

N° d'ordre : 15/2017-D/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

Faculté de CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR EN SCIENCES

En : CHIMIE

Spécialité : *PHYSIQUE CHIMIE THEORIQUE et CHIMIE INFORMATIQUE*

Par : Mme BOUROUINA ASSIA

Sujet

Etude théorique des complexes des métaux de transition application dans les cellules photovoltaïques

Soutenue publiquement le 24 Mai 2017, devant le Jury suivant:

M ^r . Yazid FOUJIL CHRIF	Professeur	U.S.T.H.B.	Président
M ^r . Maâmmar REKHIS	Maitre de Conférences "A"	U.S.T.H.B.	Directeur de Thèse
M ^{me} Safia DJABBAR	Professeur	U.S.T.H.B.	Examinatrice
M ^r . Ali RAHMOUNI	Professeur	SAIDA	Examineur
M ^r . BENLECHEB	Professeur	KHENCHLA	Examineur
M ^r . Amar SAAL	Maitre de Conférences "A"	U.M.M.T.O	Examineur
M ^r . Mohamed TRARI	Professeur	U. S.T.H.B	Invité

TABLES DES MATIERES

TABLES DES MATIERES	2
DEDICACES ET REMERCIEMENTS.....	4
INTRODUCTION GENERALE	8
CHAPITRE I GENERALITES	14
I. EFFET PHOTOVOLTAÏQUE	15
II. TYPES DE CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES	15
III. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES.....	15
IV. LE ROLE DE LA CHIMIE COMPUTATIONNELLE	17
V. ETAT DE L'ART DES COLORANTS: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	18
1. Colorants à base de ruthénium	18
2. Colorants à base d'Iridium.....	24
3. Colorants à base de fer	25
VI. PROPRIETES DES CHALCOGENES :	26
CHAPITRE II METHODES DE CALCUL	29
I. INTRODUCTION	30
II. RESOLUTION DE L'EQUATION DE SCHRÖDINGER.....	30
1. Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT	32
2. Théorème premier de HK ou théorème d'existence	33
3. Théorème second de HK ou théorème variationnel.....	34
4. Approximation du potentiel d'échange et corrélation	36
5. La corrélation électronique.....	40
6. La théorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps : TDDFT	42
7. Formalisme de Runge et Gross	43
8. Réponse linéaire.....	45
9. Effets relativistes	46
10. Les pseudopotentiels.....	48
III. METHODES DE CALCUL.....	48
1. Le choix de la fonctionnelle XC "benchmark" pour l'étude des états excités. .	48
2. Mesure des performances photovoltaïques	50
CHAPITRE III COLORANTS A BASE DE RUTHENIUM.....	55
I. INTRODUCTION	56
II. METHODE DE CALCULS THEORIQUES	58
III. ETUDE STRUCTURALE	59
IV. LES ORBITALES FRONTIERES.....	65
V. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES	67
VI. ABSORPTION ELECTRONIQUE DANS LE DMF (N,N-DIMETHYLFORMAMIDE)	68
VII. PROPRIETES PHOTOVOLTAÏQUES.....	72
VIII. CONCLUSION	73

CHAPITRE IV COLORANTS A BASE D'IRIDIUM	78
I. INTRODUCTION	79
II. METHODES DE CALCUL THEORIQUE.....	79
III. ETUDE STRUCTURALE	80
IV. ORBITALES FRONTIERES.....	84
V. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES.....	87
VI. ABSORBANCE DES COMPLEXES D'IRIDIUM EN SOLUTION DMF.....	87
VII. PROPRIETES PHOTOVOLTAÏQUES.....	91
VIII. CONCLUSION	92
CHAPITRE V COLORANTS A BASE DE FER.....	96
I. INTRODUCTION:.....	97
II. METHODES DE CALCUL	98
III. ÉTUDE STRUCTURALE	99
IV. ETUDE ELECTROCHIMIQUE	103
1. Orbitales moléculaires frontières	104
V. ABSORBANCE DES COMPLEXES DE FER EN SOLUTION DMF	107
VI. PARAMETRES PHOTOVOLTAÏQUES.....	110
VII. CONCLUSION	111
CONCLUSION GENERALE	115
SOMMAIRE DES ILLUSTRATIONS.....	119
SOMMAIRE DES TABLEAUX	121
LISTE DES ABREVIATIONS.....	122

DEDICACES ET REMERCIEMENTS

*Je dédie ce travail à mes chers **parents** auxquels je témoigne ma plus profonde reconnaissance pour le sacrifice et les encouragements consentis à mon égard durant mes études et pour avoir mis tant de bonheur dans ma vie.*

*A mon mari **MABROUK**, pour son soutien, son aide et ses encouragements durant ces années.*

*A mes filles adorées : **MARIA, HIND, IMANE***

A mes frères et leurs petites familles.

