



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN PHYSIQUE**

Spécialité : Physique Energétique et Energie Renouvelable

Par :

**Melle  
BENABDELKADER CHAHRA**

Sur le thème

---

## **La détermination des propriétés physico-chimiques, la polarisabilité, et l'analyse HOMO–LUMO de la Triphénylamine utilisés dans les cellules solaires**

---

Soutenu publiquement le 13. Juillet 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme SI ABDELKADER Hayet	MCA	C.U. Maghnia - Tlemcen	Président(e)
Mme BOUTASTA Amel	MCB	Université de Tlemcen	Encadrant(e)
Mme Sari-Ali Inchirah	MCB	Université de Tlemcen	Examineur (trice)

---

## Dédicaces

---

### *A ma très chère mère*

*Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.*

### *A mon très cher père*

*Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.  
Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.*

### *A mes très chers frères*

*À tous mes collègues de promotion. Physiques énergétique 2021.*

*THAÏRÀ*

---

## Remerciements

---

Je remercie tout d'abord ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné durant toutes ces années le courage, la confiance, la volonté et la foi en moi-même, qui m'ont permis de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été réalisé à l'Université d'Abou Bekr-Belkaïd de Tlemcen, faculté des sciences, département de physique, au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables « URMER ».

Je ne saurais réellement, trouver les expressions éloquentes que mérite mon encadreur madame BOUTASTA AMEL, enseignante à l'université Abou Bekr-Belkaïd de Tlemcen, Faculté de Sciences, pour sa grande patience, ses conseils et sa disponibilité. J'ai beaucoup appris à ses côtés, tant sur le plan scientifique qu'humain. Je tiens donc à la remercier pour la confiance qu'elle m'a accordée en me proposant ce travail, pour avoir contribué activement à sa réalisation. J'ai eu le privilège de profiter de vos vastes connaissances, ainsi que votre profond savoir-faire, J'ai pu aussi apprécier vos qualités humaines et professionnelles qui ont suscité mon admiration.

J'adresse aussi mes remerciements aux différents membres de jury qui me font l'honneur d'évaluer, d'examiner et d'enrichir ce modeste travail.

Je remercie cordialement madame SI ABDELKADER Hayet enseignante au Centre Universitaire de Maghnia, d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie également, madame SARI ALI ILNCHIRAH enseignante à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de participer en tant que membre examinateur.

*Merci*

## Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>12</b>
<b>CHAPITRE I .....</b>	<b>3</b>
I.1 INTRODUCTION .....	- 4 -
I.2 PRODUCTION DE L'ENERGIE ELECTRIQUE .....	- 4 -
I.2.1 <i>Les centrales thermiques</i> :.....	- 5 -
I.2.4 <i>Les centrales éoliennes</i> :.....	- 7 -
I.3 ENERGIE SOLAIRE.....	- 8 -
I.5 CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE .....	- 9 -
I.5.1 <i>Définition d'une cellule photovoltaïque</i> .....	- 9 -
I.6 CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE.....	- 11 -
I.6.1 <i>Courant de court-circuit <b>I<sub>cc</sub></b></i> :.....	- 12 -
I.6.2 <i>Tension à circuit-ouvert <b>V<sub>co</sub></b></i> :.....	- 12 -
I.6.3 <i>Puissance maximale <b>P<sub>m</sub></b></i> :.....	- 13 -
I.6.4 <i>Facteur de forme FF</i> :.....	- 13 -
I.6.5 <i>Le rendement <math>\eta</math></i> :.....	- 13 -
I.7 DIFFERENTS TYPES DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES .....	- 14 -
I.7.1 <i>La filière à base de silicium cristallin</i> .....	- 14 -
I.7.2 <i>Cellule à base de Couches minces</i> :.....	- 15 -
I.7.3 <i>Cellule Tandem</i> :.....	- 16 -
I.7.5 <i>Les cellules photovoltaïques organiques</i> :.....	- 17 -
I.7.6 <i>Les matériaux photovoltaïques à base de colorants</i> :.....	- 18 -
I.8 AVANTAGES ET INCONVENIENT.....	- 19 -
I.9 CONCLUSION .....	- 19 -
<b>CHAPITRE II.....</b>	<b>- 20 -</b>
II.1 INTRODUCTION .....	- 21 -
II.2 DEFINITION .....	- 21 -
II.3 DESCRIPTION DES DIFFERENTS CONSTITUANTS.....	- 21 -
II.3.2 <i>L'oxyde métallique semi-conducteur</i> .....	- 23 -
II.3.3 <i>Le Colorant (ou Chromophore)</i> .....	- 24 -
II.3.4 <i>L'électrolyte</i> .....	- 25 -
II.3.5 <i>La contre électrode</i> .....	- 26 -
II.4 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT .....	- 27 -
II.5 DIFFERENTE STRUCTURE DE LA CELLULE SOLAIRE GRÄTZEL .....	- 28 -
II.5.1 <i>Dioxyde de titane <b>TiO<sub>2</sub></b></i> .....	- 28 -

II.5.2 Cas du dioxyde d'étain <b>SnO<sub>2</sub></b> .....	- 29 -
II.5.3 L'oxyde de zinc ZnO.....	- 29 -
II.6 ETUDE THEORIQUE DE LA CELLULE SOLAIRE SENSIBILISEE PAR COLORANT .....	- 30 -
II.6.1 Absorption de la lumière .....	- 30 -
II.6.2 Séparation de charges.....	- 32 -
II.6.3 Transport de charges.....	- 33 -
II.7 OPTIMISATION DES CELLULES A COLORANT .....	- 34 -
II.7.1 Limite des dispositifs actuels .....	- 34 -
II.7.2 Améliorations possibles .....	- 35 -
II.8 APPLICATIONS.....	- 36 -
II.8.1 Technologie nomade ou design .....	- 37 -
II.8.2 Intégration aux bâtiments.....	- 38 -
II.9.1 Avantages.....	- 39 -
II.9.2 Inconvénients.....	- 39 -
II.10 CONCLUSION.....	- 40 -
<b>CHAPITRE III .....</b>	<b>41</b>
III.1 INTRODUCTION.....	42
III.2 METHODES QUANTIQUES .....	42
III.3 L'APPROXIMATION BORN-OPPENHEIMER .....	44
III.4 L'APPROXIMATION HARTREE-FOCK .....	44
III.5 DYNAMIQUE MOLECULAIRE.....	45
Principes de la dynamique moléculaire .....	45
III.6 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) .....	46
III.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	47
III.6.2 Les équations de Kohn et Sham .....	48
III.7 FORMES APPROXIMATIVES UTILISES EN DFT .....	48
III.7.1 L'approximation locale LDA.....	48
III.7.2 L'approximation des gradients généralisés GGA .....	50
III.7.3 Fonctionnelle hybride B3LYP .....	51
III.8 LOGICIEL UTILISES.....	51
Gaussian 09 .....	51
GaussView.....	52
<b>CHAPITRE VI.....</b>	<b>ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.</b>
VI.1 INTRODUCTION.....	- 54 -
VI.2 OPTIMISATION DE LA GEOMETRIE.....	- 54 -
VI.3 ORBITALES MOLECULAIRE HOMO/LUMO .....	- 54 -
VI.3 METHODES DE CALCUL UTILISEES .....	- 56 -
VI.4 RESULTATS ET DISCUSSION.....	- 56 -
VI.4.1 Géométrie moléculaire.....	- 56 -
VI.4.2 Analyse des charges de Mulliken.....	60

<i>VI.4.3 Potentiel électrostatique moléculaire</i> .....	61
<i>VI.4.4 Effets optiques non linéaires</i> .....	62
<i>VI.4.5 Analyse HOMO-LUMO</i> .....	64
<i>VI.4.6 Analyses de la population naturelle</i> .....	67
<i>VI.4.7 Analyses NBO</i> .....	68
CONCLUSION .....	70
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>72</b>

## Liste des tableaux

Tableau VI 1 Paramètres de liaison de Triphénylamine.....	57
Tableau VI.2 Paramètres de l'angles de valence de Triphénylamine.....	58
Tableau VI.3 Les valeurs d'énergie par différentes méthodes avec différentes bases. ....	60
Tableau VI.4 Charges atomiques Mulliken de triphénylamine par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d, p).....	60
Tableau VI.5 Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité du triphénylamine par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d, p). ....	63
Tableau VI.6 Valeurs énergétiques calculées du triphénylamine dans son état fondamental par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d, p). ....	65
Tableau VI. 7 Accumulation de charges naturelles, population d'électrons dans le noyau, cantonnière, orbitale Rydberg de la triphénylamine par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d, p). ....	67
Tableau VI.8 Énergie de perturbation de second ordre ( $E(2)$ , kcal/mol) entre les orbitales donneur et accepteur de la triphénylamine calculée au niveau B3LYP/6-31G (d, p) de la théorie DFT. ....	69
Tableau VI.9 occupations et des énergies des orbitales moléculaires de liaison de triphénylamine calculée au niveau B3LYP/6-31G (d, p) de la théorie DFT .....	70

## Liste des Figures

Figure I-1 Photo d'une centrale thermique [6] .....	5 -
Figure.I-2 Photo d'une centrale nucléaire [7].....	6 -
Figure.I -3 Photo d'une centrale hydroélectrique [8].....	6 -
Figure I-4 Photo d'une centrale éolienne [9] .....	7 -
Figure.I-5 Photo d'une centrale solaire [10].....	7 -
Figure I-6 Rayonnement solaire [11].....	8 -
Figure I-7 Structure d'une cellule solaire [14].....	9 -
Figure I-8 Structure (à gauche) et diagramme de bande (à droite) d'une cellule photovoltaïque [15]....	10 -
Figure I-9 Caractéristiques $I=f(V)$ sous obscurité et sous éclaircissement d'une cellule photovoltaïque [16].....	12 -
Figure I-10 Cellule en silicium monocristallin [21].....	14 -
Figure I-11 Cellule en silicium poly cristalline [22].....	14 -
Figure.I-12 Cellule en silicium amorphe [23].....	15 -
Figure I-13 Cellule tandem [25].....	16 -
Figure I-14 La cellule multi jonction [21].....	17 -
Figure I-15 Cellule solaire organique [1].....	17 -
Figure I-16 Schéma d'une cellule sensibilisée par des colorants [26].....	18 -
Figure II-1 Composition d'une cellule solaire Grätzel [4]. .....	22 -
Figure II-2 Chromophores de référence dans le domaine des DSCs [4].....	25 -
Figure II-3 Couple de chromophores ayant permis d'atteindre le rendement record de 12,3 % [4].....	25 -
Figure II-4 schéma de fonctionnement d'une cellule Grätzel [29].....	27 -
Figure II-5 Diagramme schématique des différents processus de transfert de charge dans une cellule de DSSC [12].....	30 -
Figure II-6 Structure de quelques sensibilisant (de gauche à droite) : ruthénium $[RuL]_3$ , $[RuL]_2$ ( $[NCS]_2$ (colorant N3), $[RuL]_3$ (la teinture noire) [12] . .....	31 -
Figure II-7 Transfert de charge entre la teinture et le réseau $TiO_2$ : 1. MLCT <sup>1</sup> excitation, 2. Injection électronique 3. Recombinaison des charges [12]. .....	31 -
Figure II-8 Lanternes photovoltaïques par Sony – Radio Helio design par Léa Longis – Table solaire par Marjan van Aubel (Solaronix)[3] . .....	37 -
Figure II-9 Clavier photovoltaïque G24 Power-Logitech – Sac à dos solaire G24 Power [3]. .....	37 -



---

Figure II-10 Fenêtre solaire par Marjan van Aubel – Façade du « SwissTech Convention Center » à l'EPFL en Suisse par Solaronix – « House of future » du parc olympique de Sydney en Australie – La « SFL Science Tower » à Graz en Autriche [3].	- 38 -
Figure VI-1 Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières [3].	- 55 -
Figure VI-2 Conformation 3D de Triphénylamine après optimisation (B3LYP (6-31G (d, p)) (GaussView 3.09)).	- 56 -
Figure VI-3 Carte de potentiel électrostatique moléculaire de triphénylamine.	62
Figure VI-4 Présentation schématique des orbitales moléculaires frontières de triphénylamine.	66

## Liste des abréviations

AE : Affinité électronique.  
B3LYP → Becke.three-parameter, Lee-yang-Parr.  
BC : Bande de conduction.  
BV : Bande de valence.  
CdTe → Tellerure de cadmium.  
CIGS → cuivre-indium / gallium-sélénium.  
CIS → cuivre Indium sélénium.  
CSSC → cellules solaires sensibilisée par colorant.  
CE : Contre-électrode.  
DSSC → Dye-sensitized solar cell.  
DFT → Density Functional theory.  
ENH : Electrode à hydrogène normale.  
FTO → Fluorine tin oxide.  
GGA → General Gradient Approximation.  
GEA → Approximation d'expansion de gradient.  
HF → Hartree-Fock.  
IR → infrarouge.  
ITO : Oxyde d'étain dopé Indium.  
 $I^- / I_3^-$  → Couple redox iode/iodure.  
 $J_{cc}$  → Densité de courant de court-circuit.  
LDA → Local Density Approximation.  
LYP : Lee, yang et Parr.  
LV : L'ultra-violet.  
LUMO → Lowest Unoccupied Molecular orbital.  
HOMO → Highest Occupied Molecular orbital.  
MEP : Potentiel électrostatique moléculaire.  
NBO → Natural Bond orbital.  
NLO : Propriétés optique non-linéaire.  
OM → orbital moléculaire.  
PI : Potentiel d'ionisation.  
PW91 : Perdew et Wang.  
 $SnO_2$  : Dioxyde d'étain.  
TCO → Transparent conductive oxide.

$TiO_2$  : Dioxyde de titane.

$TiCl_4$  : Tétrachlorure de Titane.

TLCT : Transfert de charge métal-ligand.

UV → Ultra violée.

$\Psi_{el}$  → La fonction d'onde électronique.

$WO_3$  : Trioxyde de tungstène

## Liste des symboles :

$I_{cc}$ → Courant de court-circuit	(A)
$V_{co}$ → Tension à circuit ouvert	(V)
$K$ → constante de Boltzmann = $1.38 * 10^{-23}$	(J/K)
$q$ → charge de l'électron = $1.602 * 10^{-19}$	(C)
$I_s$ → Courant de saturation	(A)
$P_m$ → Puissance maximale	(W)
$I_m$ → Courant maximal	(A)
$V_m$ → Tension maximale	(V)
$F_F$ → Facteur de forme	(%)
$P_{in}$ → Puissance incidente	(W)
$\eta$ → Rendement de la cellule	(%)
$e$ → épaisseur de la couche conductrice	(cm)
$\epsilon$ → constante diélectrique	
$\rho$ → résistivité électrique	(S.m <sup>-1</sup> )
$I_{ph}$ → Photo-courant	(A)
$T$ → température de la cellule	(K)
$V(r)$ → Potentiel externe	(V)
$\rho(r)$ → densité électronique.	
$\rho_0$ → Densité de l'état fondamental.	
$V_H(\rho)$ → Potentiel de Hartree.	(V)
$V_{ee}(\rho)$ → Potentiel d'interaction électronique.	(V)
$\epsilon_{xc}(\rho)$ → La densité d'énergie d'échange-corrélation.	
$\epsilon_x$ → Energie d'échange.	
$E$ → l'éclairement incident	( w . m <sup>-2</sup> )
$E_i(x)$ : Champ électrique.	
$\alpha$ : Polarisabilité linéaire.	(esu)
$\mu_0$ : Moment dipolaire.	(Deby)
$\beta_{tot}$ : L'hyperpolarisabilité moyenne du premier ordre.	(esu)
$\gamma_{tot}$ : D'hyperpolarisabilité du second ordre.	

# **INTRODUCTION GENERALE**

Aujourd'hui, le développement rapide de l'industrie nous rend plus dépendants de l'énergie. Les ressources énergétiques traditionnelles telles que le charbon et le pétrole sont limitées, ce qui constitue une grave menace pour la biologie et l'environnement. L'une des voies les plus prometteuses pour résoudre ces problèmes est l'énergie solaire, qui est différente des autres sources d'énergie, abondante et propre, en revanche, elle fournit chaque année plus d'énergie à la terre que la planète n'en consomme. L'électricité est une forme non polluante et silencieuse de conversion de l'énergie solaire, elle se fait grâce à un dispositif de conversion appelé « cellule solaire » basé sur un effet dit « effet photovoltaïque » [1].

Le photovoltaïque est le processus de conversion de la lumière solaire en énergie électrique [2]. Ce procédé de conversion est très fiable, simple, économique et respectueux de l'environnement [1]. Les cellules solaires font actuellement l'objet de nombreuses études, visant à obtenir le meilleur rapport entre efficacité énergétique et prix de revient [1].

Par conséquent, différents types de cellules solaires ont été développés, en particulier dans les cellules solaires à colorant de troisième génération et les cellules solaires organiques. Les cellules solaires photovoltaïques à colorant sont composées d'une association mixte de matériaux chromophores organiques sensibles aux matériaux inorganiques (tels que les oxydes métalliques semi-conducteurs) [3]. Ce type de cellule photovoltaïque a montré un rendement de conversion énergétique allant jusqu'à 12%, ce qui en fait une excellente alternative aux cellules solaires à base de silicium vendues au public [4].

Dans le présent travail, nous étudions la détermination des propriétés physico-chimique, la polarisabilité, et l'analyse HOMO-LUMO de la triphénylamine utilisée dans ces cellules solaires à colorant. Pour cela on utilise le logiciel Gaussien.

Ainsi notre travail de mémoire est scindé en quatre chapitres :

Le premier chapitre a été consacré aux généralités sur photovoltaïque, dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord, production de l'énergie électrique, nous avons mentionné les cinq principaux types de centrales électriques, Energie solaire, Energie

photovoltaïque. Ensuite, la définition d'une cellule photovoltaïque et son principe de fonctionnement, les caractéristiques électriques de la cellule, On terminera ce chapitre en citant les différents types des cellules photovoltaïques, les avantages et les inconvénients. Dans le deuxième chapitre, nous parlerons de la cellule solaire à colorant, qui fait l'objet de notre l'étude, et la définition de la cellule à colorant, description des différents constituants, principe de fonctionnement, différente structure de la cellule solaire *Grätzel*. Ensuite, étude théorique de la cellule solaire sensibilisée par colorant, optimisation. Enfin, les applications, les avantages et les inconvénients des cellules solaires à colorant.

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation moléculaire, nous parlerons sur les différentes méthodes de la modélisation, parmi eux, les méthodes quantiques, l'Approximation Born-Oppenheimer, l'Approximation Hartree-Fock, la dynamique moléculaire. Ensuite, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Enfin, les formes approximatives utilisés en DFT.

Le quatrième chapitre sera consacré à étude des propriétés structurales et électroniques de la molécule (triphénylamine). Une étude a été réalisée à l'aide du programme Gaussien 09, nous avons effectué des calculs d'optimisation géométrique pour la triphénylamine. Nous nous sommes basés sur la méthode de Hartree-Fock, et la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais : DFT pour *Density Functional Theory*) avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant les bases suivantes : 6-31G(d, p) ,6-31G(d). Nous discutons également de l'étude de l'effet optique non linéaire, ainsi que de l'analyse HOMO-LUMO et d'une bonne analyse orbitale naturelle (NBO).

# **CHAPITRE I**

## **Généralité sur photovoltaïque**



## I.1 Introduction

A notre époque, les énergies renouvelables sont devenues une part importante pour la survie humaine en raison de leur présence et de leurs ressources permanentes. L'énergie solaire est l'un des types d'énergies renouvelables les plus courants à explorer dans ses différents types, photovoltaïques et thermiques.

Dans le monde, l'énergie électrique est principalement produite à partir de combustibles fossiles et de combustibles nucléaires. L'utilisation régulière de combustibles fossiles tels que le pétrole ou le gaz naturel réduit les coûts de production et conduit en même temps à l'émission d'énormes quantités de gaz polluants et de gaz à effet de serre. L'énergie photovoltaïque fait partie des énergies renouvelables modernes, car non polluante et fiable, elle est qualifiée d'énergie récupérée et convertie directement en électricité grâce à la lumière du soleil et celle des panneaux photovoltaïques.

C'est ce que nous présenterons dans ce chapitre à partir des concepts dont les connaissances sont importantes pour comprendre l'exploitation de l'énergie photovoltaïque.

## I.2 Production de l'énergie électrique

Une centrale électrique (production d'énergie) est un site industriel utilisé pour produire de l'électricité. Les centrales électriques convertissent différentes sources d'énergie naturelles en énergie électrique afin de fournir de l'électricité aux consommateurs, aux particuliers ou aux industries relativement éloignés. Le réseau permet de transporter et de distribuer l'électricité aux consommateurs [5].

