces colorants souffrent d'une production coûteuse et d'une voie de synthèse compliquée ayant un impact environnemental non anodin, ce qui pousse les chercheurs à trouver des alternatives, notamment les colorants organiques. Mis à part leurs propriétés exceptionnelles (optiques et redox), leurs coûts de production compétitifs et leurs structures attrayantes, les colorants organiques présentent des bons candidats pour les dispositifs photovoltaïques notamment pour les porphyrines qui ont fait l'objet de la première partie de notre travail [9-15]. Malgré la popularité de ces colorants, ils présentent certains phénomènes parasites tels que la recombinaison des charges, ce qui diminue leur efficacité dans la conversion photo-électrique en comparaison des composés organométalliques.

Durant ces dernières années, plusieurs recherches ont été menées pour le remplacement du ruthénium par l'osmium, le rhénium, le fer, le platine, et le cuivre [16]. La tendance actuelle consiste à remplacer le ruthénium par le fer. Ce dernier est un élément très abondant et il appartient à la même famille du ruthénium. On peut donc espérer des complexes similaires à ceux du ruthénium qui ont déjà fait leur preuve. Les complexes du fer font partie des candidats les plus prometteurs, notamment grâce à leurs stabilités et leurs propriétés photophysiques et structurales intéressantes. Le fer est un élément abondant, donc peu coûteux. Il n'est pas nocif ni pour la santé, ni pour l'environnement.

Les complexes du fer souffrent d'un inconvénient majeur par rapport à ceux au Ruthénium.

Ils sont caractérisés par une désactivation ultrarapide, non radiative, des états $^1,^3\text{MLCT}$ (Metal to Ligand Charge Transfer) dans l'état quintuplet $^5\text{T}_2$ de faible énergie centrée sur le métal, contrairement aux complexes du ruthénium. Ce chemin de désactivation implique le croisement des deux états. Le premier est de type « transfert de charge » du métal vers le ligand (MLCT), le deuxième est centré sur le métal (Metal Centered MC) [17-19]. On note que ce croisement est accompagné le plus souvent par d'autres phénomènes (couplage spin-orbite) induisant un état de multiplicité plus élevé (quintuplet). Ce type de croisement diminue la durée de vie des états singulets et triplets $^1,^3\text{MLCT}$, ce qui défavorise l'injection électronique dans le semi-conducteur au sein des cellules photovoltaïques [20-22]. Par conséquent, ce phénomène de désactivation limite les domaines d'application de ces complexes qui exigent l'exploitation de la transition MLCT dans les cellules solaires sensibilisées par colorants. Ces inconvénients nécessitent alors l'exploration, à l'aide de la chimie théorique, de nouvelles structures qui permettent de diminuer la probabilité d'interconversion entre les états MLCT et MC.

Pour pallier à ce problème, une stratégie élégante a été développée qui consiste à exploiter des ligands de type N-hétérocyclique du type pyridyl-carbénique [23-26]. Notons que ce type de ligand est déjà employé pour les complexes du ruthénium. Dans ce cas, la vitesse d'injection est comparable à celle de désactivation. Il est intéressant de mentionner qu'une simple modification de ligands peut engendrer des changements considérables du comportement du complexe. Notons que plusieurs investigations ont été menées dans la littérature avec comme objectif d'optimiser des protocoles calculatoires visant les complexes du fer.

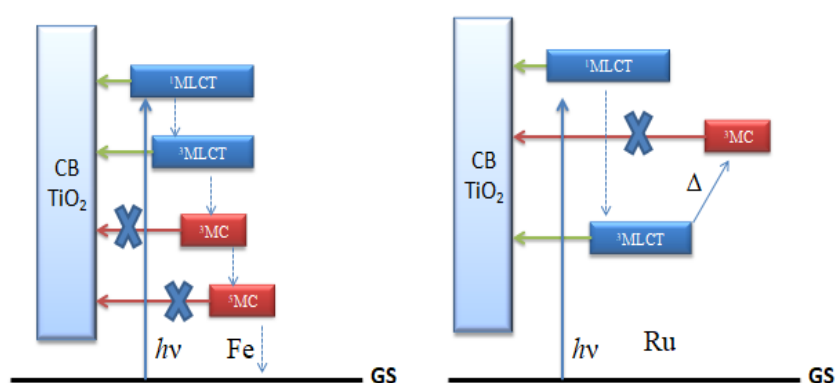


Figure IV.1. Illustration du phénomène de désactivation (à gauche) des états excités $^1,^3\text{MLCT}$ en passant par des états $^3,^5\text{MC}$ qui n'injectent pas d'électron dans la bande de conduction du semi-conducteur, comparé à un diagramme des niveaux d'énergie d'un

complexe de ruthénium qui ne souffre pas cette désactivation

Les états MLCT correspondent grossièrement à la transition d'un électron 3d du Fe, typiquement un électron du niveau t_{2g} d'un complexe octaédrique, vers une orbitale de type π^* développée sur les ligands.

Les états MC sont quant à eux le résultat d'une transition électronique entre le niveau t_{2g} et le niveau $2e_g$. Pour mémoire, le niveau $2e_g$ est anti-liant de type σ entre le métal et les ligands, mais est surtout développé sur les orbitales atomiques 3d du Fe.

Pour augmenter l'injection des électrons du complexe vers le semi-conducteur, il faut donc préférentiellement peupler les états MLCT que les états MC. Si c'est « naturellement » le cas pour les complexes de Ru, cela n'est pas le cas pour ceux du Fe. La stratégie repose donc sur la recherche de la stabilisation des états MLCT, donc à avoir des états π^* les plus bas possible en énergie, et, simultanément sur la déstabilisation des états MC, donc à avoir un niveau $2e_g$ le plus haut possible en énergie.

Pour avoir des niveaux π^* bas, on utilise des ligands fortement conjugués, donc bi ou tridendates. Pour avoir un niveau $2e_g$ élevé en énergie, il faut augmenter la force de la liaison σ entre le Fe et les ligands. Ainsi, le niveau liant $1e_g$ est stabilisé et le niveau anti-liant $2e_g$ est déstabilisé. Pour cette raison on utilise des ligands de type carbène (C).

Une compétition peut apparaître entre les deux effets souhaités. L'utilisation de ligands bidentates ou tridendates, pour augmenter la délocalisation, peut entraîner des angles de valence (C-Fe-C) différents de 90° . Si les angles de valence sont différents de 90° alors le recouvrement entre les orbitales 3d du Fe et les orbitales hybrides σ des ligands n'est pas maximal et donc la stabilisation de $1e_g$ et la déstabilisation de $2e_g$ ne sont pas maximales non plus. On appelle ces angles de valence C-Fe-C des « angles de morsure » ou « bite angle » en anglais.

On pense donc qu'il faut que le « *bite angle* » soit le plus proche possible de 90° pour maximiser le recouvrement et ainsi déstabiliser les OM $2e_g$ et donc les états MC. Les ligands utilisés expérimentalement sont des bidentates ou des tridendates, c'est-à-dire que les sites de chelations sont chimiquement liés. L'effet du « *bite angle* » expérimental n'est donc pas juste un effet géométrique, il contient également l'influence de la structure électronique du ligand. Le but de ce chapitre est de vérifier si oui ou non le « *bite angle* » est important pour l'énergie des états MLCT qui sont responsables de l'injection dans le semi-conducteur des cellules photoélectriques et pour l'énergie des états MC responsables de la désactivation. Afin de séparer les effets géométriques et électroniques du « *bite angle* », nous allons utiliser des

ligands non liés pour n'étudier que la contribution géométrique. Pour cela, nous avons étudié particulièrement l'influence du « bite angle » sur les spectres d'absorption du complexe $\text{Fe}(\text{CH}_2)_6^{2+}$.

- **Considérations générales :**

A l'état libre, l'ion Fe^{2+} présente cinq orbitales 3d dégénérées avec la structure électronique suivante $4s^0 3d^6$. En environnement octaédrique, la dégénérescence est levée pour la formation de deux niveaux. Trois orbitales 3d appartiennent au niveau t_{2g} , de plus basse énergie, et deux orbitales définissent le niveau e_g .

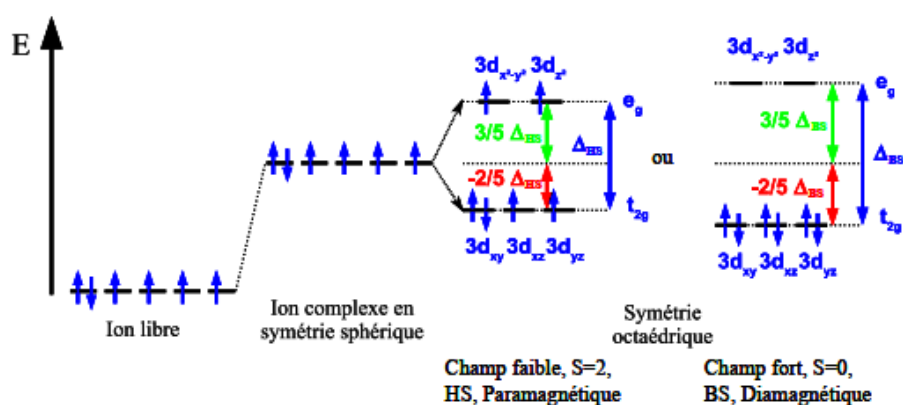


Figure IV.2. Représentation des deux configurations de spin de l'ion Fe^{2+} , BS et HS.

Lorsque le fer est lié à six ligands, celui-ci se trouve alors en symétrie octaédrique (O_h), ce qui entraîne une levée de dégénérescence. L'énergie des orbitales atomiques t_{2g} , est inférieure à celle des orbitales atomiques e_g . Par conséquent, selon l'interaction entre les ligands et l'ion du fer, on distingue deux configurations différentes. La première est dite paramagnétique résultant d'un faible éclatement des niveaux t_{2g} et e_g . Cette configuration correspond à un champ faible (HS) avec un spin électronique égal à 2. La deuxième configuration $t_{2g}^6 e_g^0$ provient essentiellement d'un fort éclatement des niveaux t_{2g} et e_g . Cette structure correspond à un champ fort avec un spin électronique nul, autrement dit, il s'agit d'édifice diamagnétique. Lorsque le complexe n'est plus « octaédrique » (angle de morsure $\neq 90^\circ$), nous pouvons supposer, que le recouvrement des orbitales des ligands (n ou σ) et celles du métal (e_g : $d_{x^2-y^2}$, d_z^2) diminue et par conséquent le niveau anti-liant $2e_g$ est plus bas en énergie et donc les états MC seront stabilisés.