A ma belle famille.

A la mémoire de mes grands parents

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Théorique Computationnelle et Photonique (C.T.C.P) de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B., sous la direction de Mr Mâammar REKHIS Maître de Conférences Classe "A" de l'Université des Sciences et de la Technologie U.S.T.H.B.

*Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, qui m'a accueilli, dirigé, inspiré, motivé, encouragé, aidé et ce, jusqu'aux derniers instants de ce travail. Merci Monsieur **REKHIS** pour la confiance que vous avez eu en moi, j'espère ne pas la décevoir. Monsieur REKHIS, m'a constamment soutenu par ses conseils et ses encouragements.*

*Je tiens à remercier Madame **OUAMERALI** Professeur à l'U.S.T.H.B, Directrice du Laboratoire (C.T.C.P) et Responsable de l'école doctorale **Physique Chimie Théorique et Chimie Informatique** pour ces efforts colossaux et sa participation pour ma bonne formation au sein de cette école.*

*Monsieur **Yazid FOUJIL CHERIF**, Professeur à l'U.S.T.H.B., me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je vous prie de croire à mes sincères reconnaissances.*

*Je remercie profondément Madame **Safia DJEBBAR** professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté de juger ce travail de thèse.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur **Ali RAHMOUNI**, professeur à l'Université de Saida (UTM) pour avoir accepté d'examiner cette thèse.*

*Monsieur **Tahar BENLECHEB**, professeur à l'université de Khenchla, je vous suis reconnaissante d'avoir accepté de faire partie des membres de jury de cette thèse.*

Je remercie également Monsieur Amar SAAL Maitre de Conférences "A" (U.M.M.T.O) pour le temps qu'il a consacré pour examiner ce travail de thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur le professeur Mohamed TRARI (U.S.T.H.B) pour sa disponibilité, ses conseils et pour son support moral et technique.

Je remercie également les membres du Laboratoire de Chimie Théorique Computationnelle et Photonique:

Je remercie aussi Monsieur Azzedine DEKHIRA pour son aide, pour sa grande contribution dans le domaine de l'informatique, qui est un outil indispensable dans notre domaine, je le remercie également pour sa disponibilité.

Je remercie également Mr Djaffer KHEFFACHE, pour ses conseils, ainsi que Monsieur MOUSSAOUI.

J'adresse à la fin, mes sincères remerciements à Souhila REZZOUK et Nour el houda BENSIRADJ, ainsi qu'à tous et à toutes qui m'ont encouragé de loin ou de près.

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la recherche de sources d'énergies renouvelables non polluantes constitue un grand souci, suite à l'épuisement progressif des réserves des énergies fossiles, les problèmes de l'environnement et l'augmentation des coûts d'exploitations. L'énergie solaire est l'énergie renouvelable par excellence. La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique constitue une solution et pourrait résoudre en grande partie les problèmes énergétiques de la planète. Deux technologies bien distinctes sont à l'origine de la production d'électricité solaire. La technologie des centrales solaires thermiques et celle des modules photovoltaïques, utilisant les propriétés des semi conducteurs afin d'engendrer un courant au contact de la lumière. La croissance de la filière des modules photovoltaïques est importante et devance toutes celles des autres énergies renouvelables.

D'un point de vue économique, le coût de production des panneaux solaires est encore trop élevé, plus de 70% [1] de la production de ces cellules est basée sur des cristaux de silicium (sous forme multicristalline, monocristalline ou amorphe). Par ailleurs, cet élément chimique n'est utile dans une cellule photovoltaïque qu'avec une pureté avoisinant les 100%, une transformation difficile et très coûteuse. L'enjeu principal du photovoltaïque est assurément le développement de technologie à bas coût.

Depuis de nouvelles cellules photovoltaïques ont été mises au point, telles que les cellules solaires hybrides (organique/inorganique) ou les cellules de Grätzel (DSSC, pour Dye-Sensitized Solar Cell) [2], les cellules organiques (OPV, pour Organic Photovoltaics) et tout dernièrement les cellules à pigments de pérovskites. Le principe de fonctionnement d'une cellule DSSC est fondé sur des phénomènes électrochimiques à l'interface entre un colorant adsorbé sur une matrice poreuse de nanoparticules de TiO_2 .