Il existe cinq principaux types de centrales électriques [5] :

- ✓ Les centrales à combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) sont appelées centrales thermiques conventionnelles.

- ✓ Les centrales nucléaires sont également des centrales qui peuvent être identifiées comme des centrales thermiques.
- ✓ Centrale hydroélectrique.
- ✓ Centrale solaire ou photovoltaïque.
- ✓ Centrale éolienne.

### I.2.1 Les centrales thermiques :

Les centrales thermiques produisent de l'électricité en brûlant la chaleur dégagée par le charbon, le mazout ou le gaz naturel [5].

On le trouve généralement près des rivières ou des lacs, car une grande quantité d'eau est nécessaire pour refroidir et condenser la vapeur de la turbine. La combustion dégage beaucoup de chaleur, qui est utilisée pour chauffer l'eau de la chaudière (ou du générateur de vapeur). De la vapeur sous pression peut alors être utilisée. La vapeur sous pression fait tourner la turbine à grande vitesse, la turbine elle-même entraîne l'alternateur et l'alternateur génère une tension alternative sinusoïdale. A la sortie de la turbine, la vapeur est refroidie en eau puis renvoyée vers la chaudière (Figure I.1) [5].



*Figure I-1 Photo d'une centrale thermique [6]*

Ces centrales utilisent également des cycles de conversion thermodynamique, mais leurs « chaudières » sont des réacteurs nucléaires. L'énergie nucléaire issue de la réaction de fission de l'uranium et du plutonium est la source de chaleur utilisée. Ils produisent environ 15% de l'électricité mondiale. Les centrales nucléaires produisent des déchets radioactifs et il existe un risque d'accident. Les centrales nucléaires sont les mêmes que les centrales thermiques, sauf que les chaudières à combustible fossile sont remplacées par des réacteurs contenant du combustible nucléaire à fission [5].



*Figure.I-2 Photo d'une centrale nucléaire [7]*

Les centrales hydroélectriques convertissent l'énergie de l'eau en mouvement en énergie électrique. L'énergie de l'eau qui tombe est d'abord convertie en énergie mécanique dans une turbine hydraulique. La turbine entraîne un alternateur dans lequel l'énergie mécanique est convertie en énergie électrique [5].



*Figure. I -3 Photo d'une centrale hydroélectrique [8].*

### I.2.4 Les centrales éoliennes :

Les éoliennes produisent de l'énergie éolienne sous forme d'électricité. Idéalement, une éolienne constituée d'un mât est montée sur un générateur entraîné par une hélice, idéalement situé sur des plans d'eau ou des collines venteuses [5].



*Figure I-4 Photo d'une centrale éolienne [9]*

Cette méthode alternative d'utilisation de l'énergie solaire pour produire de l'électricité consiste à utiliser la lumière du soleil, qui directement convertie en courant électrique par une batterie en silicium ou d'autres matériaux avec des caractéristiques de conversion photoélectrique. Chaque cellule fournit une basse tension et les cellules sont assemblées en panneaux [5].



*Figure.I-5 Photo d'une centrale solaire [10].*

### I.3 Energie solaire

Le soleil est la principale source d'énergie disponible sur terre, y compris la chaleur directe, l'énergie hydroélectrique et même l'énergie des hydrocarbures. Car ce dernier est le résultat de la photosynthèse [11].

Le rayonnement solaire est une énergie sous forme d'ondes électromagnétiques, et son spectre est compris entre (0.25  $\mu\text{m}$  et 4  $\mu\text{m}$ ), et l'intervalle est 1% au-dessus et 1% en dessous de cet intervalle [11].

Le rayonnement solaire comprend la lumière visible (LV : 0.4  $\mu\text{m}$   $\rightarrow$  0.8  $\mu\text{m}$ ) et la lumière invisible [(UV : 0.25  $\mu\text{m}$   $\rightarrow$  0.4  $\mu\text{m}$ ) et (IR : 0.8  $\mu\text{m}$   $\rightarrow$  4  $\mu\text{m}$ ) [11].

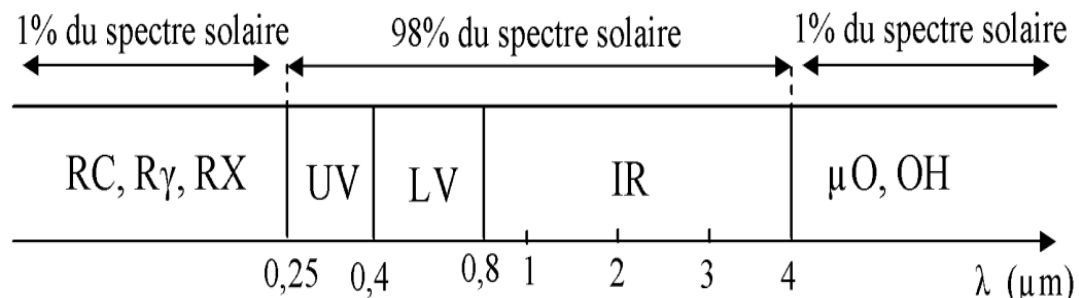


Figure I-6 Rayonnement solaire [11].

L'énergie photovoltaïque est le processus de conversion du rayonnement solaire en énergie électrique. Photovoltaïque est un mot grec qui combine des photos de lumière et de volts. La lumière et les volts sont les unités de mesure de tension. Son nom vient du physicien volta [12].

L'effet photovoltaïque est défini par la conversion directe de l'énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique continue qui peut être utilisée directement. Il se produit lorsque des photons avec une énergie suffisante frappent les atomes sur l'électrode négative de la batterie. Le photon va exciter l'électron et le déchirer de la structure moléculaire, générant ainsi des électrons libres sur cette partie, qui participe à la conduction. Mais seuls les photons avec une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite créeront des paires électron-trou [12].

## I.5 Cellule photovoltaïque

### I.5.1 Définition d'une cellule photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques et même les cellules solaires sont la plus petite partie des équipements photovoltaïques. Il est fait de matériaux semi-conducteurs et peut directement convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les cellules photovoltaïques produites par [13]:

- ✓ La fine couche semi-conductrice (matériau avec une bande interdite, qui agit comme une barrière d'énergie, les électrons ne peuvent pas passer sans excitation externe, et ses propriétés électroniques peuvent être modifiées), comme le silicium, est un matériau avec une conductivité électrique relativement bonne.
- ✓ La couche anti-reflet peut pénétrer au maximum les rayons du soleil.
- ✓ Il y a une grille conductrice sur le dessus ou la cathode, et du métal conducteur sur le dessous ou l'anode.
- ✓ Les nouveaux miroirs ont même une nouvelle combinaison de multicouches réfléchissantes sous le semi-conduction, permettant à la lumière d'être réfléchié dans la couche réfléchissante pendant plus longtemps, améliorant ainsi les performances.

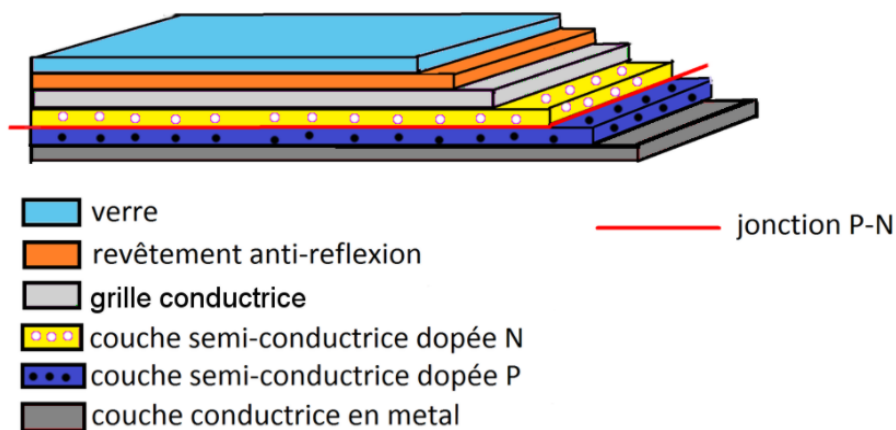


Figure I-7 Structure d'une cellule solaire [14].

La cellule solaire est une photodiode à jonction PN de grande surface, qui peut produire un pas besoin de signal électrique provenant d'une alimentation auxiliaire. Soyez un

photon le soleil brille sur les cellules, certaines sont réfléchies, d'autres sont transmises, ou Absorbés dans la cellule solaire, seuls les photons absorbés participent à l'effet photo-électrique. La conversion photovoltaïque implique trois phénomènes Physiquement, intime et simultané [15]:

- Absorber la lumière dans le matériau.
- Le transfert d'énergie des photons aux charges électriques.
- La collecte des charges.

Par conséquent, il est évident que le matériau qui constitue la cellule solaire doit avoir des caractéristiques optiques et électriques spécifiques pour réaliser la conversion Photovoltaïque. Afin de collecter les paires électron-trou générées, un champ est nécessaire de laisser l'électricité pour le pair électron / trou générée par la dissociation. Afin d'il s'agit de la jonction PN la plus couramment utilisée. Principe d'opération de la cellule photovoltaïque est représenté sur la (Figure I.8) [15].

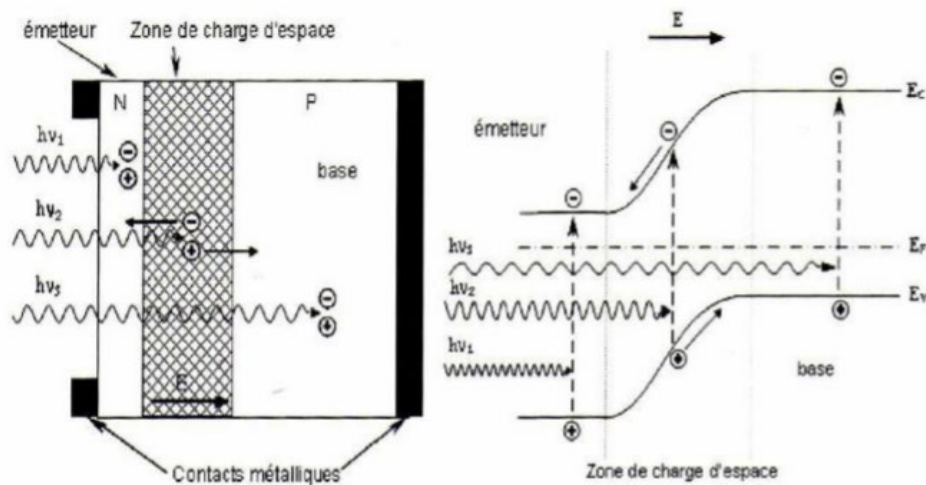


Figure I-8 Structure (à gauche) et diagramme de bande (à droite) d'une cellule photovoltaïque [15].

Le photon incident génère des paires électron-trou dans la région de type N, et P et dans la zone de chargement d'espace. Comportement des paires électron-trou générées varie selon la région [15] :

Dans les régions N et P, les porteurs minoritaires diffusent. Ce qui est arrivé le champ électrique pousse la charge d'espace vers la zone P (pour Trous) et N régions (pour les électrons), ils seront majoritaires. Ce transfert de porteurs de charge génère un photocourant diffus [15].

Dans la région de charge d'espace, les paires électron-trou photo-générées seront entraînées par le champ électrique vers la région N (électrons) et la région P (trous). Ce déplacement du support photoélectrique génère une génération de photocourant.

Ces deux contributions conduisent ensemble au photocourant total  $I_{ph}$ . Telle est la tendance des minorités ethniques. Proportionnel à l'intensité brillant [15].

## I.6 Caractéristiques électriques d'une cellule photovoltaïque

Le courant délivré par la cellule photovoltaïque éclairée à la charge peut s'écrire [16]:

$$I(V) = I_{ph} - I_{obsc}(V) \quad (I.1)$$

$I_{ph}$  : La densité de courant photogénéré.

$I_{obsc}$  : La densité de courant d'obscurité.

Pour une cellule photovoltaïque idéale, l'équation (1) peut être exprimée sous la forme suivante [16] :

$$I(V) = I_{ph} - I_s(\exp(\frac{qV}{KT}) - 1) \quad (I.2)$$

Avec :

$I_s$  : Le courant de saturation de la diode.

$q$  : la charge élémentaire.

$K$  : la constante de Boltzmann.

$T$  : la température.

Par conséquent, dans les cellules photovoltaïques, les deux courants sont opposés : le courant d'éclairage et le courant de diode appelé courant d'obscurité, qui est provoqué par la



polarisation des composants. Les caractéristiques de la batterie dans l'obscurité sont les mêmes que celles de la diode. Sous la lumière, les caractéristiques ressemblent à l'image (I.9) [16].

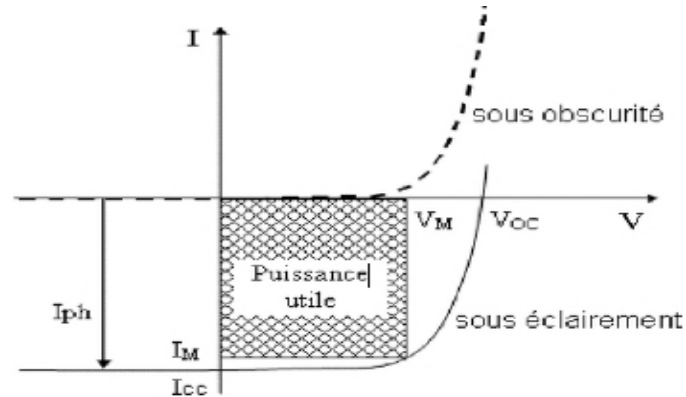


Figure I-9 Caractéristiques  $I=f(V)$  sous obscurité et sous éclairement d'une cellule photovoltaïque [16].

En fonction des caractéristiques des cellules photovoltaïques  $I(V)$ , nous dérivons des paramètres électriques spécifiques à la batterie, notamment [16] :

### I.6.1 Courant de court-circuit $I_{cc}$ :

C'est le courant obtenu en court-circuitant les bornes de la cellule ( $V = 0$ ). Il augmente linéairement avec l'intensité d'irradiation de la batterie, et dépend de la zone irradiée, de la longueur d'onde du rayonnement, de la mobilité des porteurs de charge et de la température [17].

### I.6.2 Tension à circuit-ouvert $V_{co}$ :

Lorsque la cellule n'est pas connectée à une charge ou que la batterie est connectée à une charge infinie, il s'agit de la tension aux bornes de la cellule. Cela dépend principalement du type de cellule solaire (jonction PN, *jonction Schottky*), du matériau de la couche active et de la nature des contacts de l'électrode de la couche active. Cela dépend aussi de l'éclairage de la cellule [18].

$$V_{co} = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{I_{ph}}{I_s} + 1\right) \quad (\text{I.3})$$

$I_{ph}$ : Le courant photonique.

$I_s$ : Le courant de saturation.

### I.6.3 Puissance maximale $P_m$ :

Le point de fonctionnement est déterminé par la résistance de charge et non par la batterie elle-même. Par conséquent, choisir judicieusement la résistance de charge permettra d'obtenir la puissance maximale [12].

$$P_m = I_m \cdot V_m \quad (\text{I.4})$$

### I.6.4 Facteur de forme FF :

Ce rapport illustre la qualité de la forme de la caractéristique courant-tension. Défini par la relation suivante [19]:

$$F_F = \frac{P_m}{V_{co} \cdot I_{cc}} \quad (\text{I.5})$$

### I.6.5 Le rendement $\eta$ :

L'efficacité est définie comme le rapport entre la puissance maximale  $P_m$  produite par la cellule photovoltaïque et la puissance du rayonnement solaire incident  $P_{in}$  [20].

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{P_m}{E \cdot S} \quad (\text{I.6})$$

$E$  : est l'éclairement incident ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

$S$  : est la surface de ce module ( $\text{m}^{-2}$ ).

L'efficacité de la cellule est très importante, car avec ce paramètre, vous pouvez comparer différentes cellules [20].

## I.7 Différents types des cellules photovoltaïques

### I.7.1 La filière à base de silicium cristallin

#### *I.7.1.1 Cellule en silicium monocristallin*

Après refroidissement, le silicium fondu se solidifie pour former un gros cristal (monocristal). Les cristaux sont ensuite coupés en fines tranches, qui peuvent cacher les cellules solaires, qui sont généralement d'un bleu uniforme. (Graphique I.10) [21].



Figure I-10 Cellule en silicium monocristallin [21].

#### *I.7.1.2 Cellule en silicium poly cristallin :*

Au fur et à mesure du refroidissement du silicium, plusieurs cristaux se sont formés. Cette cellule est également bleue, mais pas uniforme, on peut distinguer des motifs produits par différents cristaux [22].

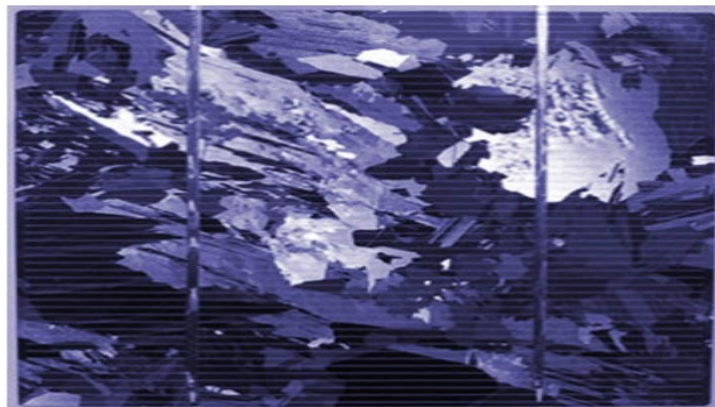


Figure I-11 Cellule en silicium poly cristalline [22].

### *1.7.1.3 Cellule en silicium amorphe :*

Les cellules amorphes sont en verre ou en matériaux synthétiques. Lors de sa transformation, le silicium produit un gaz, qui se projette sur ces supports sous la forme d'une couche mince (l'organisation atomique est plus régulière que les cristaux dans les cristaux). La batterie a l'air uniforme, gris / marron très foncé [23].



*Figure.I-12 Cellule en silicium amorphe [23].*

### **I.7.2 Cellule à base de Couches minces :**

Les cellules PV (photovoltaïques) dites à couches minces constituent ce que certains appellent des cellules de deuxième génération parce qu'elles ont historiquement été formées après des cellules de silicium cristallin plus épaisses [21].

Ensuite, on peut distinguer deux types :

#### *1.7.2.1 Les cellules en couches minces silicium :*

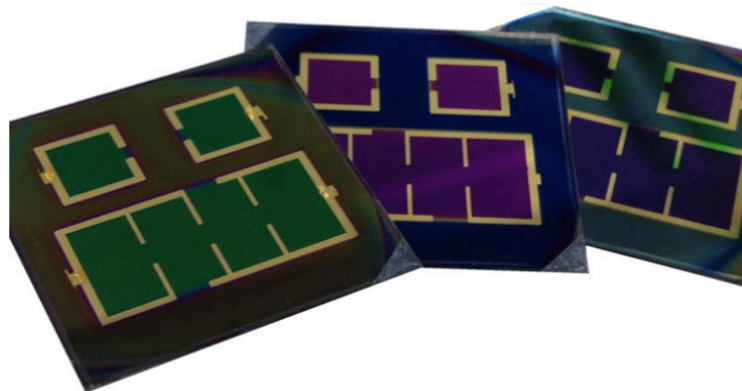
Ces cellules comportent une ou plusieurs jonctions (a-Si:H: H + a-Si:H: H et / ou alliage c-Si). La faible épaisseur (quelques microns) les rend moins chers, mais le rendement est également plus faible. Le rendement optimal des cellules est d'environ 14%. L'efficacité de ce module est comprise entre 5% et 10%. En termes de ventes, c'est la deuxième technologie, représentant environ 5% du marché [21].

### *1.7.2.2 Les cellules en couches minces de la famille des chalcopyrites :*

Les recherches actuelles sur les matériaux photovoltaïques se concentrent également sur des matériaux autres que le silicium, qui convient mieux aux couches minces et offrent des rendements élevés à des coûts relativement faibles. L'industrie semble s'établir progressivement : une industrie est basée sur le tellure de cadmium (dénommé CdTe) et l'autre sur l'alliage cuivre-indium / gallium-sélénium (dénommé CIGS). Ce sont les cellules unitaires en Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> ou Cu (In, Ga) (Se, S)<sub>2</sub> (CIGS et CIGSS, respectivement). La meilleure cellule CIGS sans cadmium montre une efficacité de 15% et un module de 8% à 14%. Cette technologie présente de nombreux avantages, mais jusqu'à présent, elle a été entravée par l'utilisation massive d'indium, ce qui en fait une industrie qui produit des millions de mégawatts [21].