Nous avons choisi d'examiner l'effet de l'angle de morsure sur deux symétries ; (1) D_{2d} pour

simuler des ligands tridentates, et (2) D_3 pour simuler des ligands bidentates. On peut expliquer le choix de ces deux symétries par le fait qu'expérimentalement les ligands utilisés sont bidentates ou tridentates, ce qui veut dire que les sites de chélation sont chimiquement liés.

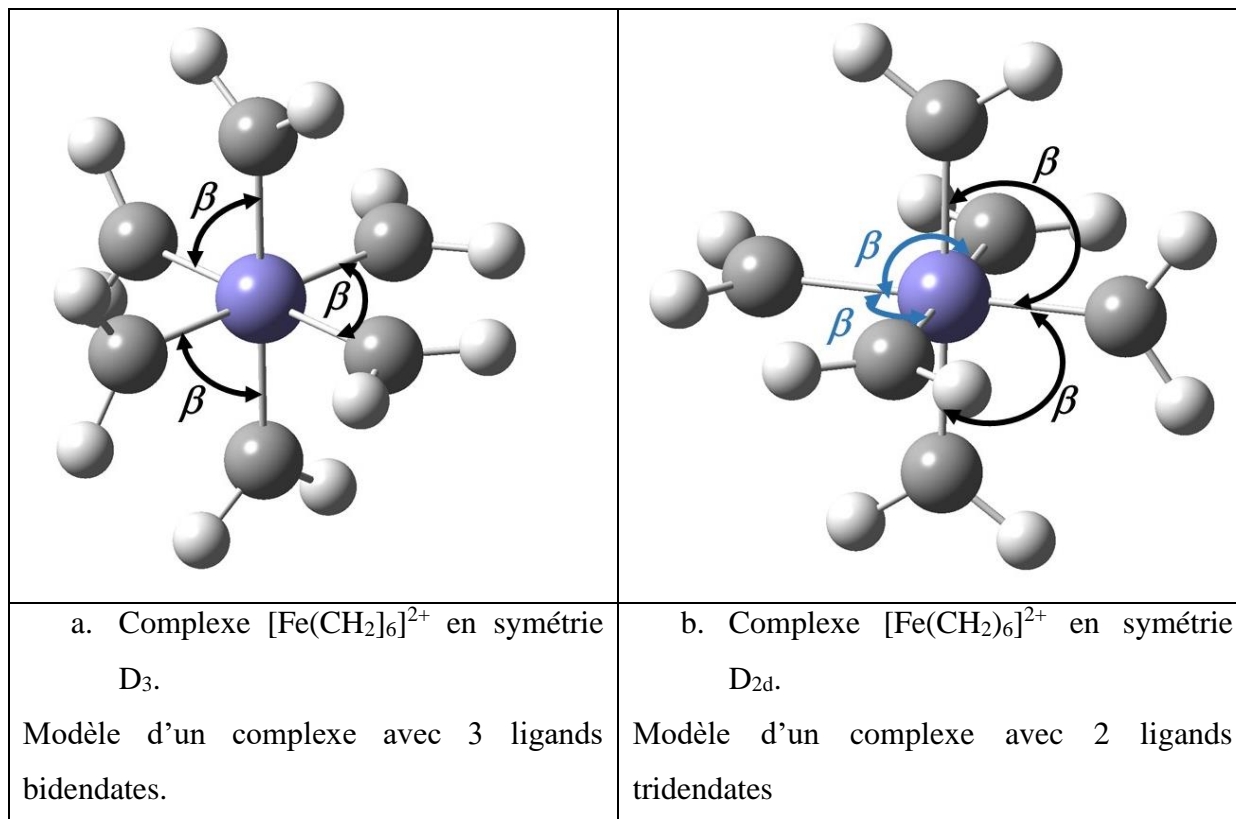


Figure IV. 3. Structure du complexe $[\text{Fe}(\text{CH}_2)_6]^{2+}$, selon les deux symétries modèles D_3 et D_{2d} . β est le « *bite angle* ».

L'angle β varie de 70° à 110° . Il faut bien comprendre que les 3 β représentés sur la figure IV.3.a sont toujours égaux pour conserver la symétrie. Idem pour les 4 angles β de la figure IV.3.b. Pour chaque valeur de l'angle, les 3 autres paramètres géométriques (distance FeC, distance CH, angle HCFe) sont optimisés. Les valeurs ne changent pas de manière significative.

En plus d'analyser quantitativement l'influence du « *bite angle* » sur les énergies d'excitations vers les états MC et MLCT, nous allons vérifier dans ce chapitre s'il est possible d'établir un modèle orbitalaire simple de rationalisation des conséquences des variations de cet angle.

II. Angle de morsure :

On définit l'angle de morsure pour les complexes métalliques comme étant l'angle Ligand (CH₂)-Métal (Fe)-Ligand(CH₂), comme le montre la figure IV-3. Ce paramètre rend compte non seulement de la distance qui peut séparer les deux ligands coordonnés mais aussi de la flexibilité du squelette du ligand. Il peut avoir une influence soit comme étant de nature stérique ou comme étant de nature électronique.

L'effet stérique de l'angle de morsure provient des interactions des substituants présents sur les méthylènes et à la structure générale du squelette du ligand.

L'effet dît électronique de l'angle de morsure est relié aux variations de densités électroniques induites sur le métal par le mode de coordination transmis à travers les liaisons chimiques. On peut dire que cet effet est assimilé à un effet orbitalaire, puisque l'angle de morsure permet d'identifier l'hybridation du métal et par conséquent les énergies des niveaux orbitales.

La différence entre les ligands bidentates et tridentates réside dans l'aspect en pont qui permet de maîtriser la distance entre les deux groupements (CH₂). Il est intéressant de souligner que la flexibilité du squelette du ligand affecte cette distance. On peut ajouter que les facteurs permettant d'influencer l'angle de morsure sont : (1) les propriétés électroniques du métal et du ligand, et (2) le nombre et la nature des orbitales impliquant des interactions métal-ligand. En plus, l'angle de morsure peut influencer la stabilisation de la géométrie du complexe. En outre, ce paramètre peut affecter la stabilisation des états MC et MLCT. Afin de mettre l'accent sur l'effet géométrique de ce paramètre, nous avons choisi d'optimiser des structures simplifiées sans encombrement stérique. L'utilité de faire varier ce paramètre apparaît clairement au regard de l'influence de ce dernier sur la stabilisation des états MLCT qui sont responsables de l'injection électronique au sein des cellules photovoltaïques.

- **Modèle orbitalaire :**

Comme on considère que tous les complexes sont grossièrement octaédriques, commençons par la symétrie octaédrique pour des ligands σ donateurs uniquement dans un premier temps. Le diagramme d'orbitales moléculaires est rappelé ci-dessous.

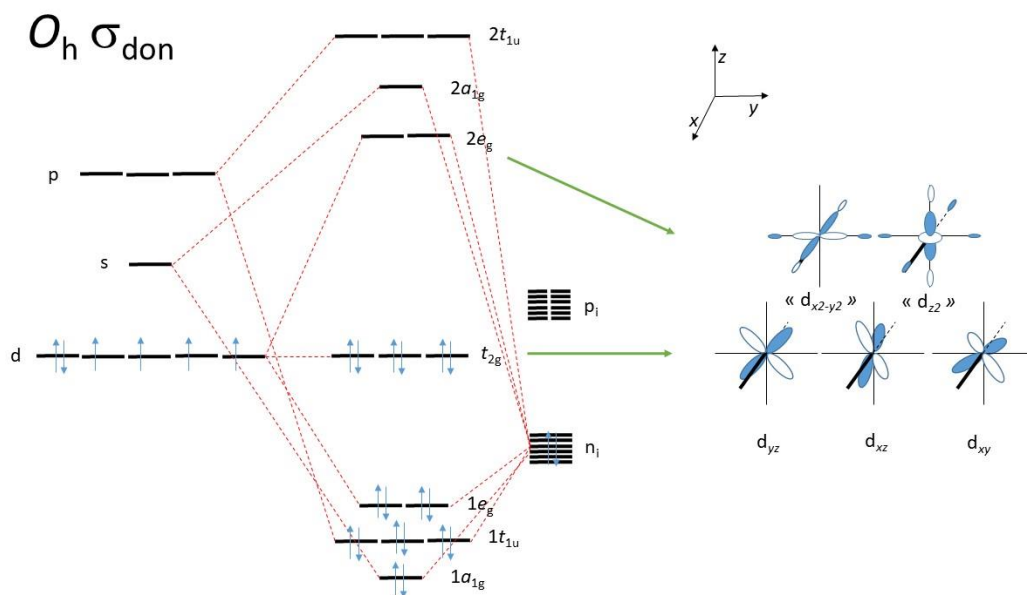


Figure IV.4. Diagramme d'orbitales moléculaires pour un complexe de Fe^{2+} de symétrie O_h où l'on ne considère que l'effet σ donneur des ligands.

Le niveau t_{2g} est purement non-liant et localisé uniquement sur les orbitales d du métal. Le niveau $2e_g$, anti-liant, est principalement localisé sur le métal. Une transition entre ces deux niveaux sera qualifiée de MC par simplification.

Ajoutons maintenant l'effet π accepteur des ligands, qui, pour respecter la symétrie O_h sont considérés double-face.