Les atouts majeurs de ces filières sont le faible coût du dispositif, des matières premières et des technologies de synthèse. Des rendements de conversion de l'ordre de 11% [3] ont été obtenus avec le colorant actuellement le plus performant, $\text{N}_3\text{Ru}(\text{cbbpy})_2(\text{NCS})_2$. La présence des ligands donneurs NCS^- permet en particulier au complexe d'absorber la lumière vers des longueurs de plus basse énergie et donc d'étendre le domaine d'action spectrale du colorant. Mais l'instabilité des ligands thiocyanates dans le processus irréversible d'oxydation, a suscité une intense activité de recherche de nouvelles générations de colorants s'affranchissant de ces ligands.

Plusieurs travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux ont été réalisés dans ce domaine [4-7].

Bien que la bonne performance des DSSC résulte d'un compromis entre divers propriétés physico-chimique, le phénomène clé intervenant est celui de la sensibilisation d'électrodes de semi-conducteurs à larges gaps à l'aide de colorants.

Afin d'assurer un fort taux de conversion des photons incidents en énergie, les propriétés du colorant adsorbé sur les particules de semi-conducteur doivent vérifier certaines contraintes.

Au cours de ces vingt dernières années les complexes de métaux de transition (Ru, Ir, Fe, Re, Os,...) portant des ligands organiques ont fait l'objet de nombreux travaux de recherches. En effet avec des propriétés électrochimiques ou photochimiques facilement modulables, ces complexes sont très utilisés dans divers domaines d'application, en particulier dans les cellules photovoltaïques en tant que sensibilisateurs.

McKall et ses collaborateurs [8] ont synthétisé une série de complexes de coordination photosensibilisateurs. Il s'agit de complexes de ruthénium proches du colorant N3, de formule générale $Ru(R_2bpy)_2S_2C_2N_2$ avec un ligand donneur bidenté $S_2N_2C_2^{2-}$, le cyanodithioimidocarbonate et le ligand accepteur (R_2bpy) qui doit être fonctionnalisé ($R= H$ ou $COOH$ ou $COOEt$) pour sa fixation au semi-conducteur et assurer un meilleur transfert de charge du colorant à TiO_2 . Les spectres d'absorption UV-visible de ces complexes, ont été mesurés.

Les complexes de coordination d'iridium ont des propriétés optoélectroniques très intéressantes [9]. Par exemple, leurs propriétés électrochimiques et leurs profils d'absorption de la lumière en ont fait des candidats prometteurs comme photosensibilisateurs dans les cellules photovoltaïques [10-16].

Par ailleurs, les complexes organométalliques du fer, le congénère plus léger du ruthénium dans le tableau périodique, pourraient être des candidats évidents en raison de leurs propriétés optoélectroniques similaires à celles du ruthénium. L'abondance relative du fer, son inertie environnementale et sa stabilité chimique pourraient faire de ces complexes des sensibilisateurs de choix dans les cellules solaires.

La compréhension de tels complexes peut être améliorée on étudiant leurs éléments constitutifs (métal, ligand donneur et le ligand accepteur) séparément, puisque

d'un point de vue expérimentale leurs propriétés électroniques peuvent être modifiées et ajustées en jouant sur les propriétés de ces éléments constitutifs.

Une approche théorique peut se révéler judicieuse afin d'apporter des réponses à la description de ces systèmes, et de pouvoir être, proposer des pistes de recherche en vue d'améliorations.

L'objectif de ce travail consiste donc à une étude théorique des effets de la nature des sites photo-actifs, sur l'efficacité de sensibilisation d'une série de complexes de coordination, dans les cellules photovoltaïques. Les complexes considérés dans cette étude sont de formule générale $[M(R_2\text{-bpy})_2X_2C_2N_2]$ où $M = \text{Ru, Ir et Fe}$; $X = \text{S, Se et Te}$ et $R = \text{H, COOH et COOEt}$. Rappelons que parmi ces composés, seuls les complexes de ruthénium à base du soufre ont été synthétisés.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'organise autour de cinq chapitres et une conclusion générale dans la quelle les résultats de ce travail seront repris brièvement avec quelques perspectives envisagées.

Le **premier chapitre I** propose des généralités sur le principe de l'effet photovoltaïque, les types de cellules, une brève étude bibliographique des colorants organométalliques et le fonctionnement de ces cellules photovoltaïque.