### **1.7.3 Cellule Tandem :**

La cellule photovoltaïque en tandem se compose de deux couches semi-conductrices simples. Par exemple, il peut s'agir d'une couche de silicium amorphe, tandis que l'autre couche peut être de silicium cristallin (monocristallin ou silicium poly cristallin). Il montre tout son intérêt pour une utilisation industrielle [24].



*Figure I-13 Cellule tandem [25].*

Les batteries multi-jonctions sont appelées batteries de troisième génération. Ce sont plusieurs couches de matériau empilées les unes sur les autres. Le matériau utilisé est le semi-

conducteur III-V. Ils se composent de plusieurs jonctions p-n. Par rapport aux cellules individuelles, le rendement est amélioré et le rendement peut être supérieur à 40%. Ils sont utilisés dans les applications spatiales [1].



Figure I-14 La cellule multi jonction [21].

### I.7.5 Les cellules photovoltaïques organiques :

Les cellules photovoltaïques organiques utilisent des matériaux organiques, tels que des polymères. Le rendement était de 5%. La structure de la batterie organique est représentée sur la figure (I.15) [1].

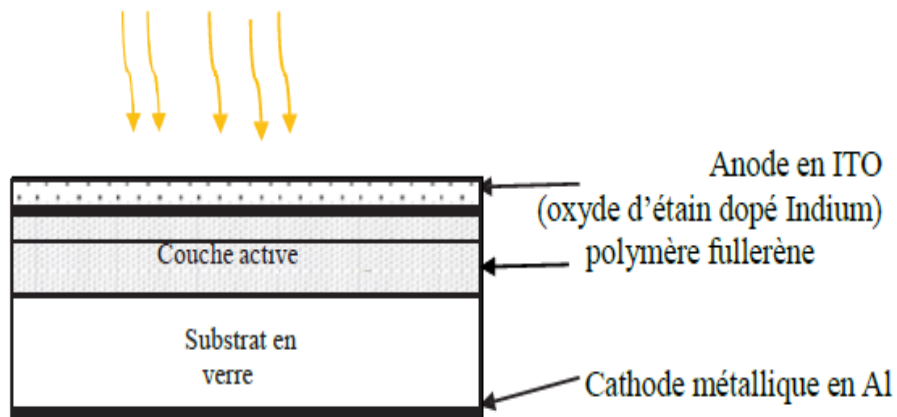


Figure I-15 Cellule solaire organique [1].

La couche active est constituée de deux matériaux, un donneur d'électrons, comme des chaînes polymères, et l'autre accepteur d'électrons, comme des fullerènes. Lorsque nous éclairons la cellule, nous transférons des électrons du polymère à la molécule de fullerène.

L'avantage de ces batteries est que nous pouvons fabriquer des batteries avec une grande surface, un poids léger, une faible flexibilité et un faible coût de fabrication [1].

### I.7.6 Les matériaux photovoltaïques à base de colorants :

Les colorants organiques sont utilisés dans un autre type de batterie, appelé "*Dye Sensitized Solar Cells*" (DSSC) ou *Grätzel*, du nom de leurs inventeurs. Le DSSC est constitué de matériaux semi-conducteurs nanostructures solides. Généralement, il s'agit d'un oxyde de titane transparent utilisé pour acheminer des électrons photo-générés vers une électrode dont la surface a été greffée avec des colorants organiques ou organométalliques photosensibles. L'électrolyte emprisonné entre les deux électrodes transparentes complète le système [21].

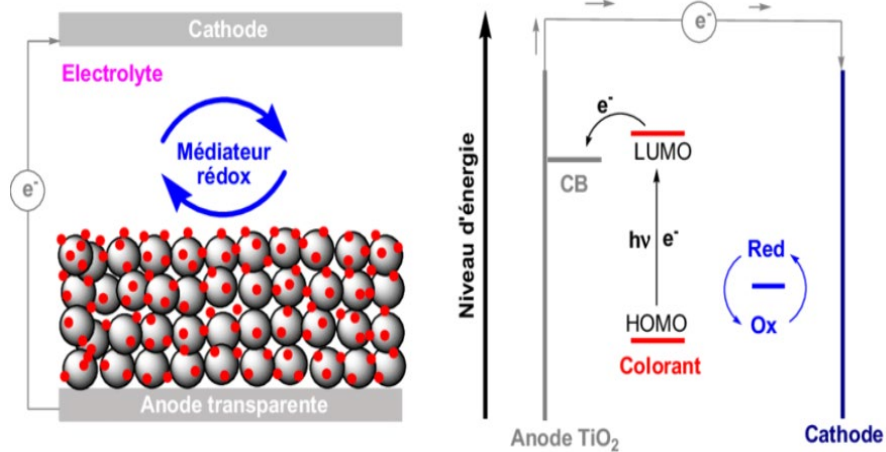


Figure I-16 Schéma d'une cellule sensibilisée par des colorants [26].

Ce type de batterie est utilisé pour réaliser des panneaux translucides, et sa couleur change avec le choix du colorant. La séparation de la charge photo-générée dans le colorant se produit à l'interface entre le colorant, le semi-conducteur et l'électrolyte. Le rendement en colorant le plus efficace se situe entre 11% et 12%, appartenant à des complexes organométalliques contenant du ruthénium [21].

## I.8 Avantages et inconvénient

La technologie photovoltaïque présente de nombreux avantages [27]:

- ✚ Haute fiabilité - il n'a pas de pièces mobiles - particulièrement adapté aux zones reculées. C'est pourquoi il est utilisé sur les engins spatiaux.
- ✚ En raison d'une maintenance réduite, ils ont des coûts d'exploitation très bas et ne nécessitent pas de carburant, de transport ou de personnel hautement spécialisé.
- ✚ La technologie photovoltaïque a une qualité écologique, car le produit final est sans pollution, silencieux et n'interfère pas avec l'environnement, à moins qu'il n'occupe un grand espace d'installation.

Cependant, les systèmes photovoltaïques présentent des inconvénients [27]:

- ✚ La technologie de fabrication des modules photovoltaïques est avancée et nécessite des investissements coûteux.
- ✚ L'efficacité de conversion réelle du module est faible (la limite théorique d'une batterie au silicium cristallin est de 28%).
- ✚ Lorsqu'il est nécessaire de stocker de l'énergie électrique sous forme chimique (batterie), le coût des générateurs photovoltaïques augmente.

## I.9 Conclusion

Nous avons traité dans ce chapitre les concepts de base des systèmes photovoltaïques, d'abord les sources d'électricité, à savoir les cinq principaux types de centrale électrique, après quoi le rayonnement solaire nous avons également abordé le concept d'énergie photovoltaïques et le principe de conversion photoélectrique, qu'est ce qu'une cellule solaire et son principe de fonctionnement, ainsi que les caractéristiques électrique et les différents paramètre et en fin les différents types de cellules solaires et quelques points positifs et négatifs.



# **CHAPITRE II**

## **Cellules Solaire à colorant**

## II.1 Introduction

Le photovoltaïque représente une part importante des énergies renouvelables, et de nombreuses nouvelles cellules solaires sont en développement, mais les cellules à base de silicium resteront la technologie dominante.

Les chercheurs cherchent à développer de nouveaux matériaux dédiés au photovoltaïque, de nouvelles alternatives intéressantes ont été trouvées afin de réduire considérablement le coût de ces cellules, parmi lesquelles : la cellule solaire sensibilisée aux colorants (CSSC) [ou cellule Grätzel], qui est un dispositif photo-électrochimique qui convertit la lumière du soleil en électricité à faible coût.

## II.2 Définition

Les cellules de *Grätzel* sont des cellules photo électrochimiques inspirées de la photosynthèse végétale. C'est un type hybride car il combine l'utilisation de matériaux organiques ou organométalliques greffés sur des matériaux inorganiques et l'utilisation d'électrolytes, de sorte qu'il peut générer des charges électriques sous éclairage et les conduire vers des circuits externes [28].

## II.3 Description des différents constituants

La Figure (II.1) montre schématiquement la cellule solaire de *Grätzel*

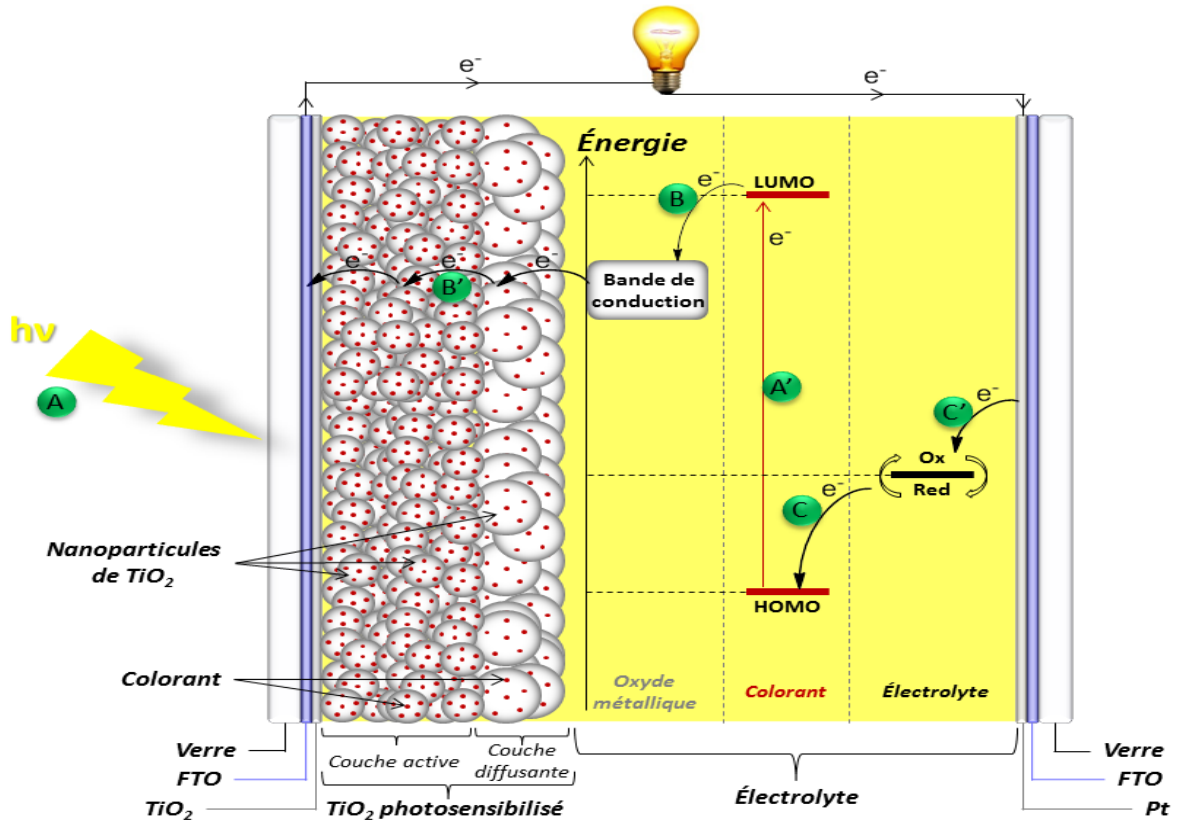


Figure II-1 Composition d'une cellule solaire Grätzel [4].

La photoanode correspond au substrat sur lequel la couche semi-conductrice est déposée. Pour le DSCs rigide, il est en verre, qui est rendu conducteur par dépôt d'une couche d'oxyde conducteur transparent (TCO signifie « Transparent Conductive Oxyde »). Deux types d'oxydes conducteurs sont principalement utilisés : l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) ( $In_2O_3: Sn$ ) et l'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) ( $SnO_2: F$ ) [4].

Les électrodes conductrices transparentes adaptées aux applications photovoltaïques doivent avoir une transparence maximale dans le domaine de la lumière visible, mais elles doivent également avoir une conductivité électrique élevée. Bien que pour des épaisseurs TCO comparables, le verre ITO soit plus conducteur que le verre FTO, ce dernier a une meilleure stabilité thermique, ce qui est une caractéristique non négligeable car le processus de mise en forme des cellules solaires à base de colorant utilisant  $TiO_2$  comme semi-conducteur nécessite d'effectuer plusieurs étapes de recuit à la température élevée suivante (500 ° C) [4].

En raison de cette limitation de stabilité thermique, la photoanode de la cellule solaire à colorant est généralement composée d'un substrat en verre conducteur de type FTO. Une couche FTO d'environ 600 nm d'épaisseur rend sa résistivité faible, environ 10 ohms par unité de surface [4].

Dans le cas du développement de DSCs flexibles, les propriétés des stents de type plastique nécessitent l'utilisation de procédés de moulage à basse température. Ensuite, cela rend l'utilisation de l'ITO possible, encore plus préférable que le FTO, car la couche TCO à moins de résistance au courant. Par conséquent, on utilise généralement des photoanodes de type polyéthylène téréphtalate-ITO (PET-ITO) ou polyéthylène naphthalate-ITO (PEN-ITO) pour former des cellules solaires colorantes sur des supports en plastique [4].

### II.3.2 L'oxyde métallique semi-conducteur

Le film  $TiO_2$  déposé sur la photoanode avant d'être sensibilisé par le colorant est composé de trois parties différentes [4] :

- ✓ Couche dense de  $TiO_2$  obtenue par traitement chimique avec une solution aqueuse de  $TiCl_4$ . L'épaisseur du film dense de  $TiO_2$  est d'environ 100 nanomètres, de sorte que d'une part, l'adhérence entre la surface FTO et le film poreux de  $TiO_2$  peut être améliorée, et d'autre part, le contact direct entre l'électrolyte et l'électrolyte peut être évité. La couche conductrice FTO de la photoanode élimine donc tout court-circuit pouvant survenir au niveau de cette interface [4].
- ✓ Une couche poreuse composée de nanoparticules de  $TiO_2$  d'un diamètre d'environ 20 nm forme une membrane mésoporeuse de  $TiO_2$  d'une épaisseur d'environ 10  $\mu m$  et d'une grande surface spécifique (taille de pore comprise entre 2 et 50 nm). Cette partie est appelée couche active, car une fois le semi-conducteur sensibilisé, car sa grande surface spécifique est d'environ  $80m^2 \cdot g^{-1}$ , c'est cette partie qui va concentrer presque toutes les molécules de colorant [4].

- ✓ La deuxième couche poreuse, appelée couche de diffusion, est composée de nanoparticules de  $TiO_2$  d'un diamètre d'environ 200 à 400 nm. L'épaisseur de cette partie du film  $TiO_2$  est proche de 5  $\mu m$ , ce qui permet de capter plus de photons lors du fonctionnement de la batterie. En effet, du fait de la grande taille des nanoparticules constituant les nanoparticules, contrairement à la couche active qui est transparente lorsqu'elle n'est pas sensibilisée, la couche de diffusion est blanche et réfléchit donc la lumière. Par conséquent, les photons qui ne sont pas absorbés lors du passage à travers la couche active retournent à la couche active, augmentant ainsi leur probabilité globale de rencontrer des molécules de colorant. Des molécules de colorant sont également greffées sur la couche de  $TiO_2$ , de sorte que la lumière peut être captée à ce niveau, mais cela reste négligeable par rapport au nombre de chromophores présents au niveau de la couche active [4].

### II.3.3 Le Colorant (ou Chromophore)

Le chromophore peut être considéré comme le noyau du système. En fait, en fonction de sa capacité à absorber efficacement les photons, le rendement global de la cellule photovoltaïque dépendra. Il existe de nombreux exemples de colorants pour cellules à oxyde photosensibles dans la littérature. Les deux principaux groupes représentés sont des colorants à base de complexes de coordination du ruthénium, tels que N3 ou N719 (figure II.2), qui sont des références dans ce domaine, et des colorants de type « push-pull » (donneur-accepteur), tels que YD2-o-C8 (porphyrine de zinc) et Y123 (le chromophore dit « tout organique » de la famille des « triarylamines ») (Figure II .3). Ces deux derniers chromophores sont les chromophores avec la meilleure efficacité de conversion en laboratoire à ce jour [4].

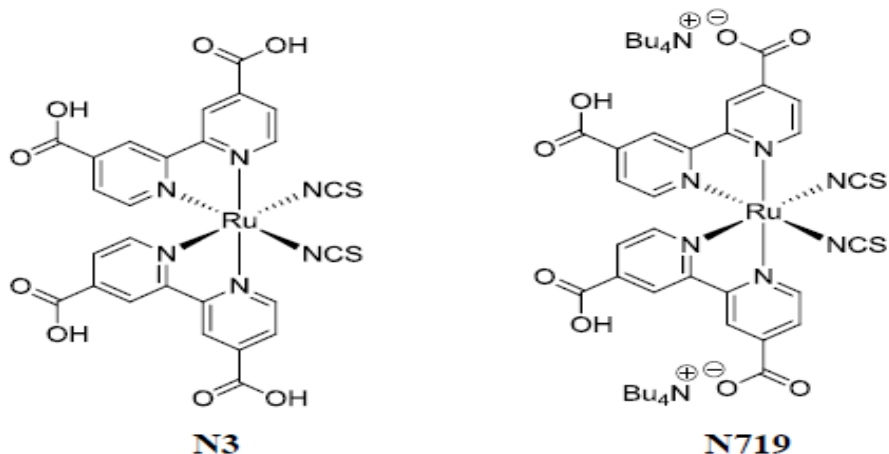


Figure II-2 Chromophores de référence dans le domaine des DSCs [4].

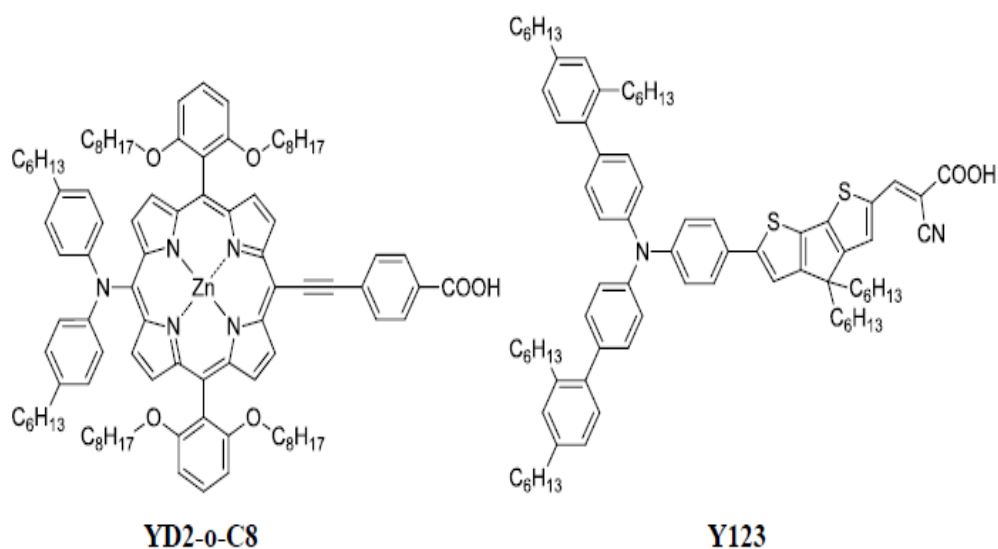


Figure II-3 Couple de chromophores ayant permis d'atteindre le rendement record de 12,3 % [4].

De nombreuses études visant à améliorer l'efficacité de ces cellules se sont concentrées sur l'amélioration des chromophores existants ou sur le développement de colorants innovants [4].

### II.3.4 L'électrolyte

L'électrolyte joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la batterie : après avoir injecté des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur, il assure la

régénération du chromophore. Le système le plus efficace utilise un électrolyte liquide, dans lequel le médiateur redox est dissous dans un solvant organique polaire de faible viscosité, de sorte que les ions ont une mobilité élevée dans la solution, de sorte qu'un processus de régénération rapide peut être obtenu [4].

L'électrolyte liquide le plus largement utilisé contient un système redox de type iode / iodure, et le couple  $I^- / I_3^-$  a en fait un potentiel standard adapté à la régénération de la plupart des colorants DSCs. Cependant, l'utilisation de ce système redox présente certains inconvénients : il absorbe beaucoup de lumière en dessous de 500 nm, par contre, sur le long terme, il est corrosif pour certains composants de la batterie et peut réagir avec les colorants [4].