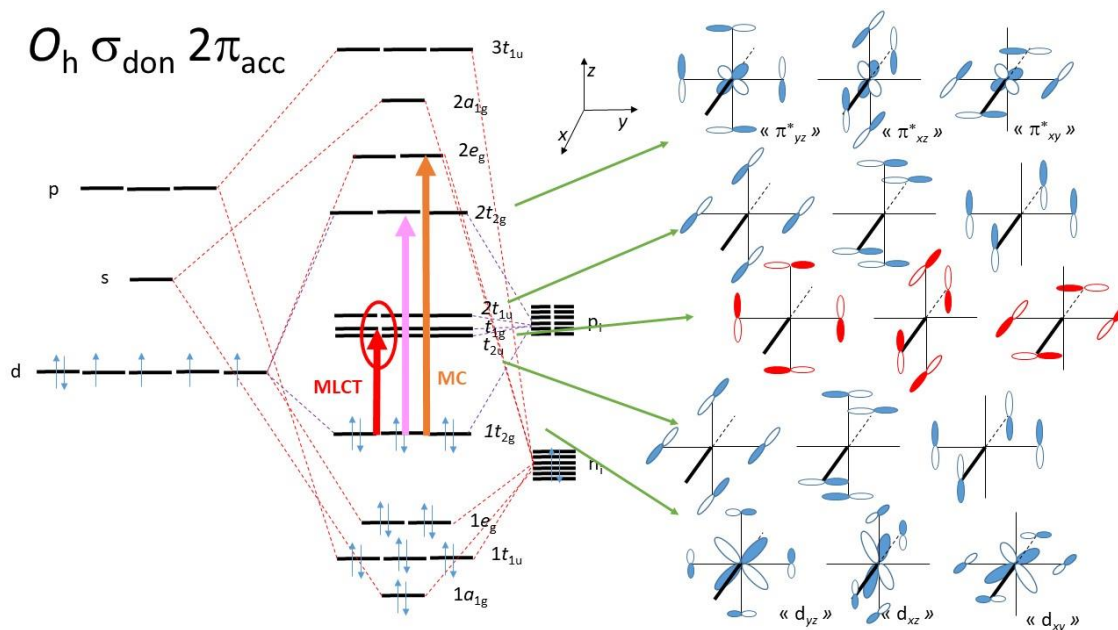


Figure IV.5. Diagramme d'OM d'un complexe de Fe^{2+} de symétrie O_h avec 6 ligands σ_{don} et double-face π_{acc} . Les flèches (rouge, rose et orange) indiquent deux types de transitions

électroniques localisées sur les orbitales moléculaires : orange pour celles centrée sur le métal (MC); rouge et rose pour celles à transfert de charge métal vers-ligand (MLCT)

Dans la construction de ce diagramme, nous avons fait l'hypothèse que les liaisons σ M-L sont fortes, donc que le niveau anti-liant $2e_g$ possède une énergie supérieure à celle du niveau anti-liant $2t_{2g}$. Tous nos complexes seront donc à champ fort (bas spin). On voit que les appellations MC et MLCT sont encore plus discutables que dans l'exemple précédent puisque les OM sont délocalisées sur le métal et les ligands. Comme le niveau $1t_{2g}$ est principalement localisé sur les orbitales d du métal et que le niveau $2t_{2g}$ est lui plutôt centré sur les ligands, nous considérerons que les transitions $1t_{2g} \rightarrow (t_{1g}, t_{2u}, 2t_{1u})$ et $1t_{2g} \rightarrow 2t_{2g}$ comme des transitions donnant des états excités de type MLCT. On voit donc qu'il existe deux origines différentes pour les états MLCT. Nous considérerons toujours que les transitions $1t_{2g} \rightarrow 2e_g$ donnent des états MC, malgré la délocalisation partielle sur les ligands.

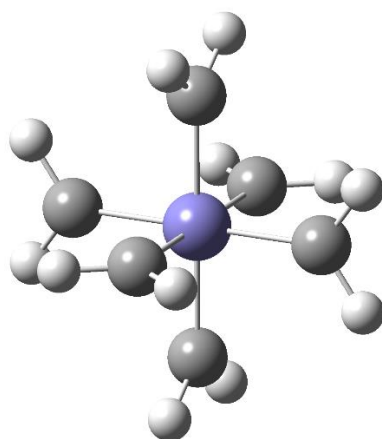


Figure IV.6. Complexe $[\text{Fe}(\text{CH}_2)_6]^{2+}$ en symétrie T_h .

Quittons maintenant la symétrie O_h pour considérer le complexe $[\text{Fe}(\text{CH}_2)_6]^{2+}$. Les ligands carbènes ne sont que π_{acc} simple-face. La symétrie maximale que l'on puisse avoir est donc T_h . La construction du diagramme d'OM s'obtient facilement à partir de celui d'un complexe O_h avec 6 ligands π_{acc} double-face et en construisant la table de corrélation entre les groupes O_h et T_h .

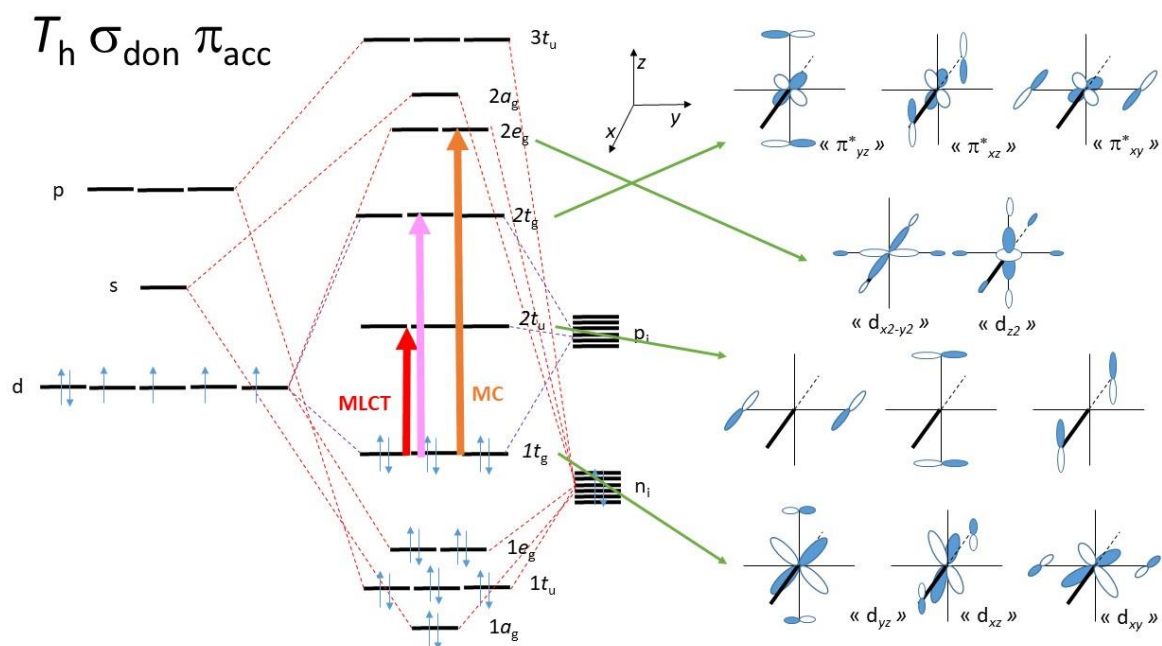


Figure IV.7. Diagramme d'OM du complexe $[\text{Fe}(\text{CH}_2)_6]^{2+}$ en symétrie T_h .

Par rapport à la symétrie O_h , on voit qu'il n'y a plus que le niveau $2t_u$ non-liant localisé purement sur les ligands. Il modélise les niveaux π^* des ligands habituels. Le niveau $1t_g(T_h)$ est moins stabilisé que le niveau $1t_{2g}(O_h)$ car il n'y a que deux interactions liantes au lieu de quatre. Réciproquement pour les niveaux anti-liants $2t_g(T_h)$ et $2t_{2g}(O_h)$. Comme les interactions σ M-L n'ont pas changé, les états MC sont plus facilement atteints en symétrie T_h (ligand simple-face) qu'en symétrie O_h (ligand double-face). On tire les mêmes conclusions pour les états MLCT, surtout pour ceux correspondant à la flèche rose.

Passons maintenant au complexe de symétrie D_3 , mimant ceux construits avec des ligands bidendates (voir la figure IV-3-a). Nous n'allons nous intéresser uniquement qu'aux niveaux orbitaux provenant des niveaux $1t_g$, $2t_u$ et $2t_g$ du groupe T_h . Nous utilisons la méthode développée dans l'ouvrage « Les orbitales moléculaires dans les complexes » d'Yves Jean (éditions de l'école polytechnique, 2003, pages 157-170). Pour identifier les labels de symétrie idoines nous construisons les tables de corrélations à partir du groupe O_h et non à partir de T_h de manière évidente. Les autres niveaux sont supposés ne pas varier puisqu'ils ne résultent que d'interactions de type σ . On placera cependant $2e_g$ pour des raisons évidentes.

Tableau IV.1. Table de corrélation entre O_h et D_3 .

O_h	E	$8C_3$	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$6S_4$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	D_3
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_1
A_{2g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	A_2
E_g	2	-1	0	2	0	2	-1	0	2	0	E
T_{1g}	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1	$A_2 \oplus E$
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	$A_1 \oplus E$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	A_1
A_{2u}	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	A_2
E_u	2	-1	0	2	0	-2	1	0	-2	0	E
T_{1u}	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1	$A_2 \oplus E$
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	$A_1 \oplus E$

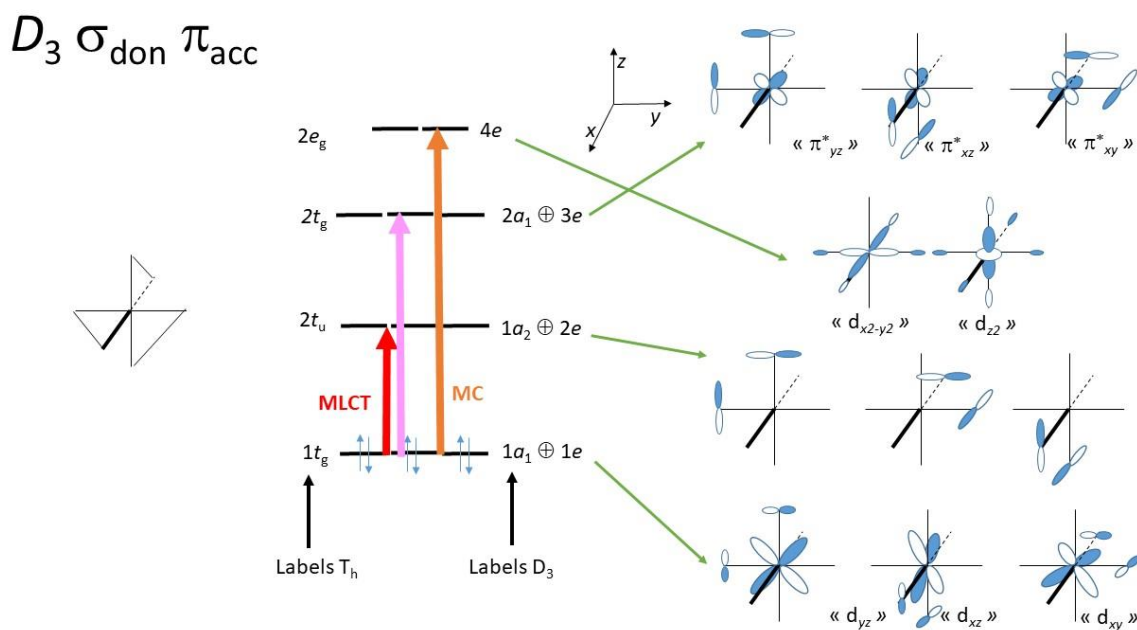


Figure IV.8. Partie du diagramme d'OM du complexe de symétrie D_3 . Le schéma tout à gauche indique les positions et orientations des supposés ligands bidendates. On indique les labels du groupe T_h à gauche et ceux de D_3 à droite.