Dans le **chapitre II** est exposé la méthode de calcul utilisée dans cette étude, soit la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, ainsi que la fonctionnelle dépendante de temps TD-DFT. Le choix de la fonctionnelle validé par un calcul préliminaire, un "benchmark" et un protocole calculatoire des paramètres photovoltaïques, sont décrits aussi dans ce chapitre

Les **chapitres III et IV** sont destinés à la compréhension des propriétés électroniques des complexes organométalliques du ruthénium et de l'iridium, respectivement. Les complexes $\text{Ru}(R_2\text{bpy})_2X_2N_2C_2$ et $\text{Ir}(R_2\text{bpy})_2X_2N_2C_2$ sont caractérisés et leurs spectres UV-Visible sont calculés et commentés. Dans ces chapitres, une attention particulière est portée à l'influence de leurs ligands constitutifs (R et X) sur ces spectres et sur les paramètres photovoltaïques. La nature des transferts de charge (MLCT et LLCT) correspondants aux différentes bandes a été également déterminée et interprétée. Les performances photovoltaïques des colorants étudiés, ont été analysées et comparées.

Le chapitre V est consacré à l'étude de deux complexes de coordination du fer, $\text{Fe}(\text{R}_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{N}_2\text{C}_2$. Les propriétés structurales, électroniques, photovoltaïques les spectres UV-Visible ont été calculés et comparées aux résultats des complexes du ruthénium. Les bandes d'absorption et la nature des transferts de charges correspondants ont été déterminés et commentés.

La conclusion dresse un bilan de l'ensemble des travaux réalisés en présentant quelques perspectives au travail de cette thèse.

Références bibliographique

- [1] Agence Internationale de l'Energie, Trends in photovoltaic applications in selected IEA countries between 1992 and 2005, IEA Publications, Paris (2006).
- [2] M. Grätzel, et B. O'Regan, Nature (1991).
- [3] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, Md. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Science 334 (2011) 629.
- [4] M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. A. McCleverty, T. J. Meyer Elsevier, Dordrecht 9 (2004) Chapter 16.
- [5] L. Spiccia, G. B. Kepert, Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 1329-1341.
- [6] R. Argazzi, N. Y. Iha, H. Zabri, F. Odobel, C. A. Bignozzi, Coord. Chem. Rev. (2004) 1299-1316.
- [7] A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. Iha, Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 1343-1361.
- [8] Keri. L. McCall, J. R. Jennings, H. Wang, A. Morandeira, L.M. Peter, J.R. Durant, L. J. Yellowlees, J. D. Woollins, Neil Roberson, J. Photochem. Photobiol. 202 (2009) 196-204.
- [8] L. Zhiwei, B. Zuqiang, Top. Organomet. Chem. 28 (2010)113.
- [9] K. Hasan, Z. Colman, Inorg. Chem. 51 (2012) 12560.
- [10] Y. Shinpuku, F. Inui, M. Nakai, Y. I. Nakabayashi, Photochem. Photobiol. A 222 (2011) 203.
- [11] Y. Yuan, J. Zhang, Z. Yu, J. Feng, W. Luo, et al Inorg. Chem. 51 (2012) 4123.
- [12] C. Dragonetti, A. Valore, Aolombo, S. Righetto, V. Trifiletti, Inorg. Chim. Acta 388 (2012) 163.
- [13] Zing, Q. Zhang, W. Wu, H. Tian, J. Organomet. Chem. 694 (2009) 2705.
- [14] E. Baranoff, J. Yum, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, J. Organomet. Chem. 694 (2009), 2661.
- [15] L.Tinker, N. McDaniel, P. Curtin, C.K. Smith, M. Ireland, S. Bernhard, J. Chem. Eur. 13 (2007) 8726.
- [16] M. Lowry, J. Goldsmith, J. Slinker, R. Rohl, R. Pascal, G. Malliaras, S. Bernhard, Chem. Mater. 17(2005) 5712.

Chapitre I GENERALITES

I. Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été découvert pour la première fois par Alexandre Edmond Becquerel en 1839 lorsqu'il put « obtenir des courants électriques dans la combinaison ou la séparation de deux éléments sous l'influence des rayons chimiques ».

Albert Einstein proposa en 1905 une explication théorique de ce phénomène avec les "quanta d'énergie" portés par des particules de lumière. Cet effet résulte en réalité de l'absorption de photons dans un matériau semi-conducteur. L'énergie ainsi apportée provoque l'excitation des électrons générant des paires électrons-trous, communément appelées excitons, sont générées. Soumis à un champ électrique, ces excitons vont se séparer en deux charges de signes opposés et se mettre en mouvement : un courant électrique est généré.