D'autres électrolytes pour DSCs ont également été développés, notamment des électrolytes à base de brome ( $Br^- / Br_3^-$ ). Le potentiel d'oxydation de ces systèmes redox est supérieur au couple  $I^- / I_3^-$ . Par conséquent, la recherche sur ces différents types d'électrolytes vise principalement à augmenter le  $V_{co}$  des batteries que nous développons, et donc l'efficacité de conversion de ces dernières [4].

### II.3.5 La contre électrode

Le rôle de la contre-électrode (CE) est de régénérer la forme réduite du couple redox à partir de la forme oxydée, et la forme oxydée elle-même provient de la régénération du chromophore. Au fil des années, en fonction du substrat utilisé (rigide ou flexible) et / ou de l'électrolyte utilisé dans le dispositif, différentes contre-électrodes et formes adaptées ont été développées et étudiées [4].

En tant que norme dans le domaine DSCs, un verre conducteur de type FTO revêtu d'une fine couche de platine thermiquement déposé est généralement utilisé pour former la contre-électrode du système. Ce métal présente une conductivité élevée et favorise le transfert d'électrons, mais il a également une cinétique d'échange d'électrons élevée avec des médiateurs redox, en particulier lorsque des électrolytes de type iode / iodure sont utilisés. Cependant, le

platine est un matériau relativement coûteux, et il encourage le développement de contre-électrodes alternatives, telles que les CE à base de carbone (sous forme de pyrolyse ou de nanotubes), un matériau moins cher et aussi un prix plus élevé. Stabilité chimique [4].

## II.4 Principe de fonctionnement

Le phénomène de photosynthèse illustré à la figure (II.4) a inspiré le principe de fonctionnement d'une cellule sensibilisée à base de dioxyde de titane  $TiO_2$  comme semi-conducteur [29].

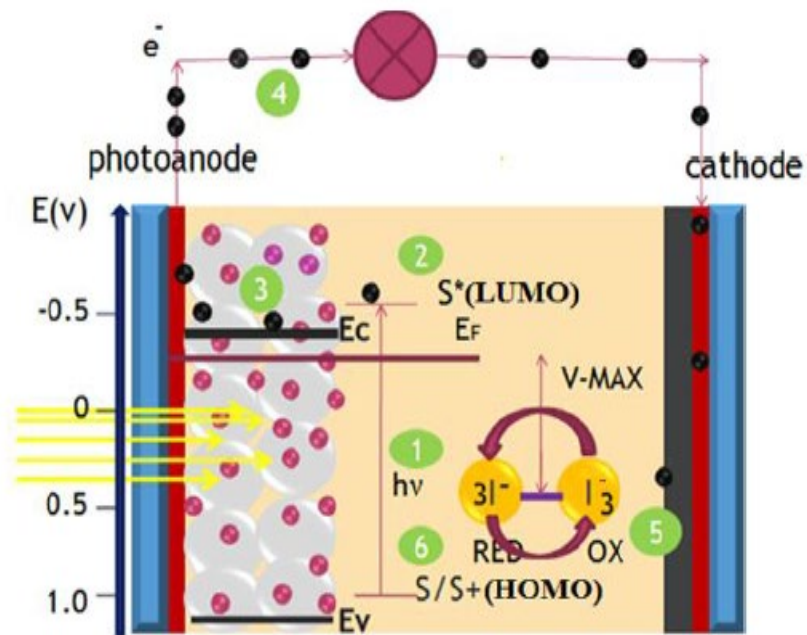


Figure II-4 schéma de fonctionnement d'une cellule Grätzel [29].

La conversion photovoltaïque dans ce type de cellule est déclenchée par l'absorption des photons incidents par le colorant (1), qui fait passer le photon incident de son état énergétique de base S à un état électronique excité S\* (2). Lorsqu'ils sont excités, les électrons passent du niveau d'énergie HOMO au niveau d'énergie LUMO. Tant que l'énergie du sensibilisateur LUMO est supérieure à l'énergie inférieure, les électrons peuvent être injectés dans la bande de conduction du dioxyde de titane ( $TiO_2$ ). BC Semi-conducteur [29].



Les électrons injectés s'écoulent de la couche poreuse de  $TiO_2$  vers l'électrode conductrice transparente TCO (3) (négative ou anode). Passer ensuite dans le circuit externe (CE) et transférer sur la contre-électrode (électrode positive ou cathode) (4) [29].

L'électrolyte contenant le couple redox iodure / tri iodure ( $I_3^- / 3I^-$ ) reçoit des électrons, et le triiodure est réduit au niveau de la contre-électrode (5). Le cycle est fermé en réduisant le colorant oxydé par l'iode  $I^-$  dans l'électrolyte (6). La tension de sortie maximale correspond à la différence entre le potentiel redox du médiateur oxyde et le niveau de Fermi du semi-conducteur [29].

## II.5 Différente structure de la cellule solaire Grätzel

### II.5.1 Dioxyde de titane $TiO_2$

Il existe de nombreuses formes de dioxyde de titane, les trois formes principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Seuls l'anatase et le rutile ont une signification technique. Le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) est un semi-conducteur à large bande avec un écart d'environ 3,2 eV. Par rapport à une électrode à hydrogène normale (ENH), le bas de sa bande de conduction est d'environ -0,5V [28].

Jusqu'à présent,  $TiO_2$  est un semi-conducteur oxyde conduisant à de meilleures performances. Bien que la source exacte de l'efficacité  $TiO_2$  par rapport à d'autres oxydes semi-conducteurs ne soit pas claire, plusieurs facteurs ont été proposés pour illustrer son efficacité. Tout d'abord, parce que la bande de conduction (BC) du  $TiO_2$  facilite l'interaction  $d-\pi^*$ , il existe un fort couplage entre sa surface et les colorants organiques ou inorganiques métalliques [28].

Par conséquent, la masse efficace d'électrons  $TiO_2$  (10me) est élevée, ce qui peut empêcher le piégeage des électrons dans un état intermédiaire. C'est un phénomène qui facilite

l'interaction avec des colorants ou des médiateurs oxydés, limitant ainsi le phénomène de recombinaison [28].

### II.5.2 Cas du dioxyde d'étain $SnO_2$

Le  $SnO_2$  est également un semi-conducteur à large bande et peut être utilisé dans certains types d'équipements. En fait, c'est un meilleur accepteur d'électrons que le  $TiO_2$  (BC réduit d'environ 0,5 eV), un oxyde chimiquement et photochimiquement plus stable (en raison de sa bande interdite plus large, d'environ 3,7 eV, et peut être dopé Améliorer sa conductivité). Cependant, malgré ces avantages, jusqu'à présent, les performances des batteries à base de  $SnO_2$  sont bien inférieures à celles obtenues avec  $TiO_2$ . La plupart des rapports de travail donnent environ 1%, mais une équipe de recherche récente a décrit des performances de 4,4%. Plusieurs raisons peuvent être suggérées pour expliquer ce comportement [28] :

- ✓ La masse effective d'électrons dans  $SnO_2$  est faible et permet aux électrons capturés dans un état intermédiaire de se recombinaison avec le médiateur oxydé.
- ✓ La caractéristique S de  $SnO_2$  BC fait que l'efficacité d'injection des colorants courants à partir du niveau de type  $\pi^*$  est faible.
- ✓ BC est environ 0,5 eV inférieur à BC de  $TiO_2$ , ce qui entraîne un potentiel de circuit ouvert plus faible.

### II.5.3 L'oxyde de zinc ZnO

Le ZnO est l'oxyde le plus utilisé dans les applications photovoltaïques après  $TiO_2$ . Ceci est dû à la mobilité électronique plus élevée (200-300  $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  vs 0,1  $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  de  $TiO_2$ ) et à une bande d'énergie plus large, l'écart est environ 3,2 eV, et le bas de la bande de conduction est d'environ -0,5 V / ENH, ce qui est le même que le dioxyde de titane. La

masse effective d'électrons est de 0,3 me, ce qui montre que sa densité d'états est inférieure à  $TiO_2$ , qui est 190 fois supérieure [28].

Dans le processus de photosensibilisation du colorant, l'oxyde de zinc agit comme un ion  $Z^{2+}$  avec une orbitale vacante 4s à la surface de la bande de conduction. Cependant, l'efficacité de conversion utilisant un électrolyte liquide est maintenue en dessous d'environ 6% [28].

## II.6 Etude théorique de la cellule solaire sensibilisée par colorant

Dans cette section, nous résumerons théoriquement les différents mécanismes impliqués dans la génération de photocourant dans les cellules solaires sensibilisées par les colorants DSSC. La figure (II.5) résume les différents processus de transfert d'électrons dans les cellules DSSC [12].

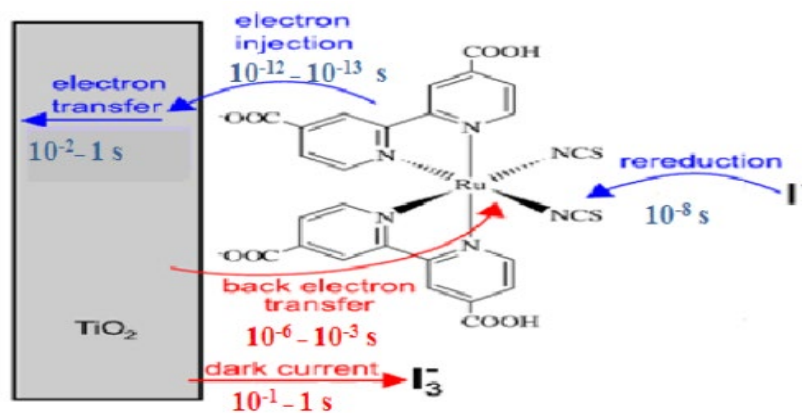


Figure II-5 Diagramme schématique des différents processus de transfert de charge dans une cellule de DSSC [12].

### II.6.1 Absorption de la lumière

Comme mentionné précédemment, dans le DSSC, l'absorption des photons incidents est réalisée en plaçant une couche de colorant spécial  $TiO_2$  sur la surface interne de l'électrode poreuse. La figure (II.6) montre la structure moléculaire de trois photosensibilisateurs efficaces pour les cellules de *Grätzel* [12].

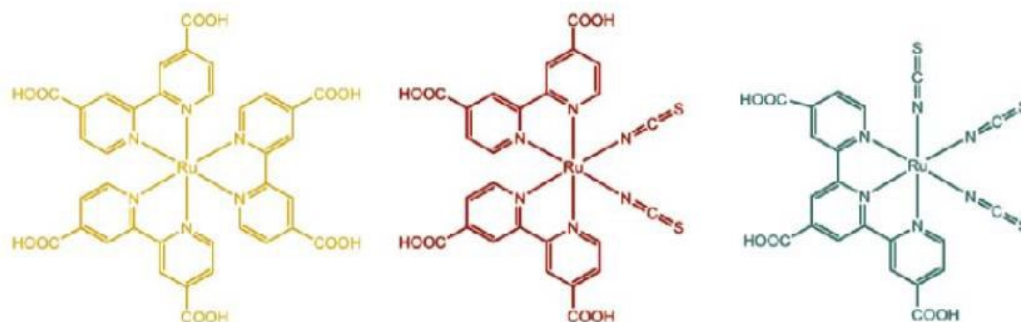


Figure II-6 Structure de quelques sensibilisant (de gauche à droite) : ruthénium  $RuL_3$ ,  $[RuL]_2$  ( $[NCS]_2$  (colorant N3),  $RuL [NCS]_3$  (la teinture noire) [12].

L'adsorption du photosensibilisateur sur la surface du semi-conducteur est généralement réalisée par des groupes d'ancrage spéciaux attachés aux molécules de colorant. Par exemple, dans le colorant N3, ce sont les quatre groupes carboxyle à l'extrémité du cycle pyridyles ( $COOH$ ): ( $COOH$ ) forment des liaisons avec la surface du réseau de  $TiO_2$  pour obtenir la carte protonique (II.7) [12].

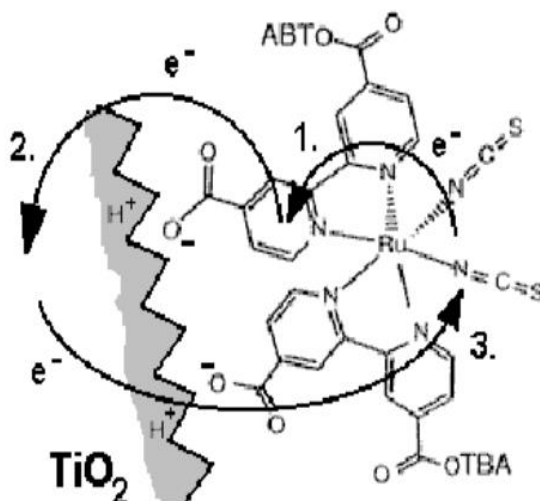


Figure II-7 Transfert de charge entre la teinture et le réseau  $TiO_2$  : 1. MLCT excitation, 2. Injection électronique 3. Recombinaison des charges [12].

L'excitation des complexes Ru par absorption de photons est un type de "transfert de charge métal-ligand" (MLCT est utilisé pour le transfert de charge métal-ligand). Cela signifie que l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) du colorant est située dans l'atome

métallique (dans ce cas près de Ru), et l'orbitale moléculaire non toxique la plus basse (LUMO) dans l'espèce de ligand (dans ce cas, le double Pyridyles) bague [12].

Lorsqu'il est excité, l'électron passe du niveau d'énergie HOMO au niveau d'énergie LUMO. De plus, le niveau d'énergie LUMO s'étendant même jusqu'au groupe d'ancrage *COOH* est particulièrement proche de la surface de *TiO<sub>2</sub>*, ce qui signifie que le niveau d'énergie LUMO du colorant chevauche la bande de conduction de *TiO<sub>2</sub>*. La directionnalité de l'excitation est l'une des raisons pour lesquelles le processus de transfert d'électrons est très rapide à l'interface du colorant-*TiO<sub>2</sub>* [12].

### II.6.2 Séparation de charges

La séparation de charge dans les cellules *Grätzel* est basée sur le processus de transfert d'électrons des molécules de colorant vers *TiO<sub>2</sub>* et le processus de transfert des trous du colorant ainsi oxydé vers l'électrolyte [12].

Le mécanisme de transfert d'électrons dépend en grande partie de la structure électronique de la molécule de colorant absorbant et du niveau d'énergie correspondant entre l'état excité du colorant et la bande de conduction *TiO<sub>2</sub>* [12].

Bien que la séparation de charge dans la jonction P-N se produise à travers le champ électrique généré par la charge d'espace dans la région de jonction, la situation en DSSC est très différente. La taille individuelle des particules dans l'électrode nanostructurée, généralement plusieurs dizaines de nanomètres, est trop petite pour la formation d'une couche de charge d'espace au sein de ces particules [12].

De plus, il n'y a pas de champ électrique évident entre les nanoparticules individuelles dans le volume d'électrode. Dans ce cas, l'absence de bande courbe est le résultat de l'individualité de chaque particule nanocristalline : un film de nanoparticules suffisamment épais peut avoir une charge d'espace collective s'il est affiché dans son ensemble. Cependant,

un électrolyte qui entoure efficacement toutes les particules les dissocie et les éloigne de tous les champs électriques de l'ordre du nanomètre [12].

Cependant, le principal mécanisme de séparation des charges est directement lié au positionnement des niveaux d'énergie entre les molécules de colorant et les autres nanoparticules. L'état excité  $S^*$  (niveau d'énergie LUMO) du colorant est supérieur à la limite de bande de conduction de  $TiO_2$ , et le niveau d'énergie HOMO du colorant est inférieur au potentiel chimique du pair iodure / triiodure d'oxydoréduction dans l'électrolyte. Ceux-ci fournissent une force motrice puissante pour la séparation des électrons et des trous [12].

### II.6.3 Transport de charges

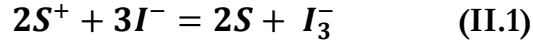
Il existe deux types de transport de charges, le transport d'électrons dans l'électrode nanostructurée  $TiO_2$  et le transport de trous à travers l'électrolyte [12].

#### *II.5.3.1 Transport électronique dans la couche de $TiO_2$ :*

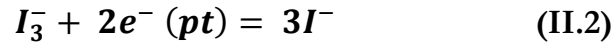
Comme les cellules solaires à base de silicium, les électrons des semi-conducteurs ne se déplacent pas à cause des champs électriques. En fait, la taille du semi-conducteur est trop petite (environ 15 nm de particules) pour qu'il n'y ait pas de champ électrique. Par conséquent, la transmission des électrons dans le semi-conducteur se fait par diffusion sous l'action du gradient de densité électronique, et le temps de diffusion caractéristique est de l'ordre de la milliseconde [12].

#### *II.5.3.2 Transport ionique dans l'électrolyte redox*

L'électrolyte dans le DSSC est généralement un solvant organique contenant des couples redox  $I^-/I_3^-$ , dans ce cas, il agit comme un médiateur de transport de trous. A la surface de l'électrode  $TiO_2$ , le colorant d'oxydation restant après l'injection d'électrons est régénéré par le  $I^-$  de l'électrolyte selon la réaction suivante [12]:



A la contre-électrode,  $I_3^-$  est réduit à  $I^-$  selon la réaction :



#### II.6.4 Recombinaison

En principe, la recombinaison des électrons générés par des trous dans l'électrode nanostructurée à  $TiO_2$  peut se produire soit après l'injection d'électrons, soit pendant le processus de sa migration vers la contre-électrode. L'éclairage de ces batteries, initialement en équilibre (dans l'obscurité), crée un champ électrique transitoire entre les électrons injectés en  $TiO_2$  et les espèces oxydantes dans l'électrolyte. En principe, le champ électrique peut s'opposer à la séparation des charges et favoriser la recombinaison. Cependant, dans une cellule de colorant, les ions mobiles dans l'électrolyte peuvent être facilement et efficacement réarrangés (retransmis) à travers le champ induit par la lumière défavorable de la membrane d'électrode dans des conditions stables, permettant ainsi une séparation de charge [12].

Dans l'électrode  $TiO_2$  de CSSC, il y a un grand nombre de particules autour du bord, et le rapport surface / volume est également très grand. Cependant, les cellules colorantes ne semblent pas subir de pertes de recombinaison. La raison en est que seuls les électrons sont portés par les particules semi-conductrices, tandis que les trous (ions oxydés) sont portés par l'électrolyte [12].

## II.7 Optimisation des cellules à colorant

### II.7.1 Limite des dispositifs actuels

A ce stade, il est intéressant de souligner les avantages et inconvénients de ces cellules hybrides et de les comparer avec les technologies photovoltaïques déjà existantes sur le marché. Les principaux avantages sont [4]:

- ✓ Processus de fabrication efficace et économe en énergie.
- ✓ Stabilité des performances à haute température et à long terme.
- ✓ Peut fonctionner sous une lumière diffusée ou un faible éclairage.
- ✓ La possibilité de fabriquer des panneaux légers flexibles.
- ✓ Caractéristiques esthétiques liées à la transparence de la batterie et à la couleur du module. Cependant, il existe certaines faiblesses, notamment l'efficacité maximale limitée (12% en laboratoire, contre 25% dans les cellules traditionnelles en silicium monocristallin) et le manque de rétroaction à l'échelle industrielle.

Par conséquent, cette technologie présente de nombreux avantages, mais elle est toujours entravée dans son développement à grande échelle en raison de son rendement de conversion d'énergie réalisé. Le contexte énergétique mondial actuel profite grandement au financement de la recherche dans le domaine des énergies renouvelables et de la technologie photovoltaïque, mais cela ne fera qu'accélérer la découverte, ce qui permettra de surmonter cet obstacle [4].

### II.7.2 Améliorations possibles

Les principaux domaines de recherche actuellement en développement dans le domaine des DSCs peuvent être subdivisés en fonction des paramètres cellulaires qu'ils visent à améliorer. Par conséquent, les aspects suivants peuvent être améliorés [4] :

- ✓ Courant de court-circuit ( $J_{cc}$ ) : Ce domaine de recherche concerne principalement l'ingénierie et la synthèse de nouveaux chromophores DSCs. En fait, comme nous l'avons mentionné ci-dessus, le chromophore est la base du courant électrique pour produire de la lumière. Par conséquent, s'il absorbe des photons dans une gamme spectrale plus large, ou si sa structure permet aux électrons générés d'être injectés dans l'oxyde métallique, le  $J_{cc}$  du système augmentera. La famille de colorants la plus intéressante est constituée des complexes polypyridyle du ruthénium (tels que N3 ou



N719), des colorants dits « tout organiques » (tels que Y123), et même des porphyrines de phthalocyanines et de zinc (telles que YD-2o-C8).