Les énergies sont considérées être les mêmes que pour le groupe T_h puisqu'on néglige les interactions entre ligands. Le niveau π liant ($1a_1 \oplus 1e$) possède comme dans T_h ($1t_g$) deux interactions liantes et doit donc présenter une dégénérescence accidentelle due aux approximations effectuées. Idem pour le niveau π anti-liant ($2a_1 \oplus 3e$). Les orbitales du niveau π non-liant localisé sur les ligands ($1a_2 \oplus 2e$) ne respectent pas la symétrie D_3 . Elles sont juste des combinaisons orthogonales utilisées dans les niveaux π liants et anti-liants. Il faut les combiner comme à l'accoutumé (rappelez-vous NH_3 par exemple) pour respecter la symétrie. Nous ne ferons pas cela ici, car ça ne nous apportera pas de renseignements pertinents pour

notre but. Les états MC et MLCT pour la symétrie D_3 doivent donc être similaires à ceux de la symétrie T_h , en première approximation.

Avant d'envisager les variations de β , passons au complexe de symétrie D_{2d} sensé modéliser un complexe avec 2 ligands tridendates (voir la figure IV-3-b). De la même façon qu'au paragraphe précédent, nous nous limiterons aux orbitales pertinentes pour notre propos.

Tableau IV.2. Table de corrélation entre les groupes O_h et D_{2d} .

O_h	E	$8C_3$	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$6S_4$	$3C_2$	$6\sigma_d$	D_{2d}
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_1
A_{2g}	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	B_2
E_g	2	-1	0	2	0	2	-1	0	2	0	$A_1 \oplus B_2$
T_{1g}	3	0	1	-1	-1	3	0	1	-1	-1	$A_2 \oplus E$
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	$B_1 \oplus E$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	B_1
A_{2u}	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	A_2
E_u	2	-1	0	2	0	-2	1	0	-2	0	$A_2 \oplus B_1$
T_{1u}	3	0	1	-1	-1	-3	0	-1	1	1	$B_2 \oplus E$
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	$A_1 \oplus E$

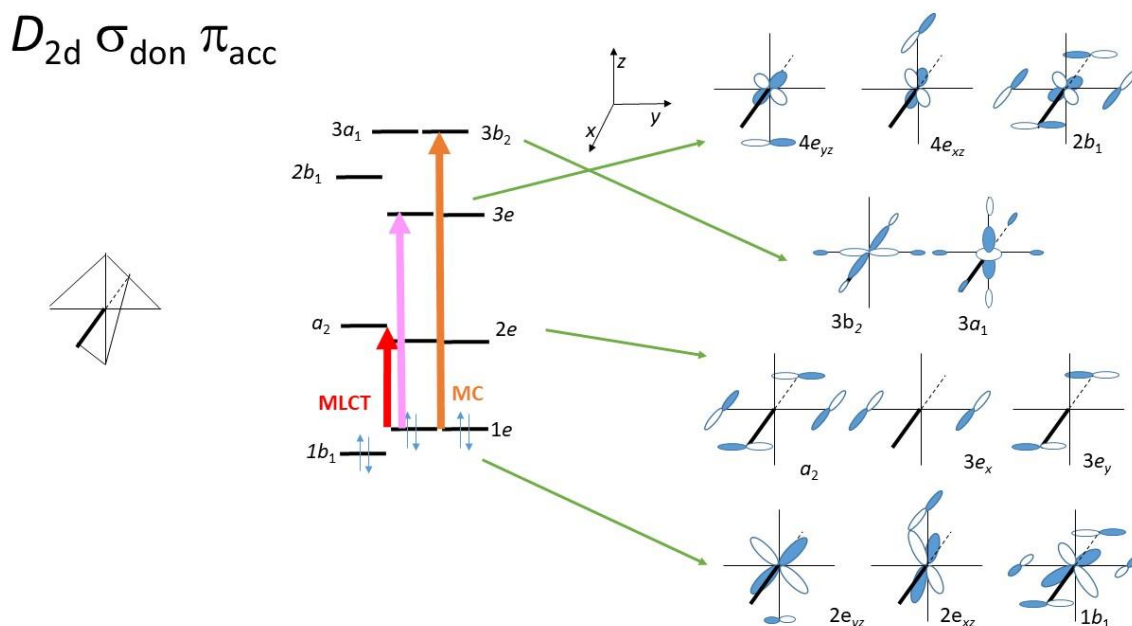


Figure IV.9. Partie du diagramme d'OM du modèle de complexe tridendate. La position et l'orientation des ligands sont rappelées à gauche.

On remarque tout de suite une levée de dégénérescence du niveau $1t_g(T_h)$ car le niveau $1b_1(D_{2d})$ possède quatre interactions liantes métal-ligands au lieu de deux interactions et le niveau $2e(D_{2d})$ n'en possède qu'une seule. Idem pour les niveaux anti-liants. Si on néglige complètement les interactions entre ligands les niveaux a_2 et $3e$ doivent présenter une

dégénérescence accidentelle. Elle peut être levée en considérant que a_2 est plutôt anti-liante et que $3e$ est plutôt non-liant entre ligands. Les niveaux $3a_1$ et $3b_2$ dérivent du niveau $2e_g$ de l'octaèdre et présentent également une dégénérescence accidentelle. Comparé au modèle D_3 , comme la HOMO est légèrement plus haute en énergie, les états MC et MLCT doivent être plus accessibles.

Pour les niveaux pertinents, on peut facilement vérifier nos assertions en comparant aux énergies orbitales calculées au niveau de théorie B3LPY/6-31+G** regroupées dans le tableau ci-dessous. La géométrie du complexe T_h a été optimisée à ce niveau de théorie. Les symétries D_3 et D_{2d} ont été construites à partir de cette géométrie T_h en tournant simplement les ligands CH_2 et en gardant les 3 degrés de liberté (les deux distances Fe-C et C-H, l'angle HCFe) constants afin de se rapprocher le plus des conditions de notre modèle orbitalaire.

Tableau IV.3. Energies (en u.a.) des orbitales pertinentes pour les 3 symétries considérées. Dans la colonne « nom » on indique le sens chimique habituel des orbitales. Quand elles sont délocalisées sur le métal (m ou M) et sur les ligands (l ou L), la localisation principale est indiquée avec une majuscule.

« Nom »	T_h	ε (en u.a.)	D_3	ε (en u.a.)	D_{2d}	ε (en u.a.)
$\sigma^*_{Ml} \equiv \ll d \gg$	$2e_g$	-0,32162	4e	-0,33329	$3a_1$	-0,31399
					$3b_2$	-0,33907
π^*_{mL}	$2t_g$	-0,44255	3e	-0,44654	$2b_1$	-0,42778
			$2a_1$	-0,44823	3e	-0,45021
π^*_L	$2t_u$	-0,47164	2e	-0,46630	a_2	-0,45659
			$1a_2$	-0,46651	2e	-0,47613
$\pi_{Ml} \equiv \ll d \gg$	$1t_g$	-0,61463	1e	-0,62118	1e	-0,61098
			$1a_1$	-0,63360	$1b_1$	-0,61888

On remarque qu'en comparant les 3 symétries, nos « prédictions » établit avec un modèle rudimentaire ne sont pas mauvaises. Bien sûr, la répulsion biélectronique différentielle, ainsi que les interactions inter-ligands qui peuvent aussi bien mélanger les niveaux σ entre eux et les niveaux π entre eux mais aussi les niveaux σ avec les niveaux π , contenues dans le calcul B3LYP modulent nos propos qui restent cependant acceptables.

L'accord sur les formes des orbitales est forcément plus délicat puisque nous avons négligé

les interactions inter-ligands, puisque la base du calcul DFT est double- ζ et contient des fonctions diffuses et des fonctions de polarisation qui modifient naturellement les OM (surtout les fonctions de polarisation). Néanmoins, ce travail de dégrossissage nous permet de mieux comprendre nos résultats numériques.

Passons maintenant aux résultats numériques avant de revenir au modèle simple pour analyser l'effet du « *bite angle* ».

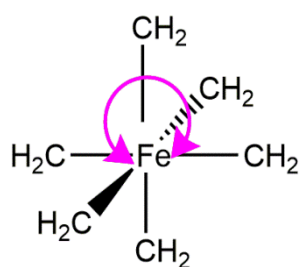
III. Détails calculatoires :

Le choix de la bonne approche théorique est crucial pour la détermination des propriétés optiques des complexes métalliques. Ce choix sera certainement conditionné par la nature, les caractéristiques du métal et les ligands. Or, ici, notre but est de regarder des variations et non valeurs absolues qui n'auraient aucun sens pour notre système modèle. Par conséquent, le choix de la fonctionnelle n'est pas crucial. La fonctionnelle B3LYP s'est révélée la mieux adaptée pour l'optimisation des organométalliques [27-31]. Pour cette raison, nous avons choisi de modéliser notre complexe avec la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base 6-31+G**.

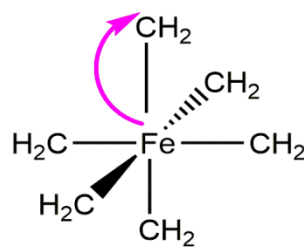
Tout d'abord, nous avons optimisé les géométries du complexe métallique $\text{Fe}(\text{CH}_2)_6^{2+}$ aux niveaux de calcul B3LYP avec la base 6-31+G** pour les trois différentes symétries correspondant à des géométries octaédriques contraintes T_h , D_{2d} , et D_3 . Ensuite, les spectres d'absorptions ont été calculés à partir de la géométrie d'équilibre, en utilisant la méthode TD-DFT et la fonctionnelle B3LYP.

Au vu du diagramme ci-dessus (figure IV.7) on voit qu'il faut considérer 96 états au minimum pour nos calculs TD-DFT car il y a 6 spin orbitales occupées ($1t_g$) et 16 spin orbitales vides ($2t_u$, $2e_g$, $2t_g$).

L'excitation de ce complexe entraîne l'apparition de différentes transitions de transferts de charge qui sont : du métal vers le ligand (MLCT), du ligand vers le métal (LMCT), entre ligands (LLCT), métal centré (MC) et ligand centré (LC). Dans notre exemple, il n'y a pas de transfert de charge intra-ligand (ILCT). Dans ce travail, nous nous intéressons en particulier à étudier les transitions de transfert de charge de types MC et MLCT. Il convient donc d'illustrer les types de transfert de charge que nous avons traité dans ce travail.