II. Types de cellules photovoltaïques

On distingue trois générations de cellules photovoltaïques:

- La première génération: regroupe les cellules solaires mono ou multicristalline ayant un coût de production relativement élevé comparé à leur rendement de conversion.
- La seconde génération regroupe les cellules solaires couche minces présentant des rendements de conversion moindres mais étant moins chères à produire et plus polyvalentes en termes d'applications (mise en forme sur supports souples).
- La troisième génération regroupe les cellules solaires à colorants à très hauts rendements de conversion et les technologies émergentes. La plupart des technologies de cette génération sont encore au stade du développement et ne sont pas encore commercialisées, mais de nombreuses recherches sont menées dans ce domaine. Le but de cette dernière génération est de lier faibles coûts de production et rendements de conversion élevés.

III. Principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques

Avant de décrire le processus de fonctionnement d'une cellule solaire, il faudra d'abord énumérer les principaux constituants de cette cellule ainsi que leurs rôles:

- (i) Un matériau semi- conducteur à large bande interdite (TiO_2 , ZnO , ...) chargé du transport des électrons.
- (ii) Un colorant, présent sous forme d'une mono couche sur toute la surface du semi-conducteur, chargé de l'absorption des photons.
- (iii) Un électrolyte contenant un couple redox et baignant le tout, chargé du transport des ions ; et bien sûr d'une anode et d'une cathode. La présence du couple redox dans l'électrolyte permet de régénérer le colorant.

Le colorant sensibilisateur dans une DSSC est déposé sur un semi-conducteur en général TiO_2 qui est sous forme de nanoparticules baignent dans un électrolyte, généralement une solution d'ions iodure et triiodure (I^-/I_3^-), cette solution assure la conduction jusqu'aux électrodes. Le colorant sensibilisateur, adsorbé à la surface du TiO_2 par des entités d'ancrages ($-\text{COOH}$, $-\text{COOEt}$, $-\text{SO}_3\text{H}_2$) absorbe les photons de la lumière qui le font passer de son état fondamentale (M) à un état excité (M^*), voir figure 1.

Les électrons excités sont transférés à la bande de conduction du matériau semi-conducteur TiO_2 . Les électrons du colorant ainsi injectés traversent la fine couche du TiO_2 jusqu'à une électrode, l'anode et circulent dans un circuit électrique externe. La molécule du colorant a donc perdu un électron (molécule dans son état excité), et constitue donc un oxydant (M^{*+}). Ensuite il réagit avec le réducteur de l'électrolyte, l'ion iodure, qui s'oxyde en triiodure. Ce médiateur oxydé est finalement réduit à une électrode, la cathode, et le cycle redox est clôturé, ce qui fait revenir le système à son état initial jusqu'au nouveau photon.