- ✓ Potentiel circuit ouvert ( $V_{co}$ ) : Il s'agit d'une étude de groupe, pour ne pas modifier l'électrolyte ni même l'oxyde métallique utilisé. En effet, le  $V_{co}^{max}$  de la batterie est défini par la différence de potentiel entre le bas de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur et la paire de potentiels redox contenus dans l'électrolyte. La modification de l'un de ces composants, Afin d'augmenter l'écart énergétique, il en résultera une augmentation de  $V_{co}^{max}$ , donc théoriquement une augmentation du  $V_{co}$  effectif de la batterie. Comme mentionné précédemment, des électrolytes à base de cobalt, de ferrocène ou de brome ont été développés à cet effet. Aussi, concernant les oxydes métalliques, il s'agit d'une question de recherche visant à changer la morphologie (comme la structure des nanofils) ou l'état de surface du  $TiO_2$  (passivation inorganique ou organique), ou elle est très simplement liée à la recherche sur de nouveaux oxydes métalliques Recherche. ( $ZnO, SnO_2, Zn_2SnO_2, WO_3$ , etc.).

Cependant, ces deux axes de recherche n'incluent pas toutes les améliorations susceptibles d'être apportées au système, tous les composants de l'unité peuvent faire l'objet d'une optimisation, mais ils représentent toujours la plupart des améliorations qui peuvent être apportées dans le domaine DSCs [4].

## II.8 Applications

Après des années de développement, les cellules colorantes ont commencé à s'adapter aux techniques et aux objets quotidiens, et ont commencé à se commercialiser. En fait, avec l'amélioration des performances et de la stabilité, de nombreuses entreprises et industries développent des prototypes et même des produits commercialisables [3].

L'avantage de cette technique est qu'elle peut réduire de nombreuses utilisations, car l'unité peut être colorée, semi-transparente et flexible, de sorte que des objets nomades peuvent être créés ou des dessins peuvent être utilisés [3].

### II.8.1 Technologie nomade ou design

Plusieurs exemples d'objets qui ont été développés montrent la possibilité de s'adapter à des batteries à colorant, comme la lanterne Sony, sur laquelle des cellules solaires à motifs complexes chargent la batterie pendant la journée afin qu'elle puisse être éclairée la nuit. Il existe également des radios conçues par Helio qui fonctionnent à l'intérieur et une table solaire développée en coopération avec Solaronix, qui peut charger des téléphones ou des batteries externes (Figure II.8) [3].



Figure II-8 Lanternes photovoltaïques par Sony – Radio Helio design par Léa Longis – Table solaire par Marjan van Aubel (Solaronix)[3] .

Le DSSC peut également être intégré dans n'importe quel objet, en particulier pour les applications mobiles. De cette manière, G24 Power a développé un sac à dos capable de charger des appareils mobiles et a coopéré avec Logitech pour développer une housse de protection pour le pavé tactile, qui est équipé d'un clavier solaire (Figure II.9) [3].



Figure II-9 Clavier photovoltaïque G24 Power-Logitech – Sac à dos solaire G24 Power [3].

## II.8.2 Intégration aux bâtiments

Un autre avantage de cette technologie est qu'elle peut être intégrée dans un bâtiment pour pouvoir être alimentée à la demande. Pour les panneaux de silicium, il est nécessaire de les installer sur le toit dans une direction spécifique, et la teinte des panneaux solaires peut devenir un élément indispensable du bâtiment. Cela peut être fait en agissant comme une fenêtre solaire imaginée par Marjan van Aubel, ou à travers la façade translucide du "*SwissTech Conférence Center*" de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. De même, la Figure II.10 montre clairement la possibilité d'intégrer des panneaux solaires dans des bâtiments, comme la "*Maison du Futur*" développée par Dyesol, ou la "*Science Tower*" à Graz développée par H. Glass et 'EPFL. ". (Graphique II.10) [3].



Figure II-10 Fenêtre solaire par Marjan van Aubel – Façade du « *SwissTech Convention Center* » à l'EPFL en Suisse par Solaronix – « *House of future* » du parc olympique de Sydney en Australie – La « *SFL Science Tower* » à Graz en Autriche [3].

Afin de pouvoir produire ces panneaux, depuis leur invention, les performances et la durabilité des cellules solaires doivent être continuellement améliorées. Par conséquent, diverses études se sont concentrées sur une partie de la cellule pour la rendre plus efficace. Les batteries à colorant présentent de nombreux avantages par rapport aux batteries au silicium disponible dans le commerce : Ils sont moins chers, plus faciles et plus rapides à fabriquer et peuvent fonctionner même sous une lumière diffuse. Ils peuvent également être flexibles, transparents et fins dans différentes couleurs, et peuvent être facilement intégrés dans de nombreuses applications. Ils améliorent notamment les performances pour concurrencer les panneaux actuellement sur le marché [3].

Ces études permettent d'améliorer encore davantage l'efficacité de la batterie dans le temps, et ceci principalement en se concentrant sur les deux principales caractéristiques de la batterie précédemment introduites : la tension en circuit ouvert ( $V_{co}$ ) et la densité de courant de court-circuit ( $J_{CC}$ ). Ces deux valeurs ont un impact direct sur les performances et dépendent de nombreux facteurs. Cependant, l'un des principaux éléments qui peuvent les influencer fortement est la coloration [3].

## II.9 Avantages et inconvénients des cellules solaires à colorant

### II.9.1 Avantages

- ✚ Ils sont faciles à fabriquer et leur processus de production est bon marché et gourmand en énergie (nécessite un vide poussé ou une température élevée). En général, les cellules solaires à colorant maintiennent les coûts de fabrication bas en raison du faible coût des matériaux tels que le dioxyde de titane. Le dioxyde de titane est un matériau bon marché, largement disponible, non toxique et biocompatible [30].
- ✚ Ils peuvent être fabriqués sur du verre léger, transparent et peu coûteux ou sur des substrats flexibles [30].
- ✚ Ils ont de fortes propriétés mécaniques et ne nécessitent pas de protection contre les événements naturels tels que la grêle et les collisions de particules [30].

### II.9.2 Inconvénients

- ✚ L'un des principaux inconvénients des batteries à colorant est la nature liquide de l'électrolyte, qui est instable avec la température, car à des températures élevées, l'électrolyte se dilatera en volume et provoquera une fuite de liquide affectant l'étanchéité de la batterie. Par conséquent, l'électrolyte se dégrade la fonction globale de la cellule [30].

- ✚ Un autre inconvénient de l'électrolyte est la présence de solvants organiques volatils, de sorte que la batterie doit être soigneusement scellée. La diffusion de solvants à travers les plastiques empêche les applications externes à grande échelle et l'intégration de structures flexibles [30].
- ✚ Un autre inconvénient est le coût élevé de certains produits nécessaires à la fabrication des batteries, comme le ruthénium (colorant), le platine (catalyseur) et le verre conducteur ou le plastique (contacts) [30].

### II.10 Conclusion

Grace à notre étude de ce chapitre, nous avons pu obtenir une description aussi large que possible du concept de cellules solaires à colorant et des nanostructures de  $\text{TiO}_2$  utilisée pour les fabriquer. Les cellules solaires à colorant (DSSC) sont classées comme étant à faible cout et capables d'être une cellule très efficace en raison des matériaux et de la génération et de la transmission de porteurs de charge dans la structure cellulaire, DSSC fonctionne bien dans des conditions d'irradiation lumineuse et d'angle d'incidence de la lumière très faibles. Grand lorsque les cellules solaires conventionnelles sont incapables de fonctionner à leur meilleure performance.

Par conséquent, ces caractéristiques permettront différentes applications du DSSC en tant que source d'énergie utile dans le domaine de la récupération d'énergie et en pence que les cellules solaires à colorant deviendront à l'avenir une alternative viable et économiquement fiable à la jonction photoélectrique actuelle.

# **CHAPITRE III**

## **Méthodes et logiciels utilisés pour les calculs**

### III.1 Introduction

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont liées à une étude par modélisation moléculaire. La modélisation moléculaire est définie comme l'application de méthodes théoriques et de méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réaction chimique, ainsi que pour traiter des modèles de structures en deux ou trois dimensions.

La modélisation moléculaire nécessite l'utilisation de méthodes de calcul théorique (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique) pour déterminer la représentation graphique de la géométrie ou la formation des atomes d'une molécule. L'objectif de la modélisation moléculaire est de prédire la structure et l'interaction de molécules. Les méthodes de modélisation moléculaire peuvent être classées en trois catégories :

- ✓ Les méthodes quantiques.
- ✓ La mécanique moléculaire.
- ✓ La dynamique moléculaire.

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes qui ont été utilisées tout au long de cette mémoire.

### III.2 Méthodes quantiques

La mécanique quantique est une extension de la théorie quantique, elle est produite par les travaux de *Planck*, leur interprétation par *Einstein* et l'application de la théorie atomique par *Bohr* et *Sommerfeld*. Il explique la quantification de certaines grandeurs (énergie, moment cinétique), et propose le principe de l'exclusion Poly. Les travaux de *Broglie* (1923)

expliquent que le nouveau concept de particule généré par la dualité onde-particule conduit à la mécanique des ondes [31].

Les méthodes de mécanique quantique utilisent la distribution d'électrons répartis dans les orbitales autour des molécules, impliquant généralement un temps de calcul long, ce qui limite leur utilisation à de petites molécules ou nécessite l'utilisation de nombreuses approximations. Ils sont particulièrement adaptés pour calculer la charge statique et le potentiel, l'approche du mécanisme de réaction ou de la polarisation. L'objectif principal de la mécanique quantique est de déterminer l'énergie et la distribution des électrons [31].

La chimie quantique définit la structure moléculaire comme le noyau atomique autour duquel les électrons tournent, ce qui est décrit par la probabilité qu'il existe à un certain point et est représenté par une orbite. La base des équations de chimie quantique est de résoudre l'équation de *SCHRÖDINGER* écrite pour l'état stationnaire [31].

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

Où :

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

$E$  : Energie totale d'une molécule.

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

Uniquement pour les atomes d'hydrogène et les systèmes à un électron, une solution exacte à cette équation est possible. Pour les systèmes multiélectroniques, des méthodes approximatives sont utilisées pour approcher l'équation de *SCHRÖDINGER* [31].



### III.3 L'Approximation Born-Oppenheimer

Cette méthode est aujourd'hui à la base de nombreux calculs en physique des matériaux [32].

Partant du simple constat que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux atomiques, on peut classiquement dire qu'ils se déplacent beaucoup plus vite. Par conséquent, on peut considérer que les électrons évoluent dans le potentiel électrique généré par les atomes fixes. Alors, la fonction d'onde électronique  $\psi_{el}(\vec{r}, \vec{R})$  dépend clairement  $\vec{r}$  de la coordonnée  $\vec{r}$ , et le paramètre dépend de  $\vec{R}$ . L'équation de *Schrödinger* est résolue en deux étapes : Premièrement, nous résolvons l'équation électronique en plaçant un noyau fixe, puis résolvons l'équation nucléaire du potentiel électrique généré par l'électron [32].

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque le couplage entre le mouvement électronique et le mouvement nucléaire est négligeable, c'est-à-dire que lorsque la fonction d'onde  $\psi_{el}$  ne change pas avec le changement du noyau, elle est valide. Lorsqu'il traite des problèmes tels que des problèmes de collision ou des problèmes d'intersection de surface d'énergie potentielle, il atteint sa limite. Cependant, de nombreuses études sur les agrégats ont été réalisées dans cette fourchette approximative, et ce cadre sera le point de départ des travaux présentés dans ce manuscrit [32].

### III.4 L'Approximation Hartree-Fock

*Hartree-Fock* se rapproche du remplacement des systèmes à N électrons par N systèmes à un seul électron qui se déplacent à travers des potentiels (vraisemblablement fixes) générés par des noyaux atomiques et d'autres électrons. Il est basé sur l'approximation orbitale, qui comprend l'écriture de la fonction d'onde  $\Psi$  sous forme de N électrons, car le produit de N fonctions d'onde  $\chi_i$ , chaque fonction d'onde dépend des coordonnées d'un seul électron. Le spin électronique peut être considéré en introduisant une fonction de spin, qui peut être développée à partir de deux fonctions  $\alpha$  et  $\beta$  caractérisées par le nombre

quantique  $m_s$  égal à  $\pm 1/2$ . Le produit de l'orbite et de la fonction de spin constitue l'orbite de spin [33].

Cependant, la fonction d'onde à N électrons décrite de cette manière ne satisfait pas le principe de *Pauli*, qui stipule que la fonction d'onde d'un système à électrons multiples doit être antisymétrique par rapport à l'agencement de deux électrons. Le produit de N fonctions monoélectroniques est symétrique par rapport à cette disposition. La description de la description de la fonction d'onde par le déterminant de *Slater* composé de N orbitales de spin  $\chi$  allège cette contrainte [33].

### III.5 Dynamique moléculaire

Nous utilisons la dynamique moléculaire pour mener des études conformationnelle et affiner les structures obtenues par rayons X. La dynamique moléculaire est une méthode pour étudier le mouvement et l'évolution de la configuration spatiale des systèmes moléculaires. En pratique, une fonction d'énergie potentielle donnée et son champ de force associé peuvent être manipulés en résolvant les équations classiques du mouvement *newtonien* [34].

En raison de la vibration atomique dépendante de la température, le mouvement des atomes est inhérent à tout système chimique. Au niveau moléculaire, cet effet se traduit par une compression / extension de la liaison ou des modifications des angles de liaison ou de torsion [34].

#### Principes de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une technique de modélisation informatique à travers laquelle les principes de la mécanique newtonienne classique décrivent l'évolution des molécules au fil du temps ou des trajectoires. En dynamique moléculaire, nous essayons de simuler un mouvement intramoléculaire, qui peut ensuite être visualisé en temps réel. Ces

mouvements correspondent à des vibrations autour de l'énergie minimale ou à un chemin d'une énergie minimale à une autre énergie minimale. Si l'énergie virtuelle fournie au système est suffisamment élevée, une barrière énergétique majeure peut être surmontée [34].

Le principal avantage de la dynamique moléculaire est que la conformation à laquelle elle conduit est moins dépendante de la structure initiale que la conformation obtenue par la mécanique moléculaire. Depuis 1990, l'accès à des ressources informatiques de plus en plus puissantes a permis de développer des méthodes de calcul de dynamique moléculaire à double finalité [34] :

- ✓ Simuler le mouvement de la molécule, et si possible effectuer une description thermodynamique du système étudié (entropie, énergie libre, etc.).
- ✓ En permettant d'éviter plus facilement des minima multiples, la structure peut être optimisée de manière plus efficace, en particulier lorsque le recuit simulé est introduit dans le calcul. Grâce à la simulation, la plage de temps actuelle est d'environ  $10^{-14}$  à  $10^{-10}$ . D'autre part, la dynamique moléculaire simule le mouvement instantané et le mouvement actuel d'un système moléculaire. Pour cette raison, chaque atome est considéré comme une particule, soumise à sa loi d'action de masse Newton  $\sum \vec{F} = \overline{m\vec{a}}$

### III.6 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Théorie fonctionnelle de la densité DFT «*Density Functional Theory*» est une méthode de chimie quantique. La clé de cette méthode est d'utiliser à bon escient la fonction de densité électronique  $\rho(r)$  du système comme variable de base pour définir l'énergie. La densité électronique sur laquelle se fonde cette théorie n'est fonction que de 3 variables ( $x, y, z$ ). Cela réduit considérablement le temps de calcul et permet de grands systèmes qui ne peuvent pas être étudiés par des calculs *ab initio* à grande échelle basés sur la fonction d'onde variable  $3N$  (où  $N$  est le nombre de particules dans le système) [35].

Le principe de cette méthode est d'évaluer l'énergie de l'état fondamental d'un système à  $n$  électrons soumis à un potentiel externe  $v(r)$  à travers une variante impliquant la densité électronique  $\rho(r)$  [35]. Sur la base du concept de densité électronique, plusieurs tentatives pour réaliser un formalisme quantique ont été proposées. Le premier concept de DFT a été proposé par *Hohenberg* et *Kohn* en 1964. Ils ont prouvé qu'une densité d'électrons donnée est liée à un *hamiltonien* unique, et vice versa. Ensuite, *Kohn* et *Sham* ont joué le rôle d'une fonction dite de corrélation d'échange, qui modélise la corrélation électronique dans les calculs de chimie quantique [35].

Le but de la méthode DFT est de trouver une fonctionnelle qui permette de relier la densité et l'énergie (la fonctionnelle combine un scalaire avec une fonctionnelle : c'est une fonction de la fonctionnelle) [35].

### III.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur deux théorèmes de base prouvés par *Hohenberg* et *Kohn* [36].

- Théorème 1 (densité comme variable de base) : L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est la seule fonction de la densité de particules  $\rho(r)$  donnée par le potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Qu'est-ce qui équivaut à l'écriture [36] :

$$E = E[\rho(r)] \tag{III.2}$$

- Théorème 2. (Principe variationnel): La fonction d'énergie totale de tout système multi-particules à une valeur minimale, qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental [36].

Ce qui se traduit par une relation :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \tag{III.3}$$

$\rho_0$  : Densité de l'état fondamental.

### III.6.2 Les équations de Kohn et Sham

En principe, la densité électronique de l'état fondamental peut être calculée en minimisant directement cette fonction. Cependant, à l'heure actuelle, il n'y a pas de formule exacte pour exprimer l'énergie cinétique en tant que fonctionnelle de densité électronique. L'un des moyens de résoudre ce problème est d'utiliser la formule de Kohn et Sham. Ce dernier montre comment remplacer plusieurs interacteurs par un simple système de particules non interagissantes de même densité électronique  $\rho(r)$  à l'état fondamental. En définissant la fonction suivante  $G[\rho]$ , ils ont extrait la contribution de Hartree  $V_H$  de  $F[\rho]$  [36] :

$$F[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 + G[\rho] \quad (\text{III.4})$$

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{III.5})$$

Où :

$T_s(\rho)$  : Est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction de densité.

$\rho(r)$  et  $E_{xc}[\rho]$  : contient les énergies d'échange et de corrélation du système avec interaction:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_H[\rho] \quad (\text{III.6})$$

## III.7 Formes approximatives utilisés en DFT

### III.7.1 L'approximation locale LDA

La principale difficulté dans le développement du formalisme de *Kohn-Sham* réside dans la construction de fonctions liées à l'échange. Une approximation locale appelée "LDA" signifie que, en première approximation, la densité peut être considérée comme localement constante. Par conséquent, nous pouvons définir l'énergie liée à l'échange comme suit [37]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad (\text{III.7})$$

Où

$\epsilon_{xc}(\rho)$  : est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Cette approximation provient directement du modèle homogène d'électrons gazeux. En revanche, si l'énergie de corrélation d'échange est divisée en deux (énergie d'échange  $\epsilon_x$  et énergie de corrélation  $\epsilon_c$ ), telles que [37] :

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (\text{III.8})$$

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par *Dirac* comme approximation de  $\epsilon_x$ :

$$K_D[\rho(\mathbf{r})] = C_x \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (\text{III.9})$$

$$C_x = \frac{3}{4} * \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$$

La fonction de corrélation la plus largement utilisée a été développée par *Vosko, Wilk* et *Nusair* en 1980. Ces auteurs ont utilisé les calculs de Monte Carlo effectués par *Ceperley* et *Alder* pour ajuster les expressions analytiques de l'énergie pertinente. L'abréviation de cette fonction est "VWN" [37].

En fait, la méthode LDA est plus efficace que le calcul *Hartree-Fock*. Cependant, on peut voir que généralement cette approximation a tendance à raccourcir la longueur de liaison dans la molécule et donc à surestimer l'énergie de liaison. De plus, il est très courant que les barrières pour activer les réactions chimiques soient largement sous-estimées. En revanche, la fréquence de vibration est généralement très cohérente avec l'expérience (la différence est généralement inférieure à 5%) [37].

### III.7.2 L'approximation des gradients généralisés GGA

La densité électronique du système n'est pas seulement inégale, mais change également très rapidement dans l'espace (lors du passage d'une couche électronique d'un atome à un autre, ou d'un atome d'une molécule à une autre couche électronique). Par conséquent, la première amélioration que l'on peut apporter à la méthode LDA est d'exprimer la fonction d'énergie liée à l'échange en fonction de la densité électronique et de son gradient [37].