Transition MC



Transition MLCT

Figure IV .10. Différents types de transitions. MLCT : Transfert de charge du métal vers un ou plusieurs ligands (Ligand to Metal Charge Transfer). MC : Métal centré (Metal Centered)

Nous avons déterminé les propriétés optiques et topologiques des états excités, en se basant sur les résultats obtenus par la TD-DFT.

III.1. Caractérisation des états électroniques excités :

Pour les dispositifs optoélectroniques comme les cellules photoélectriques, l'analyse des états excités permet de contrôler le processus d'injection électronique dans la bande de conduction de l'oxyde métallique. Notons que pour les complexes du fer, les états responsables de l'injection électronique sont de type MLCT. Il est donc important de déterminer la topologie de différents états excités. On peut caractériser une transition électronique par son intensité, par la réorganisation de la densité électronique dans les différents fragments et par son énergie. Afin d'analyser la réorganisation électronique des différents états excités, nous avons calculé les orbitales naturelles de transition (NTO : Natural Transition Orbital). On distingue, dans ce formalisme, deux types d'orbitales naturelles de transition : (1) orbitale naturelle de transition occupée (Occupied Natural Transition Orbital) à partir de laquelle l'électron est excité. Il s'agit de l'orbitale représentant le « trou » ; (2) orbitale naturelle de transition virtuelle (Virtual Natural Transition Orbital) dans laquelle l'électron est excité. Il s'agit de l'orbitale représentant la « particule ». L'avantage des NTO par rapport aux orbitales canoniques est qu'un seul couple de NTO suffit généralement à décrire la transition électronique. La visualisation de la topologie des états excités nous permet de connaître la nature de la transition (MLCT, MC...).

Il faut bien comprendre que l'analyse d'un fichier de résultat d'un calcul TD-DFT n'est pas aussi trivial à analyser que ce qu'on a fait dans notre modèle orbitalaire rudimentaire. Par exemple, le 36^{ème} état électronique excité de la symétrie T_h correspond aux transitions orbitales suivantes :

29 -> 43	0.13888
29 -> 44	0.15452
30 -> 43	0.15452
30 -> 44	-0.13888
34 -> 41	0.37763
35 -> 40	0.37763
36 -> 42	0.37763

Sachant de la HOMO est l'OM n°36, on voit que l'analyse n'est pas triviale car on excite des niveaux inférieurs à la HOMO vers les OM $2e_g$ (N° 43 et 44) et de la HOMO ($1t_{2g}$) vers le niveau $2t_{2g}$ (N°40 à 42). L'utilisation des NTO permet de simplifier l'analyse en offrant une seule NTO occupée et une seule NTO virtuelle dont la visualisation permet d'attribuer un sens chimique à cet état excité.

Pour rappel, les NTO s'obtiennent en effectuant la décomposition en valeurs singulières de la matrice de transition. Les vecteurs de droite sont les NTO occupées, ceux de gauche les NTO virtuelles.

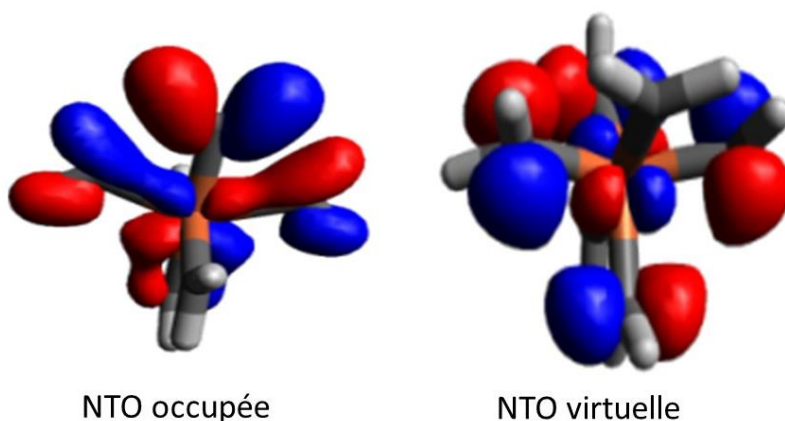


Figure IV.11. Couple d'orbitales naturelles de transition correspond au 36^{ème} état électronique.

On remarque que l'identification n'est pas forcément simple. Est-ce un état MC ou MLCT ? Pour ce genre de petite molécule ce n'est pas forcément facile.

Une autre approche consiste à quantifier le transfert de charge des transitions électroniques à

l'aide du descripteur φ_s [32]. La détermination de cet indice commence avec la différence entre les matrices densité de l'état excité et de l'état fondamental. La matrice différence est diagonalisée. La matrice des valeurs propres est décomposée en deux sous-matrices, l'une contenant les valeurs propres positives, l'autre les négatives. Ces deux sous-matrices sont « dédiagonalisées » pour donner les matrices densité d'attachement électronique et de détachement électronique respectivement. φ_s est le recouvrement normé des représentations dans l'espace cartésien des densités d'attachement et de détachement. Si la transition électronique est locale (type MC), φ_s doit être proche de 1, si la transition électronique correspond à un transfert électronique d'une région de la molécule vers une autre région lointaine (type MLCT), φ_s doit être proche de 0.

Pour la 36^{ème} transition discutée plus haut, on trouve $\varphi_s = 0,30$ ce qui tendrait à classer cet état dans les états de type MLCT.

D'une manière générale, on remarque que les premiers états électroniques excités sont de type MLCT. Ils correspondent à des énergies d'excitation de l'ordre de 2,5 eV. Les états MC se situent beaucoup plus haut vers 5,3 eV. Ceci peut paraître paradoxal que des états d→d (MC) soient plus hauts en énergie que les états MLCT alors que dans l'introduction nous disions justement l'inverse. Les complexes de Fer souffrent du fait que les états MC sont plus stables que les états MLCT ! Ceci est simplement dû au fait que nos calculs sont réalisés pour la géométrie d'équilibre de l'état fondamental (Franck-Condon). Si on laisse la molécule vibrer, comme par exemple une respiration moléculaire, quand les distances Fe-C s'allongent, l'énergie du niveau $2e_g$ diminue et avec elle celle de l'état 5MC . C'est comme cela que les états MLCT et MC se croisent. C'est aussi pour cela que l'on utilise des ligands multidendates qui, plus rigides, limitent les modifications géométriques. Nous supposons donc dans notre approche que plus l'état MC sera haut en énergie dans la géométrie Franck-Condon, plus il sera déstabilisé même dans sa géométrie d'équilibre. De même, plus un état MLCT sera stabilisé dans la géométrie Franck-Condon, plus il sera stabilisé dans sa géométrie d'équilibre.

III.2. Étude des transitions électronique en fonction du « bite angle » :

- *Symétrie D_3 . Mime de complexe construit avec 3 ligands bidendates.*

La figure IV-12 ci-dessous représente les énergies de transition en fonction de l'angle de morsure pour le complexe D_3 .

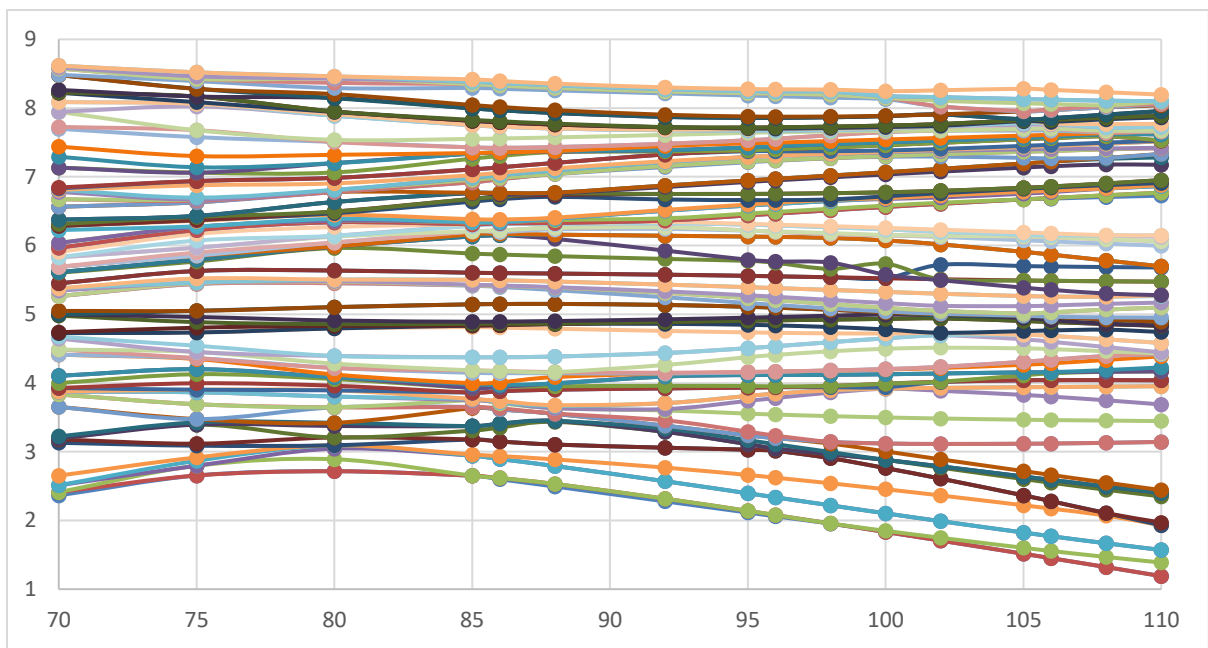


Figure IV.12. Energies de transition (en eV) en fonction de l'angle de morsure (°) des 96 premiers états excités calculés en TD-B3LYP/6-31+G**.

Il n'est pas aisé de tirer des conclusions de ce graphe. La figure IV-13 indique seulement le premier état MLCT (correspondant à la flèche rouge de la figure IV-8), le premier état du deuxième type d'états MLCT (flèche rose) et le premier état MC (flèche orange) pour lesquels l'identification est relativement simple tant du point de vue des NTO, que de φ_s que des OM impliquées.