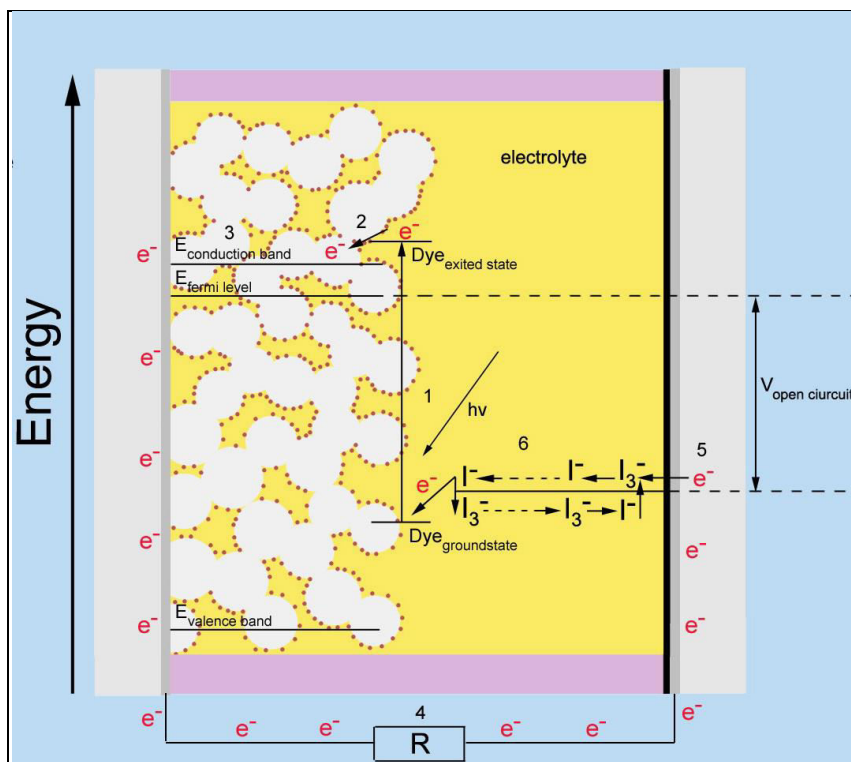


Figure 1: Schéma générale d'une cellule photovoltaïque

IV. Le rôle de la chimie computationnelle

Les spectres d'absorption constituent un des pans principaux des propriétés photophysiques des complexes polypyridyles de métaux de transition. Il est primordial de pouvoir les reproduire avec précision pour décrire la nature des états excités responsables des bandes d'absorption observées mais aussi pour être informé de leurs positions relatives à une géométrie donnée. A partir de la géométrie de l'état fondamental d'un complexe, nous modélisons son spectre d'absorption par un calcul TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory). Les fondements théoriques de la TDDFT sont relativement compliqués. Il s'agit de l'analyse de la réponse linéaire de la densité de l'état fondamental d'un système à une perturbation dépendante du temps. On simule la photoexcitation et on analyse l'ensemble des transitions électroniques qui en résultent. Par ce calcul, on accède à l'énergie nécessaire pour entraîner chaque transition ainsi qu'à la force d'oscillateur qui lui est associée. On obtient donc l'intensité de ces transitions et il est possible de tracer les spectres d'absorption par convolution.

V. Etat de l'art des colorants: Etude bibliographique

1. Colorants à base de ruthénium

Le colorant ou le chromophore est la partie la plus importante des cellules photovoltaïques. C'est, en effet, essentiellement de sa capacité à absorber efficacement les photons, que dépendra le rendement total de la cellule photovoltaïque. De très nombreux exemples de colorants à base de polypyridyles de Ru (II) pour les cellules à oxyde photosensibilisateur existent dans la littérature, depuis la première publication des colorants références [1] (**N3**, **N719**) représentés dans la figure 2 avec un taux de conversion n'excédant pas 11%. Par ailleurs ces colorants présentent une faiblesse qui est due à la liaison Ru-NCS fragile [2] par conséquent ce qui pourrait causer l'instabilité des colorants. Les chercheurs se mettaient dès lors à rechercher l'alternative afin d'y remédier.

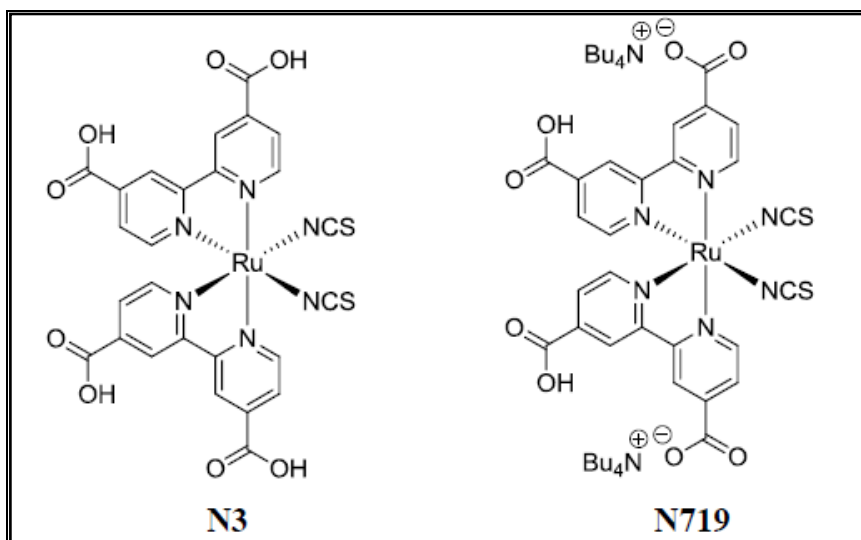


Figure 2: Chromophore de référence N3(Grätzel) et N719 (Nazeeruddin)

Les fortes efficacités des DSSC de polypyridyle de ruthénium (II) peuvent être attribuées à leur large gamme d'absorption allant du visible au proche infrarouge (NIR). Les spectres d'absorption des systèmes de polypyridyle de ruthénium peuvent être ajustés en tenant compte des niveaux d'énergie HOMO et LUMO. Nazeeruddin et al. [3] ont rapporté l'étude de la luminescence, de l'absorption de lumière visible et des propriétés électrochimiques d'une série de photosensibilisateur de formule générale Cis-X₂ bis (2,2 -bipyridyl-4,4 -dicarboxylate) -ruthénium (II), où X=C1, Br, I, CN et SCN. Parmi ces composés, le cis di -(thiocyanato) bis (2,2-bipyridyl-4,4 -dicarboxylate)

ruthénium(II) affiche des propriétés exceptionnelles en tant que sensibilisateur avec un transfert de charge inégalé par tout autre colorant connu.