Cette technique est appelée "*Approximation d'expansion de gradient*" (GEA). Il est efficace pour les systèmes où la densité électronique ne change que lentement. Pour les systèmes chimiques, il a été constaté que ses performances sont pires que celles du LDA. Ensuite, la solution consiste à réécrire les expressions liées à l'échange sous une forme similaire à LDA [37] :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (\text{III.10})$$

Où

$\epsilon_{xc}^{GGA}$  : est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Par conséquent, la difficulté réside dans la recherche de l'expression analytique de  $\epsilon_{xc}^{GGA}$ . Depuis, de nombreuses fonctions ont été développées, qui peuvent être échangées ou connectées. Les fonctions d'échange de Becke (B88) et de Perdew et Wang (PW91) sont les plus connues et les plus largement utilisées. Pour la corrélation, nous avons les fonctions de Perdew (P86), Lee, Yang et Parr (LYP) et Perdew et Wang (PW91). Par rapport à l'approximation LDA locale, toutes ces fonctions peuvent améliorer l'estimation de l'énergie de liaison et de la barrière énergétique dans la molécule [37].

### III.7.3 Fonctionnelle hybride B3LYP

La fonction hybride B3LYP (Becke 3 paramètres *Lee-Yang-Parr*) est une fonction à trois paramètres qui combine les fonctions d'échange local, d'échange Becke et d'échange *HF*, et la fonction de corrélation locale (VWN), et a été corrigée et Parr pour les gradients de Lee et Yang [38]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN} \quad (\text{III.11})$$

Ou ajustez les paramètres  $a_0$ ,  $a_x$  et  $a_c$  à 0,20, 0,72 et 0,81, respectivement.

## III.8 Logiciel utilisés

Pour ce travail, nous utilisons principalement le programme Gaussian09 et son interface graphique GaussView version 5.0.8 pour les calculs, et le programme ChemDraw Ultra version 8.0.3 pour les calculs graphiques [39].

### Gaussian 09

Gaussian09 (édition 2009) est le dernier programme de structure électronique de la série Gaussian. Ce dernier est un logiciel de chimie numérique créé par John Pople et ses collaborateurs en 1970. Les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres peuvent l'utiliser pour étudier des molécules et des réactions dans le cadre d'une variété de conditions, y compris des résultats difficiles ou impossibles à observer expérimentalement pour les espèces et les composés, comme la courte durée de vie des structures intermédiaires et transitionnelles [39].

Gauss prédit l'énergie, la structure moléculaire et la fréquence de vibration des systèmes moléculaires selon les lois de base de la mécanique quantique, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires dérivées de ces types de calcul de base [39].



### GaussView

GaussView est une interface graphique complète qui peut utiliser Gaussian de manière plus intuitive et visualiser les résultats. Avec GaussView, nous pouvons utiliser la fonction de construction de molécules pour construire rapidement et efficacement des systèmes moléculaires qui nous sont liés. Vous pouvez également l'utiliser pour configurer et démarrer des calculs gaussiens et visualiser divers résultats [39].

GaussView comprend d'excellents constructeurs moléculaires, qui peuvent être rapidement construits même pour les grosses molécules [39] :

- ✓ Construire des molécules à travers des atomes, des cycles, des groupes et des acides aminés.
- ✓ Importer des molécules d'autres sources, il suffit de les ouvrir.
- ✓ Vous pouvez également ajouter automatiquement de l'hydrogène du fichier PDB à la structure avec une excellente fiabilité.
- ✓ Même les très grosses molécules peuvent être tournées en 3 dimensions.

**CHAPITRE VI**  
**Etude des propriétés structurales**  
**et électronique**

## IV.1 Introduction

La modélisation moléculaire est nécessaire pour interpréter et comprendre les observations expérimentales. Toutes les propriétés sont liées à la nature de la molécule et à sa forme dans le domaine moléculaire. Pouvoir améliorer la molécule à travers un modèle théorique (méthodes de chimie quantique) c'est se rapprocher de la conformation moléculaire observée initialement.

Dans cette étude, la meilleure méthode sera déterminée ainsi que la base nécessaire pour cette dernière. Une étude a été réalisée à l'aide d'un programme Gaussien 09, nous avons effectué des calculs d'optimisation géométrique pour la triphénylamine. Nous nous sommes basés sur la méthode de Hartree-Fock, et la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais : DFT pour Density Functional Theory) avec la fonctionnelle B3LYP en utilisant les bases suivantes : 6-31 G (d, p) ,6-31 G(d). Nous discutons également de l'étude de l'effet optique non linéaire, ainsi que de l'analyse HOMO-LUMO et d'une bonne analyse orbitale naturelle (NBO).

## IV.2 Optimisation de la géométrie

L'optimisation géométrique est une technique utilisée par tous les informaticiens. C'est une façon de prendre des approximations géométriques grossières et de les rendre aussi précises que possible. Il s'agit d'une série d'itérations effectuées sur la molécule jusqu'à ce que l'énergie de la molécule atteigne un minimum [1][40].

Pour commencer le processus, vous devez déterminer une géométrie initiale, puis effectuer une série de calculs. Deux types de calculs peuvent être effectués [40] :

- L'Approximation Hartree-Fock.
- Fonctionnelle hybride DFT- B3LYP.

## IV.3 Orbitales moléculaire HOMO/LUMO

Le terme Frontier Orbitals (FMO) fait référence à deux types différents d'orbitales définies HOMO (orbitale moléculaire la plus grande occupée, orbitale moléculaire occupée à la plus haute énergie) et LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse, énergie la plus basse) orbitales moléculaires inoccupées. Habituellement, il arrive aussi d'utiliser le terme SOMO (n'occupe que les

orbitales moléculaires, seules les molécules occupent les orbitales) pour décrire la structure électronique des espèces radicalaires [2][41]

Orbitales HOMO/ LUMO Elles sont importantes pour l'établissement de liaisons chimiques et la spectroscopie. En particulier, lorsque l'HOMO orbital d'une molécule il interagit avec le LUMO orbital d'une autre molécule de réactif, une liaison chimique est établie, résultant en une nouvelle configuration stable. En spectroscopie, les propriétés et les différences d'énergie des orbitales HOMO/LUMO peuvent fournir des informations telles que la stabilité moléculaire et la réactivité, ainsi que son analyse et sa caractérisation structurale [2].[41].

Les caractéristiques du donneur et de l'accepteur d'électrons peuvent être dérivées de la valeur énergétique de l'orbitale moléculaire (HOMO, LUMO) [3].[35]

HOMO : Reflète les caractéristiques du donneur d'électrons (nucléophiles) de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus il est facile pour les molécules de céder des électrons.

LUMO : Reflète les propriétés du récepteur électrique (électrophile) de la molécule. Plus l'énergie de cette MO est faible, plus il est facile pour la molécule d'accepter des électrons.

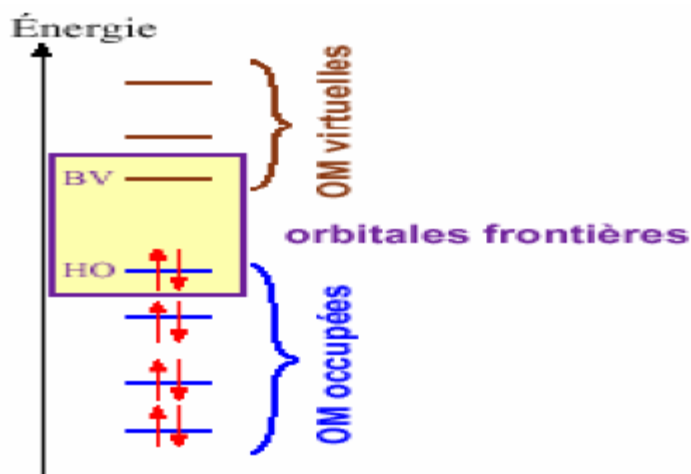


Figure IV-1 Diagramme énergétique des orbitales moléculaires frontières [3].[35].

La théorie OMF indique que la réactivité entre deux composants est déterminée par la plus petite différence d'énergie entre l'HOMO d'un réactif et le LUMO de l'autre réactif. Plus la différence d'énergie est faible, plus l'interaction limite est stable et plus la réactivité chimique est élevée (réaction rapide et accélérée) [3].[35].

### IV.3 Méthodes de calcul utilisées

La molécule a été optimisée initialement par logiciel Gaussien 09, avec les différentes méthodes de calcul suivantes : HF [6-31G (d, p) /6-31G(d)] et DFT- B3LYP [6-31G (d,p)/6-31G(d). Les énergies HOMO-LUMO ont été calculées en utilisant la méthode DFT-B3LYP (6-31G(d,p)) à partir de la géométrie optimisée de la molécule. Utilisez ensuite pour estimer certains paramètres de la réactivité chimique globale, tels que le potentiel chimique ( $\mu$ ) et l'électronégativité ( $\chi$ ). De plus, la charge de Mulliken, le diagramme de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et le moment dipolaire de la triphénylamine sont calculés de la même manière. Des analyses NBO de cette structure ont également été réalisées.

### IV.4 Résultats et discussion

#### IV.4.1 Géométrie moléculaire

Les paramètres géométriques de Triphénylamine ont été optimisés par les méthodes HF et la méthode DFT, les résultats de calcul sont donnés dans le tableau (IV.1). La structure et la numérotation des atomes correspond de la molécule est présentée dans la Figure IV.2.

L'efficacité des méthodes théoriques utilisées dans les calculs peuvent être évaluée par comparaison des résultats obtenus avec les résultats initiaux. Les calculs visent les longueurs des liaisons, les angles de valence et les angles dièdres pour le Triphénylamine (tableau VI.2).

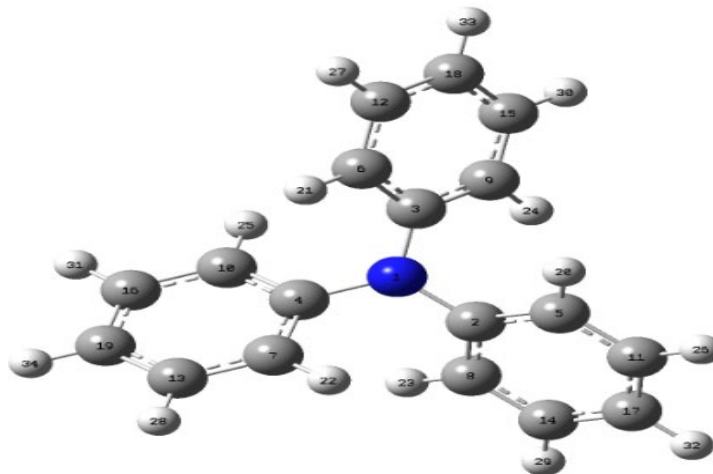


Figure IV-21 Conformation 3D de Triphénylamine après optimisation (B3LYP (6-31G (d, p)) (GaussView 3.09)).:

Tableau IV 1 Paramètres de liaison de Triphénylamine

liaison	Valeurs Initiales	Valeurs Finales		Valeurs Finales		Liaison	Valeurs Initiales	Valeurs Finales		Valeurs Finales	
		HF (6-31G (d,p))	HF (6-31G (d))	DFT (6-31G (d,p))	DFT (6-31G (d))			HF (6-31G (d,p))	HF (6-31G (d))	DFT (6-31G (d,p))	DFT (6-31G (d))
N1-C2	1.3537	1.4161	1.4162	1.4217	1.4217	C9-H24	1.0226	1.0746	1.0743	1.0847	1.0854
N1-C3	1.3666	1.4162	1.4162	1.4216	1.4216	C10-C16	1.4048	1.384	1.3843	1.3933	1.3935
N1-C4	1.3542	1.4162	1.4163	1.4216	1.4216	C10-H25	1.0234	1.0746	1.0743	1.0847	1.0854
C2-C5	1.4169	1.3914	1.3915	1.4044	1.4045	C11-C17	1.4067	1.3851	1.3854	1.3962	1.3965
C2-C8	1.419	1.3914	1.3915	1.4044	1.4044	C11-H26	1.0226	1.076	1.0756	1.0863	1.087
C3-C6	1.4217	1.3913	1.3915	1.4044	1.4046	C12-C18	1.4049	1.3851	1.3854	1.3962	1.3965
C3-C9	1.4229	1.3914	1.3915	1.4044	1.4045	C12-H27	1.0225	1.076	1.0756	1.0863	1.087
C4-C7	1.4172	1.3913	1.3915	1.4044	1.4045	C13-C19	1.4067	1.3851	1.3854	1.3962	1.3965
C4-C10	1.4182	1.3913	1.3915	1.4044	1.4045	C13-H28	1.0225	1.076	1.0756	1.0863	1.087
C5-C11	1.4092	1.384	1.3843	1.3933	1.3936	C14-C17	1.4045	1.3852	1.3854	1.3962	1.3965
C5-H20	1.0231	1.0746	1.0743	1.0847	1.0854	C14-H29	1.0226	1.076	1.0756	1.0863	1.087
C6-C12	1.408	1.384	1.3843	1.3932	1.3935	C15-C18	1.4037	1.3852	1.3854	1.3962	1.3965
C6-H21	1.0231	1.0746	1.0743	1.0847	1.0853	C15-H30	1.0227	1.076	1.0756	1.0863	1.087
C7-C13	1.4094	1.384	1.3843	1.3933	1.3935	C16-C19	1.4046	1.3852	1.3854	1.3962	1.3965
C7-H22	1.023	1.0746	1.0743	1.0847	1.0854	C16-H31	1.0225	1.076	1.0756	1.0863	1.087
C8-C14	1.4048	1.384	1.3843	1.3932	1.3936	C17-H32	1.0225	1.0754	1.0751	1.0856	1.0863
C8-H23	1.023	1.0746	1.0743	1.0847	1.0854	C18-H33	1.0222	1.0754	1.0751	1.0856	1.0863
C9-C15	1.4052	1.384	1.3843	1.3932	1.3936	C19-H34	1.0226	1.0754	1.0751	1.0856	1.0863

• *Tableau IV.2 Paramètres de l'angles de valence de Triphénylamine*

Angle	Valeurs Initiales	Valeurs Finales		Valeurs Finales		Angle	Valeurs Initiales	Valeurs Finales		Valeurs Finales	
		HF (6-31G (d,p))	HF (6-31G (d))	DFT (6-31G (d,p))	DFT (6-31G (d))			HF (6-31G (d,p))	HF (6-31G (d))	DFT (6-31G (d,p))	DFT (6-31G (d))
C2-N1-C3	121.2018	120.0121	120.0109	120.0054	120.0073	C16-C10-H25	118.0742	120.1967	120.172	120.2988	120.285
C2-N1-C4	117.2279	119.9995	119.9998	119.9932	119.987	C5-C11-C17	10.0853	120.5686	120.561	120.6217	120.6153
C3-N1-C4	120.7036	119.9884	119.9893	120.0014	120.0058	C5-C11-H26	120.3162	119.3609	119.3617	119.2809	119.2765
N1-C2-C5	122.308	120.5014	120.5129	120.5429	120.5384	C17-C11-H26	119.5951	120.0656	120.0723	120.091	120.1022
N1-C2-C8	119.821	120.5028	120.5148	120.5263	120.5332	C6-C12-C18	119.8387	120.5662	120.5589	120.6279	120.6205
C5-C2-C8	117.6926	118.9958	118.9723	118.9308	118.9283	C6-C12-H27	120.3735	119.3632	119.3638	119.2782	119.2712
N1-C3-C6	122.2152	120.4988	120.5106	120.5352	120.5305	C18-C12-H27	119.7836	120.0657	120.0724	120.0876	120.1022
N1-C3-C9	121.6192	120.5033	120.5151	120.5396	120.5538	C7-C13-C19	120.0773	120.5641	120.5569	120.6218	120.6163
C6-C3-C9	116.0175	118.9979	118.9743	118.9252	118.9156	C7-C13-H28	120.291	119.3654	119.3659	119.282	119.275
N1-C4-C7	123.1136	120.4984	120.51	120.5338	120.5322	C19-C13-H28	119.6305	120.0656	120.0723	120.09	120.1027
N1-C4-C10	119.0232	120.499	120.5114	120.5369	120.5467	C8-C14-C17	119.6564	120.5688	120.5613	120.6216	120.6129
C7-C4-C10	117.7986	119.0026	118.9786	118.9293	118.921	C8-C14-H29	119.9171	119.3621	119.3625	119.2827	119.2759
C2-C5-C11	120.9611	120.329	120.3506	120.3094	120.3181	C17-C14-H29	120.4215	120.0641	120.0712	120.0894	120.105
C2-C5-H20	120.3461	119.4803	119.4826	119.3895	119.3909	C9-C15-C18	119.6631	120.5667	120.5593	120.6225	120.6168
C11-C5-H20	118.6823	120.1903	120.1664	120.301	120.291	C9-C15-H30	120.1385	119.3635	119.3639	119.2782	119.2707
C3-C6-C12	122.1088	120.3291	120.3506	120.3095	120.3235	C16-C10-H25	118.0742	120.1967	120.172	120.0931	120.1067
C3-C6-H21	120.4767	119.4778	119.4804	119.4056	119.3974	C5-C11-C17	10.0853	120.5686	120.561	120.6222	120.616
C12-C6-H21	117.3962	120.1927	120.1687	120.2848	120.2791	C5-C11-H26	120.3162	119.3609	119.3617	119.2812	119.2704

Angle	Valeurs Initiales	Valeurs Finales		Valeurs Finales	
		HF (6-31G (d,p))	HF (6-31G (d))	DFT (6-31G (d,p))	DFT (6-31G (d))
C4-C7-C13	120.9024	120.3271	120.3488	120.3114	120.3226
C4-C7-H22	120.3677	119.4765	119.4791	119.3956	119.3996
C13-C7-H22	118.7282	120.1961	120.1718	120.293	120.2778
C2-C8-C14	121.6019	120.3288	120.3504	120.3116	120.3218
C2-C8-H23	120.5528	119.4802	119.483	119.394	119.3897
C14-C8-H23	117.8224	120.1906	120.1664	120.2944	120.2885
C3-C9-C15	122.4286	120.3285	120.35	120.3142	120.3272
C3-C9-H24	121.0291	119.4777	119.4805	119.3967	119.3972
C15-C9-H24	116.5127	120.1934	120.1692	120.2891	120.2756
C4-C10-C16	121.5502	120.3269	120.3485	120.3106	120.323
C4-C10-H25	120.3644	119.4761	120.0109	119.3906	119.3919

Angle	Valeurs Initiales	Valeurs Finales		Valeurs Finales	
		HF (6-31G (d,p))	HF (6-31G (d))	DFT (6-31G (d,p))	DFT (6-31G (d))
C18-C15-H30	120.1911	120.0649	120.0718	120.0902	120.1076
C10-C16-C19	119.6708	120.5642	120.5571	119.1953	119.1947
C10-C16-H31	119.8949	119.3665	119.3666	120.4014	120.4026
C19-C16-H31	120.432	120.0643	120.0714	120.4034	120.4027
C11-C17-C14	119.9559	119.1984	119.1939	119.1914	119.1875
C11-C17-H32	120.3632	120.4016	120.4036	120.4041	120.4032
C14-C17-H32	119.6807	120.3999	120.4024	120.4045	120.4093
C12-C18-C15	119.7745	119.2013	119.1966	119.1952	119.1923
C12-C18-H33	120.312	120.3997	120.4019	120.4039	120.4035
C15-C18-H33	119.9134	120.399	120.4014	120.4009	120.4042
C13-C19-C16	119.9795	119.2047	119.1998	119.2782	120.1067



D'après les calculs que nous avons faits avec les différentes méthodes, nous concluons que la meilleure méthode est DFT/B3LYP (6-31G (d,p)), car elle gagne une petite énergie. Les résultats de l'Energie de la molécule sont regroupés dans le tableau IV-3.

Tableau IV.3 Les valeurs d'énergie par différentes méthodes avec différentes bases.

Energie	(6-31G (d,p))	6-31G (d)
HF	-744.837305	-744.810396
DFT B3LYP	-749.7211779	-749.697342

#### IV.4.2 Analyse des charges de Mulliken

Afin d'analyser la charge, nous considérons la valeur de la charge atomique selon l'analyse démographique de Mulliken. La charge Mulliken est le plus simple déterminé par la mécanique quantique. L'analyse de la population de Mulliken répartit la charge en fonction de l'occupation orbitale atomique. La population qui se chevauche entre les paires d'atomes est divisé également entre deux atomes, quelles que soient les différences électronégativité. La charge obtenue dépend en grande partie de la cardinalité de l'orbitale Utilisé en informatique quantique [4].[42].

Tableau IV.4 Charges atomiques Mulliken de triphénylamine par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d,p)).