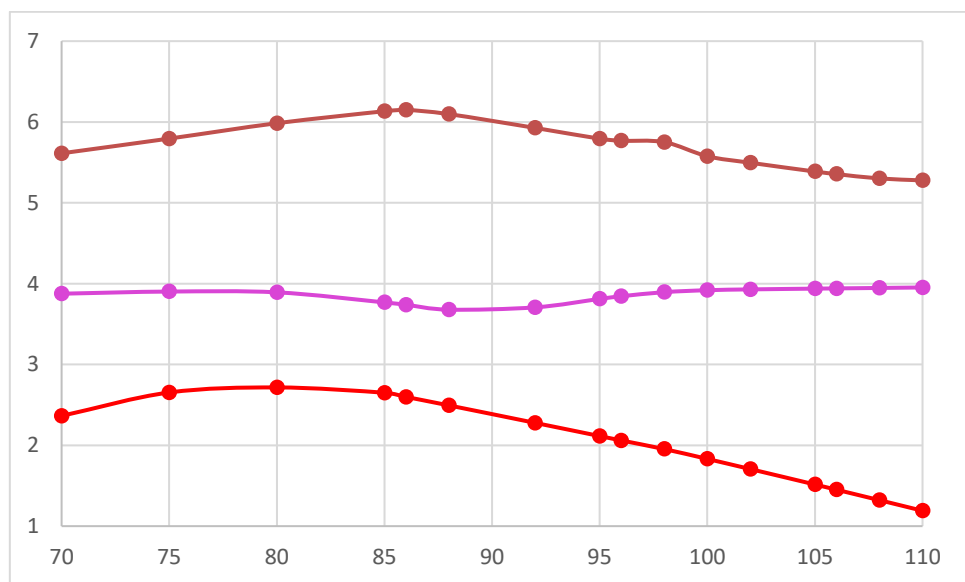


Figure IV.13. Variations des énergies de transitions (en eV) en fonction de l'angle de morsure pour le complexe de symétrie D_3 pour les états $MLCT_1$ (en rouge), $MLCT_2$ (en rose) et MC (en orange)

On voit qu'il est difficile de concilier les deux effets souhaités (MC le plus haut possible, MLCT le plus bas possible). Un angle de 85° permet d'avoir l'état MC le plus haut possible, alors qu'un angle de 110° permet de stabiliser l'état MLCT₁. L'état MLCT₂ quant à lui est minimal pour un angle proche de 90° . On remarque cependant que les variations énergétiques ne sont pas les mêmes pour ces 3 types états. Un moyen de satisfaire nos deux contraintes est de demander que l'écart énergétique entre les deux types d'états soit maximal. L'écart maximal pour les états MLCT₁ se situe vers les grands angles alors que celui pour les états MLCT₂ se situe vers 90° . D'après la règle de Kasha, il est plus important de se focaliser sur l'état le plus bas, donc MLCT₁. Ainsi, on propose que les complexes D₃, avec des ligands dont l'angle de morsure est supérieur à 90° auront de meilleurs rendements.

- **Symétrie D_{2d}. Mime de complexes contenant 2 ligands tridendates.**

En procédant de même pour le modèle D_{2d}, on voit que les états de type MC sont assez insensibles à la valeur de l'angle de morsure. Pour les états MLCT, une valeur de 95° assurerait une meilleure stabilité. Les différences d'énergie indiquent également que les valeurs de β autour de 100° permettraient d'avoir les meilleures propriétés pour utiliser les complexes de Fer dans les cellules photovoltaïques à colorant. Ainsi, on propose que les complexes D_{2d}, avec des ligands dont le « bite angle » est supérieur à 90° auront de meilleurs rendements.

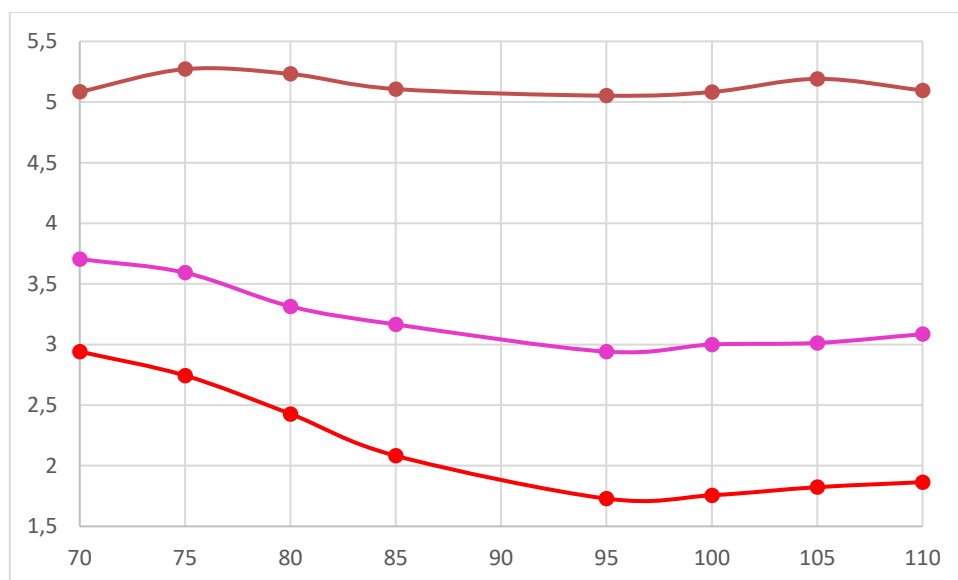


Figure IV.14. Variations des énergies de transitions (en eV) en fonction de l'angle de morsure pour le complexe de symétrie D_{2d} pour les états MLCT₁ (en rouge), MLCT₂ (en rose) et MC (en orange)

- **Retour au modèle orbitalaire :**

Est-ce que notre approche rudimentaire permettrait de prédire qualitativement l'évolution des états excités en fonction du « *bite angle* » sans avoir à réaliser les calculs TD-DFT ?

➤ **Complexe D_3 :**

Pour répondre à cette question, on suit l'évolution des énergies orbitales (des orbitales pertinentes) en fonction du « *bite angle* » (Voir la figure IV-15).

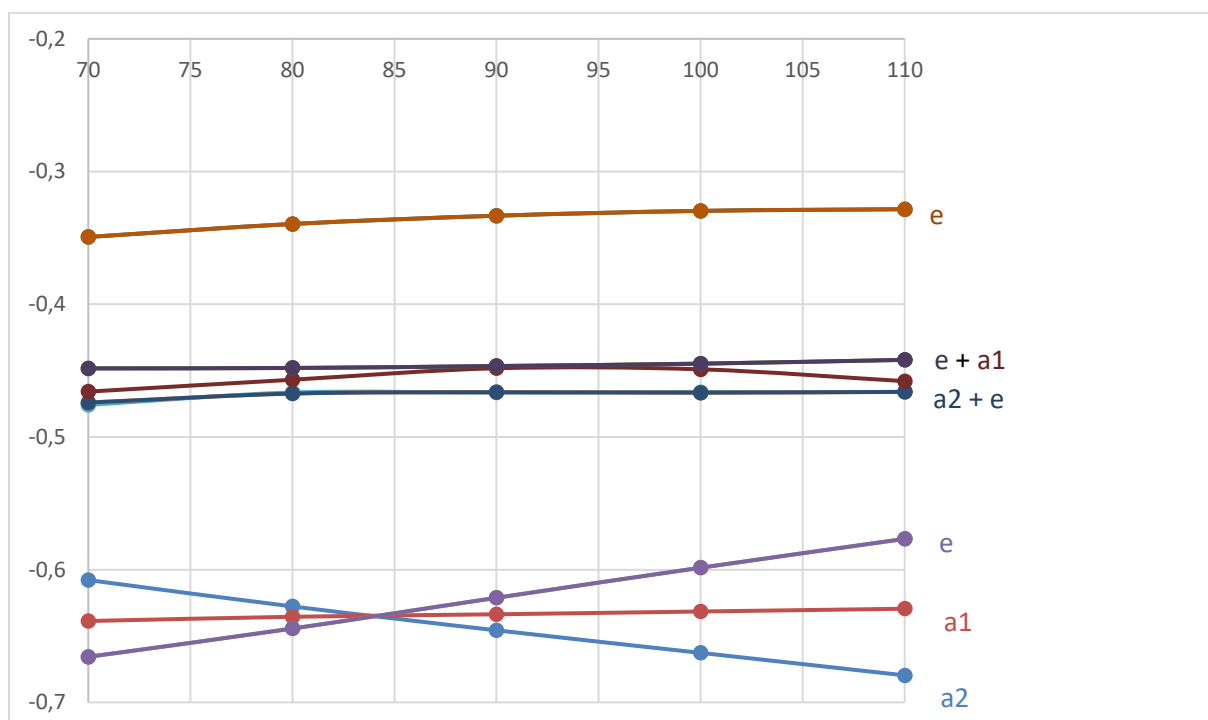
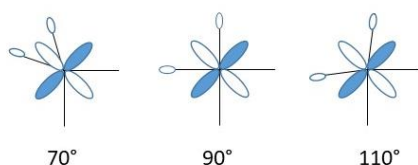


Figure IV.15. Variations d'énergie orbitale (en u.a.) en fonction de l'angle de morsure (en °) pour le complexe D_3 .

On remarque que les seules orbitales ayant une variation sensible d'énergie quand β varie sont les orbitales occupées. On voit également que la HOMO change de nature en fonction de β , ce qui aura forcément une influence sur la nature des états excités. L'OM a_2 occupée correspond à une combinaison en opposition de phase des orbitales hybrides n des atomes de carbones au sein d'une paire simulant un ligand bidentate. Cette interaction anti-liante $n-n$ inter-ligands augmente quand on rapproche les deux ligands, c'est-à-dire quand β diminue. Les deux orbitales e occupées sont principalement développées sur les orbitales atomiques d du métal mais contiennent également des contributions des orbitales n (et p naturellement) des ligands. Le recouvrement $n-d$ augmente quand β diminue comme on peut le comprendre sur le schéma ci-dessous.



Par contre, on comprend que pour stabiliser les états MLCT, il est souhaitable de travailler avec des complexes offrant un angle de morsure supérieur à 90° .

Les différences d'énergies orbitales pertinentes correspondant aux flèches rouges, roses et oranges des figures IV.8 et 9 sont tracées en fonction des énergies des transitions correspondantes calculées en TD-DFT (figure IV-16).