Pour améliorer encore l'efficacité des sensibilisateurs de ruthénium, une réponse spectrale améliorée du sensibilisateur dans la région rouge et proche de l'IR est nécessaire. La synthèse et la caractérisation d'une nouvelle classe de trithiocyanato-ruthénium (II), le complexe terpyridyle a été rapporté [4].

Nazeeruddin et al. [5] ont réussi à développer un sensibilisant panchromatique du complexe de ruthénium ayant des groupes terpyridyle carboxylé et trois groupes thiocyanate comme ligands (figure 3). La substitution du ligand de terpyridyle par trois groupes carboxyle dans trois positions différentes (4,4',4''), donne un colorant noir présentant une sensibilisation panchromatique très efficace sur toute la gamme visible s'étendant jusqu'à la région proche IR jusqu'à 920 nm. Le but de l'incorporation des groupes carboxylate dans le ligand est :

- (i) augmenter l'extinction du coefficient molaire du complexe,
- (ii) faciliter le greffage du colorant sur la surface des semi-conducteurs, et
- (iii) pour assurer le couplage électronique intime entre la fonction d'onde de l'état excité et le collecteur de bande de conduction du semi-conducteur.

Sur la base de la performance photovoltaïque mesurée sous illumination de AM1.5G, ce colorant noir est supérieur à tous les sensibilisateurs à transfert de charge connus jusqu'ici. Ce colorant a présenté un courant de court-circuit de 20,5 mA/cm² sous illumination de A.M1.5G, et la tension du circuit ouvert est de 0,72 V, ce qui donne une efficacité de conversion globale de 10,4%.

La découverte du colorant noir présentant une bonne récolte de la lumière dans la région rouge et proche de l'IR ouvre la voie pour améliorer de manière significative l'efficacité globale des appareils photovoltaïques nanocristallins.

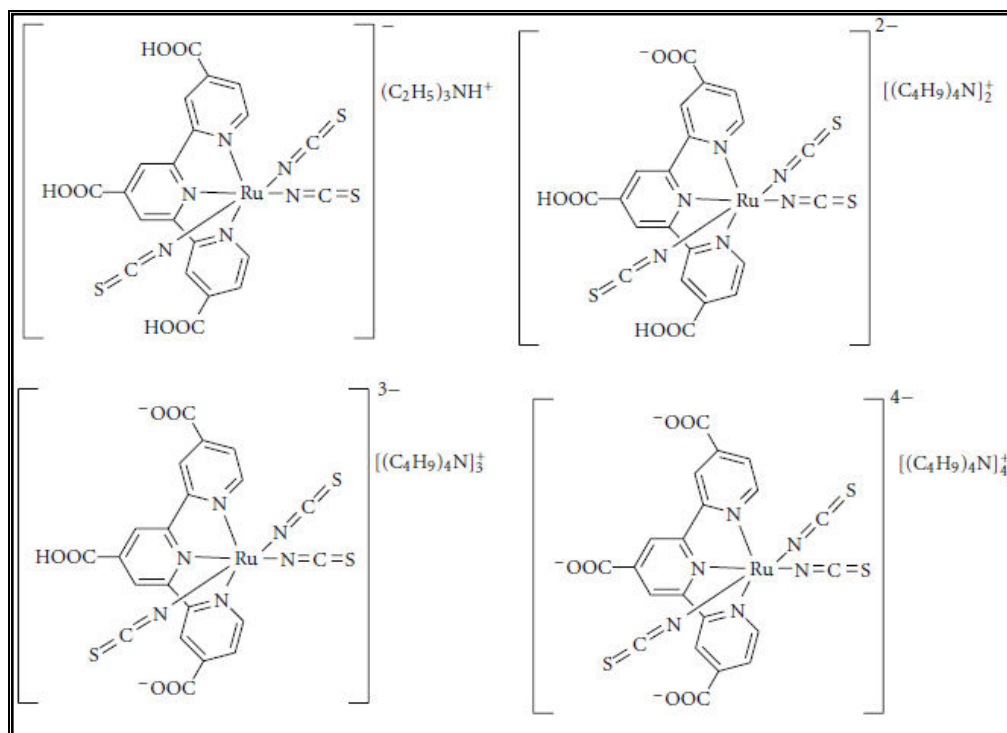


Figure 3: Structure Moléculaire du complexe de ruthénium réf [5]