Atome	Charge	Atome	Charge	Atome	Charge	Atome	Charge
1N	-0.641360	10C	-0.103083	19C	-0.085379	28H	0.086428
2C	0.246961	11C	-0.096633	20H	0.098492	29H	0.086388
3C	0.247009	12C	-0.096465	21H	0.098461	30H	0.086395
4C	0.246408	13C	-0.096620	22H	0.098503	31H	0.086429
5C	-0.103230	14C	-0.096602	23H	0.098475	32H	0.082172
6C	-0.103264	15C	-0.096463	24H	0.098497	33H	0.082175
7C	-0.102976	16C	-0.096623	25H	0.098502	34H	0.082218
8C	-0.103223	17C	-0.085434	26H	0.086397		
9C	-0.103440	18C	-0.085516	27H	0.086400		

Les calculs de charge atomique jouent un rôle important dans les études de mécanique quantique des systèmes moléculaires car ils sont utilisés pour expliquer les moments dipolaires moléculaires, les structures électroniques et les polarisabilités et donc les réactivités chimiques. De l'analyse de la charge atomique de triphénylamine, il ressort que l'atome d'azote a la charge négative maximale de -0.641360 e.

La plupart des atomes de carbone sont également chargés négativement, à l'exception (2) C, (3) C, (4) C chargés positivement. Les atomes d'hydrogène sont également chargés positivement.

#### IV.4.3 Potentiel électrostatique moléculaire

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) utilisé pour tenir compte des interactions électrostatiques dans une variété de systèmes chimiques [5][43]. A tout point  $\vec{r}$ , le potentiel moléculaire électrostatique  $V(\vec{r})$  à proximité d'une molécule est la force agissant sur une charge de test positive (un proton) située en  $\vec{r}$  à travers le nuage de charge électrique généré à travers les molécules électrons et noyaux. Pour le système actuel, les valeurs  $V(\vec{r})$  ont été calculées en utilisant l'équation suivant [5][43] :

$$V(\vec{r}) = \sum_A \frac{Z_A}{(|\vec{R}_A - \vec{r}|)} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{(|\vec{r}' - \vec{r}|)} d\vec{r}' \quad (\text{IV.1})$$

Où :

$Z_A$  : La charge du noyau A, situé en  $\vec{R}_A$ .

$\rho(\vec{r}')$  : La fonction de densité électronique de la molécule.

Le MEP de triphénylamine utilisant la géométrie optimisée DFT-B3LYP/6-31G (d, p) a été calculé, et sa carte de surface est illustrée à la figure VI.3. Cette figure montre les valeurs de potentiel électrostatique en utilisant un schéma de code couleur. La valeur la plus négative est caractérisée par le rouge, qui suggère les sites privilégiés pour une éventuelle attaque électrophile. Les régions les plus chargées positivement apparaissent en bleu foncé, ce qui indique à son tour les sites favoris pour une attaque nucléophile. Les limites déterminées sont  $-2.155e^{-2}$  (rouge le plus profond) et  $+2.155e^{-2}$

(bleu le plus profond), avec l'échelle intermédiaire des couleurs passant du rouge à l'orange, au jaune, au vert et au bleu dans l'ordre, comme le montre la figure IV.3.

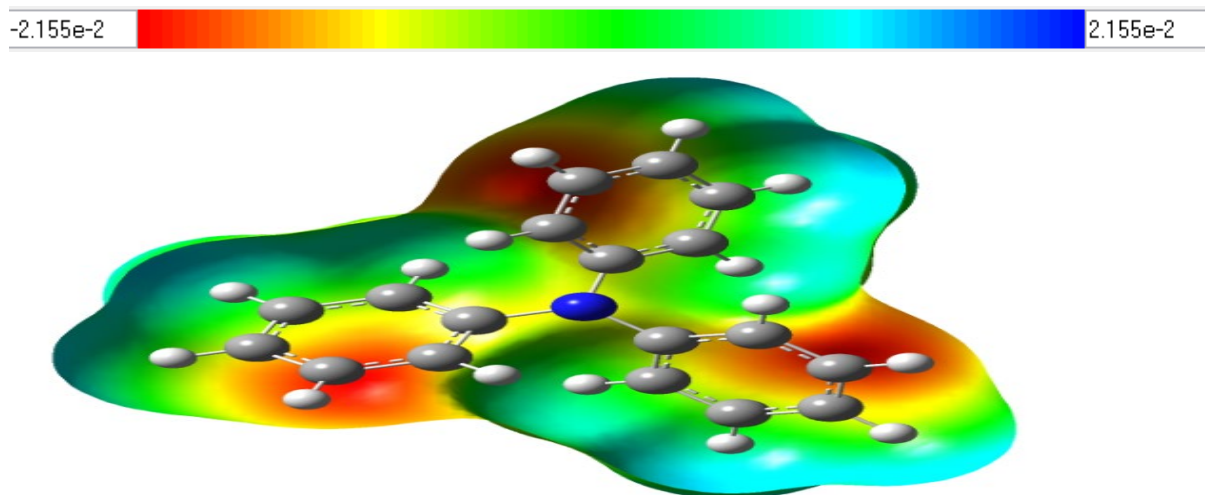


Figure IV-3 Carte de potentiel électrostatique moléculaire de triphénylamine.

#### IV.4.4 Effets optiques non linéaires

Les propriétés optiques non linéaires (NLO) des molécules jouent un rôle important dans la liaison et la délocalisation de la densité électronique des NBO occupés de type Lewis (donneur) vers des modèles non de type Lewis. En particulier, les molécules organiques sont causées par le mouvement du nuage d'électrons  $\pi$  du donneur à l'accepteur, le temps de réponse NLO rapide, le seuil de dommage laser élevé et la constante diélectrique faible. Bien que les molécules organiques présentent ces avantages, elles présentent également plusieurs inconvénients du NLO: elles présentent généralement une faible stabilité thermique et ont tendance à se détendre lorsqu'elles sont orientées au hasard [6].[44].

L'effet NLO est produit par l'interaction de champs électromagnétiques dans divers milieux, résultant en un nouveau champ avec des changements de phase, de fréquence, d'amplitude ou d'autres caractéristiques de propagation du champ incident. La réponse optique non linéaire de molécules isolées dans le champ électrique  $E_i(x)$  peut être exprimée par l'expansion en série de Taylor du moment dipolaire total provoqué par le champ électrique  $\mu_{\text{tot}}$  [6][44].

$$\mu_{\text{tot}} = \mu_0 + a_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_{jk} + \dots \quad (\text{IV.2})$$

Où :  $\alpha$  est la polarisabilité linéaire,  $\mu_0$  est le moment dipolaire permanent et  $\beta_{ijk}$  sont les premiers constituants tensoriels d'hyperpolarisabilité. La polarisabilité linéaire isotrope (ou moyenne) est définie par [6]:

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (\text{IV.3})$$

L'hyperpolarisabilité moyenne du premier ordre est :

$$\beta_{\text{tot}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.4})$$

Où :

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx}$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}$$

Les valeurs de polarisabilité de sortie ( $\alpha$ ) et d'hyperpolarisabilité ( $\beta$ ) de Gaussian 09 sont en unités atomiques (a.u), et les valeurs calculées ont été converties en unités électrostatiques (esu) (pour  $\alpha$ ; 1a.u =  $0.1482 * 10^{-24}$  esu), (pour  $\beta$ ; 1a.u =  $8.639 * 10^{-33}$  esu) [6][44].

Tableau IV.5 Le moment dipolaire électrique (Debye), la polarisabilité et la première hyperpolarisabilité du triphénylamine par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d,P)).

$\mu$	Valeur	$\alpha$	Valeur	$\beta$	Valeur
$\mu_x$	0.0026	$\alpha_{xx}$	-102.0436	$\beta_{xxx}$	-10.4045
$\mu_y$	0.0039	$\alpha_{yy}$	-102.0125	$\beta_{yyy}$	11.9072
$\mu_z$	0.0003	$\alpha_{zz}$	-108.6811	$\beta_{zzz}$	0.0011
$\mu_{\text{Tot(D)}}$	0.0047	$\alpha_{xy}$	0.0049	$\beta_{xyy}$	10.4164
		$\alpha_{xz}$	-0.0039	$\beta_{xxy}$	-11.8930
		$\alpha_{yz}$	0.0032	$\beta_{xxz}$	0.0042
		Total (a.u)	-312.733	$\beta_{xzz}$	0.0293
				$\beta_{yzz}$	0.0600
				$\beta_{yyz}$	0.0110
				$\beta_{xyz}$	-0.0037
				$\beta_{\text{tot}}$	<b><math>8.6415 * 10^{-2}</math></b>

#### IV.4.5 Analyse HOMO-LUMO

HOMO est un donneur d'électrons et LUMO est un accepteur d'électrons.  $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$  Energy gap est donc un indice de stabilité important. Plus la valeur est élevée, plus la stabilité du produit chimique est élevée [7].[45].

Le potentiel électrochimique ( $\mu$ ) est un descripteur global et est lié à l'électrophilie et à la nucléophilie de la molécule. C'est l'inverse de l'électronégativité de Mulliken ( $\chi$ ). Compte tenu des énergies d'HOMO et LUMO correspondant au théorème de Koopmans, le potentiel électrochimique peut être fonction du potentiel d'ionisation (PI) et de la première énergie d'affinité électronique (AE), comme indiqué ci-dessous [7][45]:

$$\mu = \frac{1}{2} [\text{PI} + \text{AE}] = \frac{1}{2} [\text{HOMO} + \text{LUMO}] = -\chi \quad (\text{IV.5})$$

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

$$\eta = \frac{1}{2} [\text{HOMO} - \text{LUMO}] \quad (\text{IV.6})$$

La mollesse (S) est donnée par l'équation suivante :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (\text{IV.7})$$

De plus, l'indice électrophile total ( $w$ ) est un autre paramètre important, qui définit la capacité de la molécule à accepter et/ou à donner des électrons, où une valeur élevée ( $w$ ) signifie que l'électrophile (accepteur) est bon, et une petite valeur ( $w$ ) indique un bon nucléophile (donneur). En d'autres termes, c'est la capacité d'obtenir des électrons pour se stabiliser.

$$w = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (\text{IV.8})$$

Tableau IV.6 Valeurs énergétiques calculées du triphénylamine dans son état fondamental par la méthode DFT/ B3LYP (6-31G (d, p)).

Niveau	Energie	Niveau	Energie	Niveau	Energie
$E_{LUMO+1}$ (ev)	-0.00941	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (ev)	-102.0436	Dureté globale ( $\eta$ )	-0.085125
$E_{HOMO}$ (ev)	-0.18214	$\Delta E_{HOMO-LUMO+1}$ (ev)	-102.0125	Potentiel chimique électronique ( $\mu$ )	-0.097015
$E_{HOMO-1}$ (ev)	-0.24414	$\Delta E_{HOMO-1-LUMO}$ (ev)	-108.6811	Indice global d'électrophilie ( $w$ )	0.0552
$E_{LUMO}$ (ev)	-0.01189	$\Delta E_{HOMO-1-LUMO+1}$ (ev)	0.0049	La mollesse (S)	-11.74743025

Les énergies HOMO-LUMO sont des descripteurs populaires de la mécanique quantique qui [49] jouent un rôle majeur dans la gouvernance d'un large éventail d'interactions chimiques. L'orbitale moléculaire de frontière donne un aperçu de la réactivité de la molécule et le site actif peut être démontré par la distribution de l'orbitale de frontière. Les compositions des orbitales de frontière HOMO-LUMO pour la triphénylamine calculées avec le niveau d'énergie orbitale DFT B3LYP/6-31G(d,p) sont montrées dans la figure IV-4. Les différences entre les énergies des orbitales sont présentées dans le tableau IV.76. Les valeurs d'énergie de l'orbitale HOMO et de l'orbitale LUMO se situaient à une valeur d'énergie de -0.18214eV et -0.01189 eV respectivement. Un écart d'énergie HOMO-LUMO plus élevé implique une énergie cinétique plus importante et une réactivité chimique élevée.

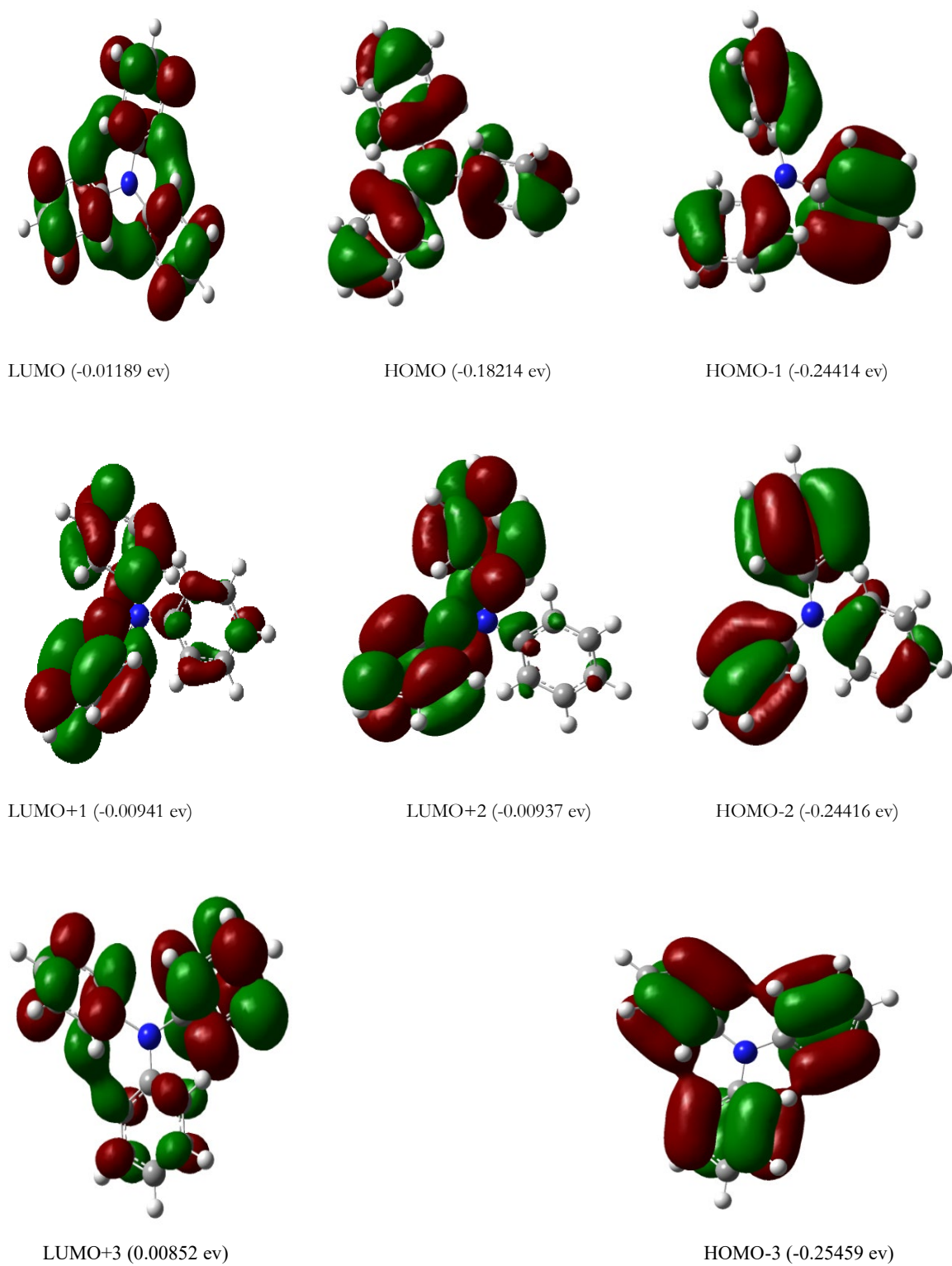


Figure IV-54 Présentation schématique des orbitales moléculaires frontières de triphénylamine.

#### IV.4.6 Analyses de la population naturelle

Une méthode d'« analyse de la population naturelle » a été développée pour calculer charges et populations orbitales des fonctions d'onde moléculaires en général atomique ensembles de bases orbitales [8][46]. L'analyse naturelle est une alternative au Mulliken conventionnel l'analyse de la population, et semble montrer une stabilité numérique améliorée et mieux décrire la distribution des électrons dans les composés à fort caractère ionique, tels que ceux contenant des atomes de métal [8][46].

Tableau IV. 87 Accumulation de charges naturelles, population d'électrons dans le noyau, cantonnière, orbitale Rydberg de la triphénylamine par la méthode DFT/ B3LYP (6- 31G (d, p)).

Atome	N	Charge(e)	Population Natural(e)			Total
			Core	Valence	Rydberg	
N	1	-0.44658	1.99922	5.43294	0.01442	7.44658
C	2	0.15068	1.99898	3.83235	0.01799	5.84932
C	3	0.15065	1.99898	3.83238	0.01800	5.84935
C	4	0.15053	1.99898	3.83249	0.01800	5.84947
C	5	-0.25560	1.99902	4.24429	0.01229	6.25560
C	6	-0.25552	1.99902	4.24420	0.01229	6.25552
C	7	-0.25541	1.99902	4.24410	0.01229	6.25541
C	8	-0.25556	1.99902	4.24426	0.01229	6.25556
C	9	-0.25558	1.99902	4.24427	0.01229	6.25558
C	10	-0.25541	1.99902	4.24410	0.01229	6.25541
C	11	-0.22866	1.99911	4.21594	0.01361	6.22866
C	12	-0.22865	1.99911	4.21593	0.01361	6.22865
C	13	-0.22870	1.99911	4.21598	0.01361	6.22870
C	14	-0.22866	1.99911	4.21594	0.01361	6.22866
C	15	-0.22865	1.99911	4.21592	0.01361	6.22865
C	16	-0.22869	1.99911	4.21597	0.01361	6.22869
C	17	-0.25471	1.99910	4.24225	0.01336	6.25471
C	18	-0.25466	1.99910	4.24220	0.01336	6.25466
C	19	-0.25459	1.99910	4.24213	0.01336	6.25459
H	20	0.25032	0.00000	0.74827	0.00141	0.74968
H	21	0.25031	0.00000	0.74828	0.00141	0.74969
H	22	0.25034	0.00000	0.74825	0.00141	0.74966
H	23	0.25031	0.00000	0.74828	0.00141	0.74969
H	24	0.25033	0.00000	0.74826	0.00141	0.74967



H	25	0.25033	0.00000	0.74826	0.00141	0.74967
H	26	0.24064	0.00000	0.75793	0.00143	0.75936
H	27	0.24064	0.00000	0.75793	0.00143	0.75936
H	28	0.24066	0.00000	0.75791	0.00143	0.75934
H	29	0.24064	0.00000	0.75794	0.00143	0.75936
H	30	0.24064	0.00000	0.75794	0.00143	0.75936
H	31	0.24066	0.00000	0.75792	0.00143	0.75934
H	32	0.23931	0.00000	0.75931	0.00138	0.76069
H	33	0.23930	0.00000	0.75932	0.00138	0.76070
H	34	0.23933	0.00000	0.75929	0.00138	0.76067

L'analyse de la population naturelle réalisée sur la structure électronique de triphénylamine clairement décrit la distribution des électrons dans diverses sous-couches de leur orbitales atomiques. L'accumulation de charges sur l'atome individuel et l'accumulation d'électrons dans le noyau, la valence et les sous-couches de Rydberg sont également présentées dans le tableau IV.7. La charge la plus électro-négative de -0.44658 e est accumulée sur l'atome d'azote. D'après un point de vue électrostatique de la molécule, ces atomes électro-négatifs ont tendance à donner un électron. Considérant que, les atomes les plus électro-positifs tels que ; H(22) ont tendance à accepter un électron. De plus, l'analyse de la population naturelle a montré que 130 électrons dans la molécule de triphénylamine sont répartis sur les sous-coques comme suit :

Core	37.98224 (99.9533% of 38)
Valence	91.73274 (99.7095% of 92)
Natural Rydberg Basis	0.28502 (0.2192% of 130)

#### IV.4.7 Analyses NBO

Les études orbitales de liaisons naturelles fournissent une méthode ingénieuse pour analyser les liaisons intra- et intermoléculaires et l'interaction entre les liaisons dans la molécule. L'analyse NBO est une source appropriée pour analyser le transfert de charge ou l'interaction conjuguatif dans le système moléculaire [9][47].

Dans le calcul du NBO de Weinhold, l'hyperconjugaison a un effet stabilisant qui résulte de la délocalisation de la densité électronique du NBO de type Lewis rempli (liaison ou paire isolée) vers une autre orbitale déficiente en électrons voisine (NBO de type non Lewis, comme l'anti-collage

ou Rydberg) lorsque ces orbitales sont bien orientées. Pour chaque donneur (NBO)(i) et accepteur (NBO)(j), l'énergie de stabilisation peut être décrite au moyen de l'énergie d'interaction de perturbation de second ordre  $E(2)$  et estimée par l'équation suivante [9][47] :

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (\text{IV.9})$$

Où :

$q_i$  : est l'occupation orbitale du donneur  $\epsilon_j$  et  $\epsilon_i$  sont les éléments diagonaux des énergies orbitales.