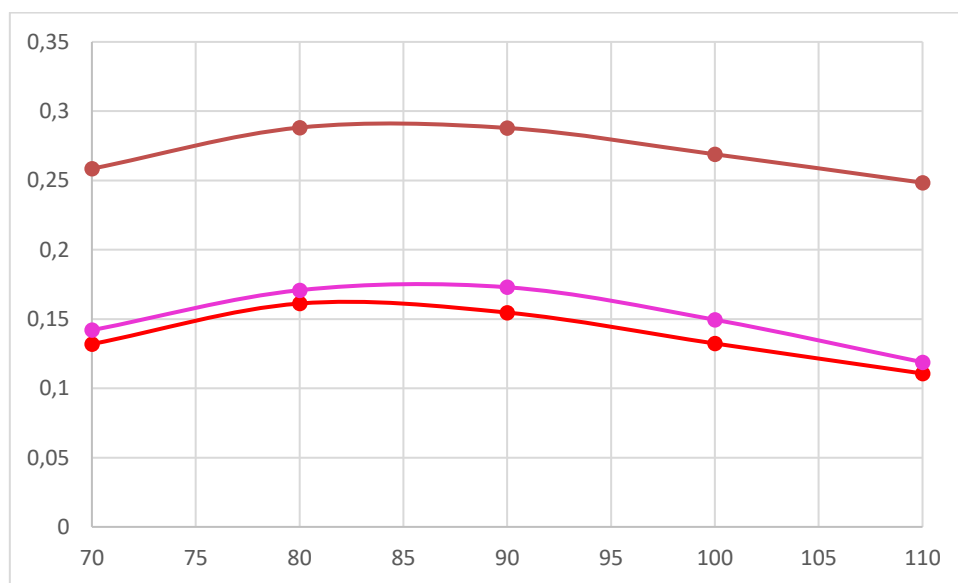


Figure IV.16. Différences d'énergies orbitales pour le complexe D_3 en fonction de l'angle de morsure.

On observe un accord raisonnable avec la figure IV-13. Cependant, comme les transitions que l'on modélise partent toutes des mêmes OM occupées et que seules les OM occupées varient en énergie, on ne peut pas conclure quant à une géométrie préférentielle pour améliorer les performances photoélectriques, puisque tous les états excités voient leur énergie varier de manière similaire.

➤ *Complexe D_{2d}* :

Au vu des variations énergétiques des OM du complexes D_{2d} représentées sur la figure IV-17 ci-dessous on remarque que toutes les OM varient cette fois-ci. On remarque aussi que les 3 dernières OM occupées ne change pas de nature en fonction du « *bite angle* ». Les OM vers lesquelles les excitations vont donner des états MLCT sont toutes très proches les unes des

autres en énergie.

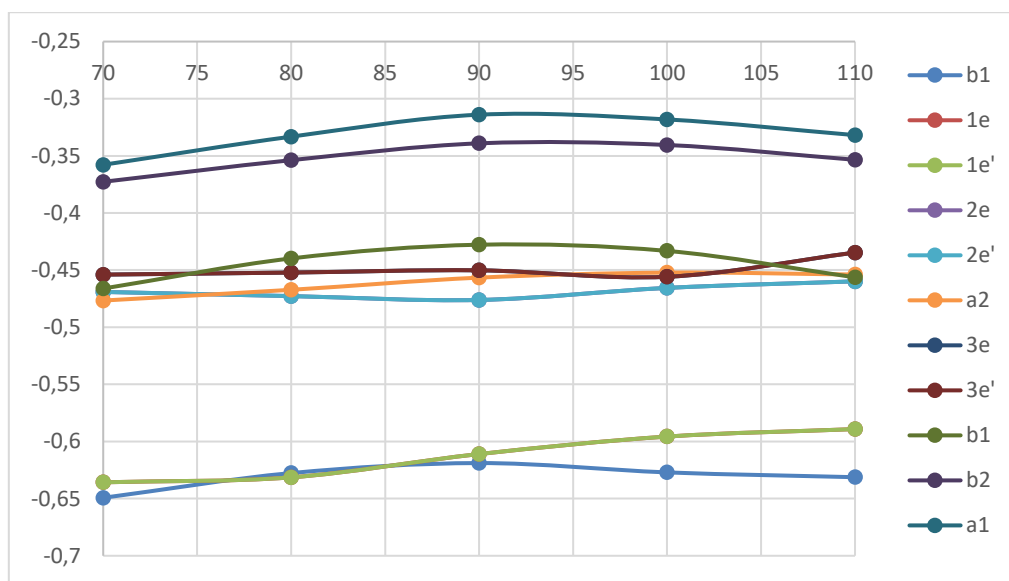


Figure IV.17. Énergie des orbitales moléculaires (en u.a.) pertinentes du complexe D_{2d} (modèle de tridentate) en fonction de β (en $^\circ$).

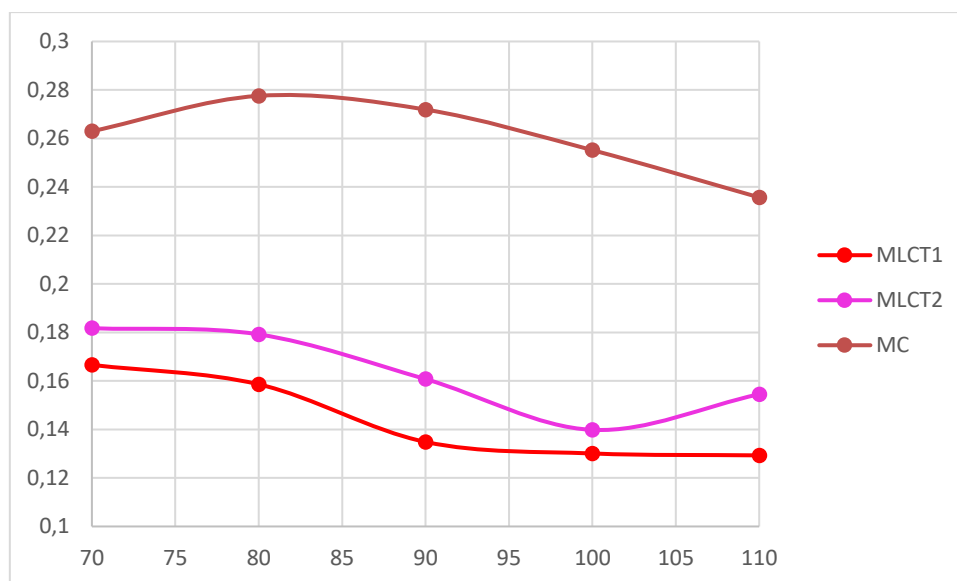


Figure IV.18. Différences d'énergies orbitales pour le complexe D_{2d} en fonction de l'angle de morsure.

Si on calcule les écarts énergétiques entre les différentes familles d'OM pour estimer les énergies de transition (flèches rouge, rose et orange de la figure IV-9), on voit (figure IV-18) remarque un léger accord qualitatif avec la figure IV-14 qui tendrait à nous faire conclure qu'un « *bite angle* » supérieur à 90° permettrait de stabiliser les états MLCT.

IV. Conclusion :

Au vu de ces résultats, nous concluons que des valeurs du « *bite angle* » légèrement supérieure à 90° permettraient d'avoir les écarts maximaux entre états MLCT et MC. Par conséquent ils permettraient d'améliorer l'efficacité de l'injection électronique des complexes à base du fer utilisés au sein des cellules photoélectriques. D'autre part, nous montrons qu'un raisonnement simple (simpliste) sur les orbitales moléculaires ne permet pas de conclure de manière satisfaisante et que les calculs numériques trouvent toute leur utilité pour comprendre et analyser les propriétés photoélectriques des complexes de Fer.

Références chapitre IV:

- [1] A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Accounts of Chemical Research*, vol. 33, pp. 269–277, May 2000.
- [2] S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Péchy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, and M. Grätzel, *Langmuir*, vol. 18, pp. 952–954, Feb. 2002.
- [3] M. Grätzel, *Inorganic Chemistry*, vol. 44, pp. 6841–6851, Oct. 2005.
- [4] P. G. Bomben, K. C. D. Robson, P. A. Sedach, and C. P. Berlinguette, *Inorganic Chemistry*, vol. 48, pp. 9631–9643, 2009.
- [5] A. Monari, X. Assfeld, M. Beley, and P. C. Gros, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, pp. 3596–3603, Apr. 2011.
- [6] J. Wang, F.-Q. Bai, B.-H. Xia, L. Feng, H.-X. Zhang, and Q.-J. Pan, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, pp. 2206–2213, Jan. 2011.
- [7] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, *Chemical Reviews*, vol. 110, pp. 6595–6663, Nov. 2010.
- [8] J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, *Nature*, vol. 499, pp. 316–319, 2013.
- [9] F. Lachaud, C. Jeandon, A. Monari, X. Assfeld, M. Beley, R. Ruppert, and P. C. Gros, *Dalton Transactions*, vol. 41, pp. 12865–12871, 2012
- [10] A. Mishra, M. K. R. Fischer, and P. Bäuerle, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 14, pp. 2474–2499, 2009.
- [11] J. N. Clifford, E. Martínez-Ferrero, A. Viterisi, and E. Palomares, *Chemical Society Reviews*, vol. 40, pp. 1635–1646, Feb. 2011
- [12] Y. Ooyama and Y. Harima, *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2009, pp. 2903–2934, 2009
- [13] W. Zhang, Z. Fang, M. Su, M. Saeys, and B. Liu, *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 30, no. 18, pp. 1533–1537, 2009.
- [14] K. D. Seo, H. M. Song, M. J. Lee, M. Pastore, C. Anselmi, F. De Angelis, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, and H. K. Kim, *Dyes and Pigments*, vol. 90, pp. 304–310, 2011.
- [15] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, and H. Arakawa, *Advanced Functional Materials*, vol. 15, no. 2, pp. 246–252, 2005.
- [16] S. Fantacci, F. De Angelis, A. Sgamellottia, A. RebeNazzareno, F.D. Angelis, A.