$F(i, j)$  est l'élément matriciel non diagonal NBO Fock.

Plus la valeur de  $E(2)$  est grande, plus l'interaction entre donneurs d'électrons et accepteurs est intense, c'est -à-dire plus tendance du don des donneurs d'électrons aux accepteurs d'électrons est grande et plus grande est la portée de la conjugaison de l'ensemble du système [44].

Les NBO sont des orbitales de paires d'électrons localisées pour des paires de liaisons et des paires solitaires [6] [44].

Tableau IV.98 Énergie de perturbation de second ordre ( $E(2)$ , kcal/mol) entre les orbitales donneur et accepteur de la triphénylamine calculée au niveau B3LYP/6-31G (d, p) de la théorie DFT.

Donor NBO (i)	Acceptor NBO (j)	E(2) kcal/m	E(j)-E(i) a.u	F (i, j) a.u
BD(1) N1-C2	RY*(1) C3	1.12	1.87	0.041
BD(1) N1-C2	RY*(1) C4	1.11	1.87	0.041
BD(1) N1-C2	RY*(1) C5	0.82	2.04	0.037
BD(1) N1-C2	RY*(1) C8	0.82	2.04	0.037
BD(1) N1-C2	BD*(1) N1-C3	1.84	1.19	0.042
BD(1) N1-C2	BD*(1) N1-C4	1.84	1.19	0.042
BD(1) N1-C2	BD*(1) C2-C5	1.21	1.33	0.036
BD(1) N1-C2	BD*(1) C2-C8	1.21	1.33	0.036
BD(1) N1-C2	BD*(1) C3-C6	1.68	1.33	0.042
BD(1) N1-C2	BD*(2) C3-C9	0.55	0.79	0.021
BD(1) N1-C2	BD*(2) C4-C7	0.55	0.79	0.021
BD(1) N1-C2	Bd*(1) C4-C10	1.68	1.33	0.042
BD(1) N1-C2	BD*(1) C5-C11	1.29	1.35	0.037
BD(1) N1-C2	BD*(1) C8-C14	1.29	1.35	0.037
BD(1) N1-C3	RY*(1) C2	1.11	1.87	0.041
BD(1) N1-C3	RY*(1) C4	1.11	1.87	0.041
BD(1) N1-C3	RY*(1) C6	0.82	2.04	0.037

BD(1) N1-C3	RY*(1) C9	0.82	2.04	0.037
BD(1) N1-C3	BD*(1) N1-C2	1.85	1.19	0.042
BD(1) N1-C3	BD*(1) N1-C4	1.84	1.19	0.042

Tableau IV.10<sup>9</sup> occupations et des énergies des orbitales moléculaires de liaison de triphénylamine calculée au niveau B3LYP/6-31G (d, p) de la théorie DFT

NBO	Occupation	Énergie	NBO	Occupation	Énergie
BD(1) (N1-C2)	1.97921	-0.75799	BD(1) (C9-H24)	1.97992	-0.51102
BD(1) (N1-C3)	1.97921	-0.75792	BD(1) (C10-C16)	1.97794	-0.68407
BD(1) (N1-C4)	1.97920	-0.75784	BD(2) (C10-C16)	1.68397	-0.24035
BD(1) (C2-C5)	1.97462	-0.68657	BD(1) (C10-H25)	1.97991	-0.51105
BD(1) (C2-C8)	1.97496	-0.68659	BD(1) (C11-C17)	1.98081	-0.68089
BD(2) (C2-C8)	1.64930	-0.24346	BD(1) (C11-H26)	1.98233	-0.51176
BD(1) (C3-C6)	1.97462	-0.68657	BD(1) (C12-C18)	1.98081	-0.68092
BD(1) (C3-C9)	1.97497	-0.68665	BD(1) (C12-H27)	1.98232	-0.51177
BD(2) (C3-C9)	1.64935	-0.24349	BD(1) (C13-C19)	1.98081	-0.68098
BD(1) (C4-C7)	1.97497	-0.68669	BD(2) (C13-C19)	1.66563	-0.23747
BD(2) (C4-C7)	1.64939	-0.24352	BD(1) (C13-H28)	1.98234	-0.51181
BD(1) (C4-C10)	1.97463	-0.68663	BD(1) (C14-C17)	1.98081	-0.68092
BD(1) (C5-C11)	1.97794	-0.68400	BD(2) (C14-C17)	1.66569	-0.23741
BD(2) (C5-C11)	1.68413	-0.24030	BD(1) (C14-H29)	1.98233	-0.51175
BD(1) (C5-H20)	1.97991	-0.51100	BD(1) (C15-C18)	1.98081	-0.68093
BD(1) (C6-C12)	1.97794	-0.68404	BD(2) (C15-C18)	1.66566	-0.23742
BD(2) (C6-C12)	1.68408	-0.24032	BD(1) (C15-30)	1.98233	-0.51178
BD(1) (C7-C13)	1.97794	-0.68411	BD(1) (C16-C19)	1.98081	-0.68095
BD(1) (C7-H22)	1.97993	-0.51104	BD(1) (C16-H31)	1.98233	-0.51181
BD(1) (C8-C14)	1.97794	-0.68404	BD(1) (C17-H32)	1.98298	-0.51179
BD(1) (C8-H23)	1.97992	-0.51099	BD(1) (C18-H33)	1.98297	-0.51179
BD(1) (C9-C15)	1.97793	-0.68406	BD(1) (C19-H33)	1.98298	-0.51185

## Conclusion

Dans cette étude, la géométrie optimisée pour le triphénylamine a été obtenues en utilisant la DFT avec la base B3LYP/6-31G (d, p). Les résultats de calcul obtenus par les méthodes de Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de densité nous permet de déterminer plusieurs propriétés

moléculaires, et paramètres géométriques. Une analyse de la distribution de la charge atomique partielle à révéler une concentration de charge négative au niveau de l'atome de carbone et d'azote. A l'inverse, les atomes d'hydrogène apparaissent les plus chargés positivement.

# **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif de cette mémoire était la détermination des propriétés physico-chimique, la polarisabilité, et l'analyse HOMO-LUMO de la triphénylamine utilisé dans les cellules solaires à colorant.

Dans la première partie, nous avons fait un avis général du photovoltaïque, en soumettre les différentes sources de production d'énergie électrique, en plus des différents types de cellules solaires et de leur principe de fonctionnement.

Nous avons donc constaté que ces cellules sont très coûteuses à fabriquer, ce qui limite leur utilisation pour la production d'électricité à grande échelle et qu'il est utile de penser à des procédés moins coûteux utilisant de nouveaux matériaux. En conséquence, un nouveau type de cellule solaire à été présenté, les cellules solaires dites à colorant ou cellules de Grätzel. Une attention particulière a été portée à ces cellules solaires à colorant en définissant les matériaux utilisés, puis en donnant le principe général de fonctionnement de ces cellules, puis en décrivant les différentes transformations de charge. L'étude théorique montre clairement l'intégration des principales étapes de génération de courant au sein de ce type de cellule.

Dans ce travail, nous avons appliqué deux méthodes de modélisation moléculaire ; la théorie de la fonctionnelle de densité DFT(B3LYP), méthode de Hartree Fock, avec les différentes base (6-31G (d, p)) / (6-31G (d)) pour déterminer les propriétés structurelle et électronique de la molécule.

On a fait l'optimisation de la géométrie en utilisant ces deux méthodes jusqu'à ce que l'énergie de la molécule atteigne un minimum, après le calcul on a conclu que la meilleure méthode est la fonctionnelle de densité DFT/B3LYP (6-31G (d, p)). À partir de cette meilleure géométrie on a calculé les propriétés électroniques de la molécule, telle que les charges atomiques qui jouent un rôle important dans les études de mécanique quantique et utilisé aussi pour expliquer les moments dipolaires moléculaires, potentiel électrostatique moléculaire, l'analyse HOMO-LUMO, l'analyse de la population naturel et l'analyse NBO.

# **BIBLIOGRAPHIE**

## *Référence Bibliographie*

- [1] LAHOUL Asma, « Influence-de-la-température-sur-les-caractéristiques d'une cellule solaire à base d'InGaN » mémoire de master, Université. Tlemcen, 19 juin 2016.
- [2] XPair, « Photovoltaïque - Définition », XPair.  
<https://www.xpair.com/lexique/definition/photovoltaique.htm> (consulté le mai 28, 2021).
- [3] Camille BERTRAND, « Synthèse et étude de chromophores organométalliques pour cellules solaires hybrides à colorant et à hétérojonction volumique » Thèse, L'université DE BORDEAUX, 18 décembre 2018.
- [4] Samuel DE SOUSA, « Ingénierie, Synthèse et étude de chromophores organiques et organométalliques pour cellules solaires à colorant » L'université de bordeaux, 5 Décembre 2013.
- [5] Zerguine-Bilal, « Modélisation d'un système de production électrique par la cellule photovoltaïque », Mémoire de Magister, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, 2010.
- [6] « Démantèlement et désamiantage de la centrale thermique EDF | Blog DFD », DFD, août 19, 2020. <https://www.desamiantagefrancedemolition.fr/centrale-thermique-edf-martigues/> (consulté le mai 27, 2021).
- [7] « Et si demain... Les centrales nucléaires disparaissent ? », La Tribune.  
<https://region-aura.latribune.fr/territoire/2018-12-28/et-si-demain-les-centrales-nucleaires-disparaissent-801891.html> (consulté le avr. 04, 2021).
- [8] « Comment fonctionne une centrale hydroélectrique : un peu d'histoire et les mécanismes de base », Blog WIKA, sept. 16, 2019. <https://blog.wika.fr/applications/comment-fonctionne-une-centrale-hydroelectrique-un-peu-dhistoire-et-les-mecanismes-de-base/> (consulté le avr. 04, 2021).
- [9] « SÉNÉGAL : la centrale éolienne de Taïbe Ndiaye livre ses premiers 50 MW », Afrik 21, déc. 20, 2019. <https://www.afrik21.africa/senegal-la-centrale-eolienne-de-taibe-ndiaye-livre-ses-premiers-50-mw/> (consulté le avr. 04, 2021).
- [10] « Les centrales solaires plus compétitives que les éoliennes pour François de Rugy : 08-11-2018 », Batiweb. [www.batiweb.com](http://www.batiweb.com) (consulté le avr. 04, 2021).
- [11] M.Nakoul Zakia, « Optimisation D'une Centrale Solaire a Base D'un Générateur PV », Mémoire de Magister, Université. Tlemcen, 4 juillet 2010.



- [12] Djeddour Yakoub § Bakouche Fouad, « Réalisation et Caractérisation d'une Cellule Gratzel », Mémoire de Master, Université Saad dahlab de blida, 2017-2018.
- [13] Krim Med Lamine § Debbah Houssem « Etude Par simulation d'un Générateur Photovoltaïque », Mémoire de Master, Université Badji mokhtar-annaba, Juin 2018.
- [14] « Fonctionnement ». <http://notresolairephotovoltaique.e-monsite.com/pages/1-energie-solaire-une-alternative-aux-energies-non-renouvelables/apparition-et-fonctionnement.html> (consulté l'avr. 03, 2021).
- [15] « 1059a79cf5cb4e0ca98788107f427c43.pdf ». Consulté le : mars 28, 2021. [En ligne]. Disponible sur : <https://fr-static.z-dn.net/files/d9e/1059a79cf5cb4e0ca98788107f427c43>.
- [16] Nichiporuk Oleksiy, « Simulation, Fabrication et Analyse de cellules Photovoltaïque à Contacts Arrières Interdigités », Thèse, Ecole doctorale : Electronique, Electro-technique et Automatique, 03 mai 2005.
- [17] Zouhair El Jouad, « Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques organiques », Thèse, Université d'Angers, 23 Jan 2017.
- [18] HELALI KAMELIA, « Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque : Etude Comparative », Mémoire de Magister, universite mouloud mammeri de tizi-ouzou, 25 / 06 / 20012.
- [19] Loïc Bailly, « Cellules photovoltaïques organiques souples à grande surface », Thèse, Université Sciences et Technologies - Bordeaux, 12 Jun 2014.
- [20] Thomas Mambrini, « Caractérisation de panneaux solaires photovoltaïques en conditions réelles d'implantation et en fonction des différentes technologies », Thèse, Université Paris Sud, 17 Jun 2015.
- [21] Salaheddine MANSOUR, « Etude de Dimensionnement optimal d'une station solaire autonome en site isolé », MEMOIRE, Université. Tlemcen, 23 juin 2014.
- [22] « Les différents types de cellules photovoltaïques - Ecosources ». [https://www.ecosources.info/dossiers/Types\\_de\\_cellules\\_photovoltaïques](https://www.ecosources.info/dossiers/Types_de_cellules_photovoltaïques) (consulté l'avr. 05, 2021).
- [23] « 3) Fonctionnement et structure - tpe énergie photovoltaïque ». <https://sites.google.com/site/tpeepv/structure-et-fonctionnement> (consulté le avr. 03, 2021).
- [24] « Les différents types de cellules photovoltaïques », Total Direct Energie. <https://total.direct-energie.com/particuliers/parlons-energie/dossiers-energie/energie-renouvelable/les-differents-types-de-cellules-photovoltaïques> (consulté le mars 28, 2021).

- [25] Industrie-techno, « Des cellules photovoltaïques tandem pérovskite/silicium », févr. 2016, Consulté le: avr. 05, 2021. [En ligne]. Disponible sur: /article/des-cellules-photovoltaïques-tandem-perovskite-silicium.42789
- [26] « Fig. 1. Présentation schématique d'une cellule DSSC et son principe de... », ResearchGate. [https://www.researchgate.net/figure/Presentation-schematique-dune-cellule-DSSC-et-son-principe-de-fonctionnement-Schematic\\_fig1\\_260990946](https://www.researchgate.net/figure/Presentation-schematique-dune-cellule-DSSC-et-son-principe-de-fonctionnement-Schematic_fig1_260990946) (consulté le avr. 05, 2021).
- [27] « Etudes des Cellules Photovoltaïques » Lycée Jean Monnet-ANNEMASSE, Olympiades de la Physique 2004.
- [28] TOUMI Menad§ MESSAOUDI Hamid « Etude de fonctionnement d'une cellule solaire grätzel », Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 03 /09/2017.
- [29] Mme : HOURI Nadia « Mise en oeuvre d'une cellule solaire de type Grätzel à partir de l'optimisation des couches minces : TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO et du colorant», Université d'Oran des sciences et de la technologie (Mohamed Boudiaf), 2014.
- [30] M. Hamdani Khaled, « Elaboration par voie chimique de matériaux nanostructures à base D'oxydes métalliques pour la conversion photovoltaïque », THESE, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran« Mohamed Boudiaf », 07 Juin 2020.
- [31]« Méthodes de La modélisation moléculaire », <http://dspace.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/987/5/chapitre2-Mostffaoui-Larbi>.
- [32] Maylis Orio, « Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre », Thèse, Université Joseph-Fourier, 11 Oct 2007.
- [33] Houari Brahim, « Spectroscopie Electronique et Couplage Spin-Orbite de Composés Organométalliques », Thèse de Doctorat, L'université d'Oran, 17/06/2013.
- [34] « Méthodologie : la modélisation moléculaire », Mémoire, <http://thesis.univ-biskra.dz/1082/4/chapitre%2002>.
- [35] ATTOUI YAHIA Hasina « Contribution De La Modélisation Moléculaire A L'étude Des Propriétés Structurales Et Electroniques Du Complexe D'inclusion Benzocaine/ $\beta$ . Cyclodextrine Par Les Méthodes Quanto-Chimiques », Thèse, Université badji mokhtar-annaba, 2018.
- [36] Mme BELKHARROUBI FADILA « Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX

(X= N, O, S et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) », Thèse de doctorat, Université Djilali Liabès de Sidi Bel-Abbès, 2015.

[37] David Antonio DE VITO, « Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique », THÈSE, Université Genève, 2003.

[38] Melle CHEMOURI Hafida, « Étude théorique des réactions diels-alder :régiosélectivité, stéréosélectivité, effet de solvant et de catalyseur », THÈSE, Université- Tlemcen, 2011.

[39] MIDOUNE Assia, « Etude physico-chimique des conducteurs moléculaires à base d'accepteur de TCNQ », Mémoire, Université mohamed khider biskra, 14 Avril 2015.

[40] Madame Taib Nabila, « Contribution théorique des bastadines: Molécule d'intérêt biologique », Mémoire, Université d'Oran Mohamed Boudiaf, 02 mai 2016.

[41] « frontière orbitale ». <https://boowiki.info/art/chimie-quantique/frontiere-orbitale.html> (consulté le juin 18, 2021).

[42] Mlle BENZAI Amal, « ETude theorique d'une nouvelle molecule antipaludique », mémoire, universite mouloud mammeri tizi ouzou, 03/07/2016.

[43] « MEP ». <https://www.cup.uni-muenchen.de/ch/compchem/pop/mep1.html> (consulté le juill. 02, 2021).

[44] A. Didaoui, K. Amara, M. Zemouli, N. Benhalima, et M. Elkeurti, « Etude de la structure moléculaire, la polarisabilité, l'hyper-polarisabilité et l'analyse HOMO–LUMO des structures monomères et dimères du N-(3-méthylphényl)-2-nitrobenzènesulfonamide C13H12N2O4S », Canadian Journal of Physics, juin 2018, doi: 10.1139/cjp-2018-0120.

[45] Guichaoua Dominique, « Modulation des propriétés optiques non linéaires de polymères photoactifs conjugués et de complexes de coordination à base de ligand ``iminopyridine azobenzène '' », THESE DE DOCTORAT DE, L'UNIVERSITE D'ANGERS, 7 Juin 2018.

[46] Cheriet Mouna, « Etude par la méthode DFT des complexes d'inclusion de deux médicaments antituberculose parazinamide et Isoniazide avec la Cucurbit uril », Thèse, Université 8 mai 1945 Guelma.

[47] A. E. Reed, R. B. Weinstock, et F. Weinhold, « Natural population analysis », The Journal of Chemical Physics, vol. 83, no 2, p. 735-746, juill. 1985, doi: 10.1063/1.449486.

[48] C. Theivarasu et R. Murugesan, « NATURAL BOND ORBITAL (NBO) POPULATION ANALYSIS OF AN ENERGETIC MOLECULE 1-PHENYL-2-NITROGUANIDINE », p. 22, 2016.

[49] Z. Zhou, R.G. Parr, J. Am. Chem. Soc., 5720 (1990).

---

## Résumé

---

La production des cellules photovoltaïques nécessite de l'énergie. L'épuisement régulier des sources fossiles d'énergie associée aux considérations environnementales actuelles (pollution et réchauffement planétaire) font que cette technologie tend aujourd'hui à se démocratiser et petit à petit à devenir incontournable.

C'est pour cela que nous nous sommes tournés vers une autre façon de faire et un tout autre système, les cellules solaires à colorant (Grätzel) est une nouvelle technologie photovoltaïque, dont la fabrication est beaucoup moins couteuse et plus propre pour l'environnement.

Le but de notre travail porte sur l'étude des propriétés physico-chimiques, les énergies orbitales moléculaires occupées les plus basses (HOMO), les énergies des orbitales moléculaires inoccupée les plus basses (LUMO) et les propriétés optiques non-linéaires (NLO) de la triphénylamine utilisés dans les cellules solaires à colorant en utilisant le logiciel Gaussian 09 et les méthodes HF et la DFT.

**Mots clefs :** *Cellules solaires à colorant, Triphénylamine Gaussian 09, HF, DFT, HOMO-LUMO et NBO.*

---

## Abstract

---

The production of photovoltaics Cells requires energy. The regular depletion of fossil energy sources associated with current environmental considerations (pollution and global warming) means that this technology is now tending to become more democratic and gradually to become essential.

This is why we turned to another way of doing things and a completely different system, dye solar cells (Grätzel) is a new photovoltaic technology, the manufacture of which is much cheaper and cleaner for the environment.

The aim of our work is to study the physicochemical properties, the lowest occupied molecular orbital energies (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbital energies (LUMO) and non-linear optical properties (NLO). Triphenylamine used in dye solar cells using Gaussian 09 software and HF and DFT methods.

**Keywords :** *Dye solar cells, Triphénylamine Gaussian 09, HF, DFT, HOMO-LUMO et NBO.*