- Sgamellotti, et Re N. *Chemical Physics Letters*, vol 396(1-3), pp. 43–48, 2004.
- [17] T.J. Meyer *Pure and Applied Chemistry*, vol. 58, pp. 1193–1206, 1986
- [18] I. M. Dixon, F. Alary, M. Boggio-Pasqua, and J.-L. Heully, *Inorganic Chemistry*, vol. 52, pp. 13369–13374, 2013.
- [19] A. Hauser, *Top. Curr. Chem.*, vol. 153-198, pp. 234, 2004
- [20] A. Hauser, J. Jeftić, H. Romstedt, R. Hinek, and H. Spiering *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 190–192, pp. 471–491, 1999
- [21] J. E. Monat and J. K. McCusker, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 4092–4097, 2000
- [22] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, F. van Mourik, C. Bressler, and M. Chergui *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, pp. 8199–8206, 2007.
- [23] Y. Liu, T. Harlang, S. Canton, S. Chabera, K. Suarez Alcantara, A. Fleckhaus, E. Göransson, A. Corani, R. Lomoth, V. Sundström, K. Wärnmark, *Chem. Commun.*, 49, 6412–6414, 2013.
- [24] T. Duchanois, T. Etienne, M. Beley, X. Assfeld, E. A. Perpète, A. Monari, and P. C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 3747–3753, 2014.
- [25] T. Duchanois, T. Etienne, C. Cebrián, L. Liu, A. Monari, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke, P.C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 2469–2477, 2015.
- [26] T. Duchanois, L. Liu, M. Pastore, A. Monari, C. Cebrián, Y. Trolez, M. Darari, K. Magra, A. Francés-Monerris, E. Domenichini, M. Beley, X. Assfeld, S. Haacke and P. C. Gros, *Inorganics.*, vol. 6, pp. 63, 2018
- [27] C.-Y. Chen, S.-J. Wu, C.-G. Wu, J.-G. Chen, and K.-C. Ho *Angewandte, Chemie International Edition*, vol. 45, pp. 5822–5825, 2006.
- [28] M. Atsumi, L. González, et C. Daniel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 190(2-3), pp. 310–320, 2007.
- [29] L. Tan L., S. Zhang, X. Liu, Y. Chen, et X. Liu, *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 693(21-22), pp. 3387–3395, 2008.
- [30] Y. Sun, D.A. Lutterman, et C. Turro, *Inorganic Chemistry*, vol. 47(14), pp. 6427–6434, 2008
- [31] L. Tan, S. Zhang, H. ChaO, K. Zheng, F. Wang, Y. Xiao, et L. Ji, *Helvetica chimica acta*, vol. 90(9), pp. 1786–1801, 2007
- [32] T. Etienne, X. Assfeld, and A. Monari *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 10, pp. 3896–3905, 2014.
- [33] C. Cohen-Tannoudji, B. Di, F. Laloë, *Quantum Mechanics*, translated from the French by

S.R. Hemley, N. Ostrowsky, D. Ostrowsky, Wiley, New York, volume 1, 1973/1977.

Conclusion générale et perspectives

Tout au long de cette thèse, nous avons mené deux études différentes sur deux familles de colorants. La première pour évaluer les performances en tant que photosensibilisateurs au sein des cellules photoélectrochimiques, la deuxième purement théorique pour comprendre l'influence de facteurs géométriques sur les états électroniques excités. Nous avons utilisé dans ce manuscrit la méthode DFT et son extension TDDFT pour les colorants organiques. Le choix de ces derniers est basé sur leurs propriétés attractives, leur simplicité de synthèse, leur faible coût de production et leur accessibilité.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les propriétés optoélectroniques d'une série de sept porphyrines. Ces propriétés correspondent aux énergies verticales des bandes Q_x et Q_y , et d'excitation adiabatique E_{0-0} ainsi que les potentiels d'oxydation de l'état fondamental et de l'état excité, GSOP et ESOP respectivement. L'estimation de ces propriétés a été effectuée en utilisant diverses fonctionnelles de la DFT contenant différentes quantités d'échange de Hartree Fock et de corrélation. L'objectif de cette étude consiste à évaluer les performances de ces fonctionnelles de la DFT et son extension TDDFT pour la détermination des propriétés optiques et redox. La comparaison des données expérimentales avec les résultats obtenus théoriquement valide l'efficacité de la plupart des fonctionnelles. En accord avec des conclusions des travaux précédents, notre travail montre bien la fiabilité et la précision des fonctionnelles corrigées à longue portée dans l'estimation des propriétés optiques (énergie verticale des deux bandes Q_x et Q_y , et l'énergie adiabatique E_{0-0}), en particulier la fonctionnelle contenant les corrections de dispersion de Grimme ω B97X-D. Pour les propriétés redox GSOP et ESOP, la fonctionnelle méta GGA M06-2X fournit de bons résultats en accord avec les données expérimentales. Une importance majeure est accordée à l'effet de substituant en position méso. En effet, les substituants à cette position ont un effet négligeable sur les propriétés optiques contrairement aux propriétés redox.

Cette série de molécules organiques de type « push-pull » a servi de base pour choisir le niveau de calcul reproduisant au mieux les résultats expérimentaux des propriétés optoélectroniques de cette classe des colorants en examinant différentes fonctionnelles de la DFT. La méthodologie de calcul pourra donc être utilisée pour (1) prévoir les propriétés optoélectroniques d'autres composés organiques, et (2) concevoir de futurs matériaux pour

l'application aux cellules solaires à base de porphyrines.

Outre la description des propriétés optoélectroniques, ces méthodes de calculs optimales ont été utilisées pour modéliser le processus d'adsorption de la DMP sur la surface de l'oxyde métallique (TiO₂)₈₂ à l'aide du programme ADF. Nous avons étudié l'alignement des niveaux d'énergie à l'interface DMP/TiO₂ en fonction de différentes fonctionnelles. Cette modélisation nous a permis de démontrer que le niveau de calcul B3LYP/6-31+G** offre un bon compromis pour la description de l'alignement des niveaux d'énergie de l'interface porphyrine/TiO₂. Cette approche est efficace pour la prédiction de la bonne géométrie d'équilibre confirmant ainsi la bonne description du système. Par contre, nous avons mis en évidence que les fonctionnelles M06-2X, CAM-B3LYP et ω B97X-D ne sont pas capables de fournir une description adéquate des états excités du DMP@TiO₂, et de l'alignement des états excités de la DMP avec la bande de conduction de semi-conducteur. En plus, les valeurs de l'énergie de la LUMO et de ESOP montrent un alignement cohérent avec la bande de conduction qui permet une injection ultrarapide d'électrons. Ces résultats sont en bon accord avec les données expérimentales.

Une bonne partie de cette thèse a été consacrée à l'étude des complexes à base de fer II avec les symétries D_{2d} pour modéliser les ligands tridentates et D₃ pour les bidentates. L'objectif de cette partie est d'étudier l'effet du « *bite angle* » ou « angle de morsure » sur les états MLCT et MC qui, respectivement, sont responsables de l'injection électronique dans la bande de conduction semi-conductrice ou de la désactivation sans injection. Nous avons examiné l'effet du « *bite angle* » sur l'énergie du niveau orbitalaire 2e_g pour suivre les états MC. La topologie des états excités a été visualisée par la représentation des orbitales naturelles de transitions occupées et virtuelles oNTO et vNTO. En effet, la détermination de la localité de transfert de charge présente une étape essentielle dans le processus de cellules photovoltaïques. Les états à fort transfert de charge (MLCT) permettent l'injection dans le semi-conducteur alors que ceux à faible transfert de charge (MC) ne l'autorise pas. Nous avons quantifié le transfert de charge au sein des états excités à l'aide d'un descripteur de la chimie quantique, ϕ_s . Les résultats auxquels nous avons abouti montrent que d'un point de vue spectroscopique et topologique, les complexes étudiés avec des valeurs du « *bite angle* » légèrement supérieure à 90° permettraient d'avoir les écarts maximaux entre états MLCT et MC.

De plus, nous avons pu constater dans le quatrième chapitre que les complexes D_{2d}, avec des ligands dont le « *bite angle* » est supérieur à 90° auront de meilleurs rendements. Nous avons

prouvé également que les complexes D_3 , avec des ligands dont le « *bite angle* » est supérieur à 90° , seraient des bons candidats pour la stabilisation des états MLCT. Ces résultats permettent de confirmer qu'il est préférable d'utiliser des ligands, bidentates ou tridentates, qui donne une valeur de l'angle de morsure β supérieur à 90° .

L'avenir de ces travaux consiste essentiellement à étudier expérimentalement l'effet du « *bite angle* » en utilisant des ligands liés afin de prendre en compte l'effet de la délocalisation électronique. En se basant sur la méthodologie de calcul utilisée dans la première partie de cette thèse pour les porphyrines, nous allons donc déterminer les propriétés optoélectroniques d'autres colorants à base du fer, afin de concevoir de futurs matériaux pour l'application aux cellules solaires à base de complexes du fer.

Annexe B

Publications, communications et autres activités

A.1 Publications :

- S. Daoudi, A. Semmeq, M. Badawi, X. Assfeld, Y. Arfaoui, M. Pastore. (2019), Electronic Structure and Optical Properties of Isolated and TiO₂-Grafted Free Base Porphyrins for Water Oxidation: A Challenging Test Case for DFT and TD-DFT J. Comput. Chem. 2019, 9999, 1–9. DOI: 10.1002/jcc.26027
- S. Daoudi, M. Chebbi, N. Hamdi N, Y. Arfaoui (2017) Density Functional Theory Mechanistic Study of the Regioselectivity of 1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction Between Acyclic Nitrones and Norsarkomycin and its Analogues. MOJ Drug Des Develop Ther 1(3): 00013. DOI:10.15406/mojddt.2017.01.00013.
- S. Daoudi, A. Monari, M. Pastore, Y. Arfaoui, X. Assfeld, -Theoretical study of iron complexes used in dye-sensitized photoelectrochemical solar cells ,enc ours de prépartion

A.2 Communications :

A.2.1 Posters :

- S. Daoudi, X. ASSFELD, M. Pastore, Y. Arfaoui, “Modeling optoelectronic properties of metal free porphyrins used in dye sensitized photoelectrosynthetic cells”, 8th European Chemistry Congress held during June 21-23, 2018 in Paris, France (Prize of the best poster in the conference).
- S. Daoudi, X. ASSFELD, M. Pastore, Y. Arfaoui, “Modeling optical and redox properties of metal free porphyrins for water oxidation”, Journée de rentrée école doctorale SESAMES-2017(24 November 2017) CAMPUS BRIDOUX, Metz,
- S. Daoudi, A. Semmeq, M. Badawi a , X. Assfeld , Y. Arfaoui , M. Pastore, “Electronic structure and optical properties of isolated and TiO₂ -grafted free base porphyrins for water oxidation”C2MP HC Séminaire scientifique 2019 de l'école doctorale C2MP (06 June 2019) Amphi UFR Mim Mathématiques, Informatique,

A.2.2 Présentations orales :

- S.Daoudi, X. Assfeld, M. Pastore, Y. Arfaoui, Computational modelling of solar devices, “Journée de printemps de l’Ecole Doctorale SESAMES“ Vandoeuvre Lès Nancy Faculty of Sciences and technologies, 20 June 2018
- S.Daoudi, Y. Arfaoui, Theoretical mechanistic elucidation on the reaction of acyclic nitrones with sarkomycin and its analogues, “7ème journée de Chimie organique JCO”, Bel azur Hammamet Tunisia, from 7 to 10 September 2017

A.2.3 Autres:

- ✓ Contribution to the 1st Meeting of the GDR 2035 Solvate held in Nancy from the 16th to the 17th of May 2018.
- ✓ Contribution to the 1st Joint Workshop of the M2H and R12 Axes of the Jean Barriol Institute, held in Nancy on the 14th of June 2018.