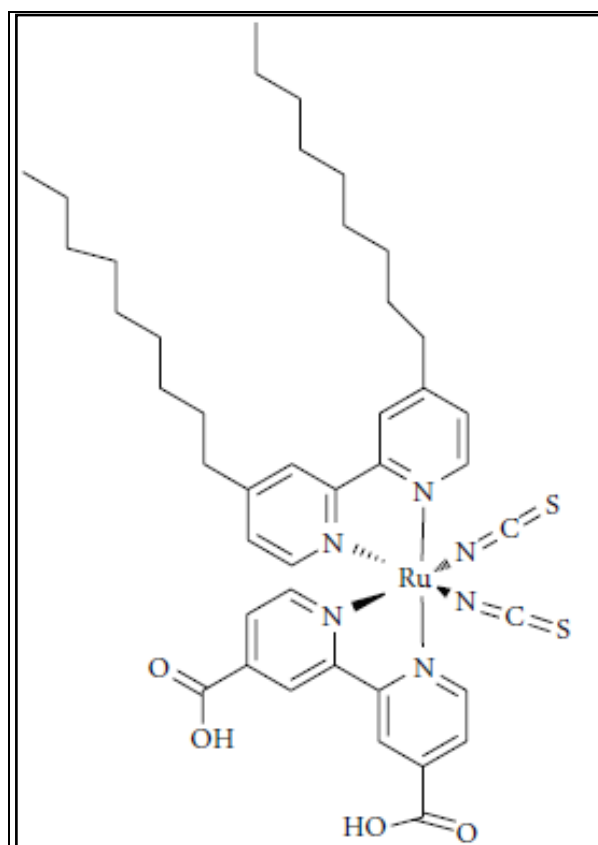


Figure 4: Structure de la molécule du colorant Z907 réf [7, 8]

Une nouvelle voie pratique et polyvalente est signalée pour synthétiser un complexe de ruthénium hétéroléptique, qui est très stable à haute température [6]. L'utilisation des pigments amphiphilique du ruthénium avec des chaînes d'alkyles de formule générale $\text{cis-RuLL}(\text{SCN})_2$ ($L = 4,4\text{-acide dicarboxylique-}2,2\text{ bipyridine}$, $L = 4,4\text{-dinonyl-}2,2\text{-bipyridine}$) (figure 4) ont aussi a démontré que leurs stabilité est améliorée à des températures élevées dans les DSSC. Deux complexes de formule $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(L)(\text{NCS})_2]$, où L représente $\text{N,N-di(2-pyridyl)-dodécylamine}$, ou $\text{N,N-di(2-Pyridyl) -téradécylamine}$] (figure 5) ont également été rapporté comme photosensibilisateur avec un taux de conversion de 7% [9].

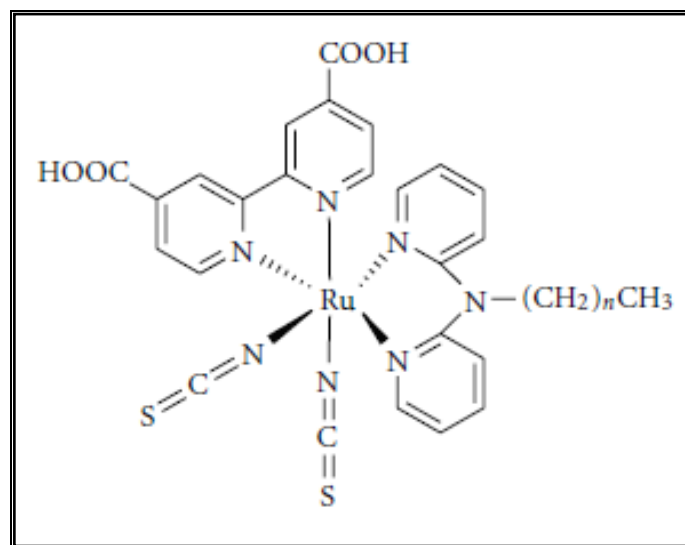


Figure 5: Structure de la molécule des: complexe I ($n = 13$) et complexe II ($n = 11$) réf [9]

En outre, le coefficient d'extinction molaire du colorant (K60) (figure 6) a été élargi en étendant le système π du ligand périphérique [10]. Avec ce nouveau sensibilisateur, l'efficacité de la conversion de l'énergie photovoltaïque est de 8,4% sous le rayon lumineux simulé A.M1 5.G.

Les performances photovoltaïques supérieures à 9% ont été atteintes sous irradiation à faible luminosité (30mWcm^{-2}) avec les colorants (K51, k60, K68). Ces dispositifs présentent une excellente stabilité lorsqu'ils sont soumis à un stress thermique continu à 80°C ou à un trempage léger à 60°C pendant 1000 h.

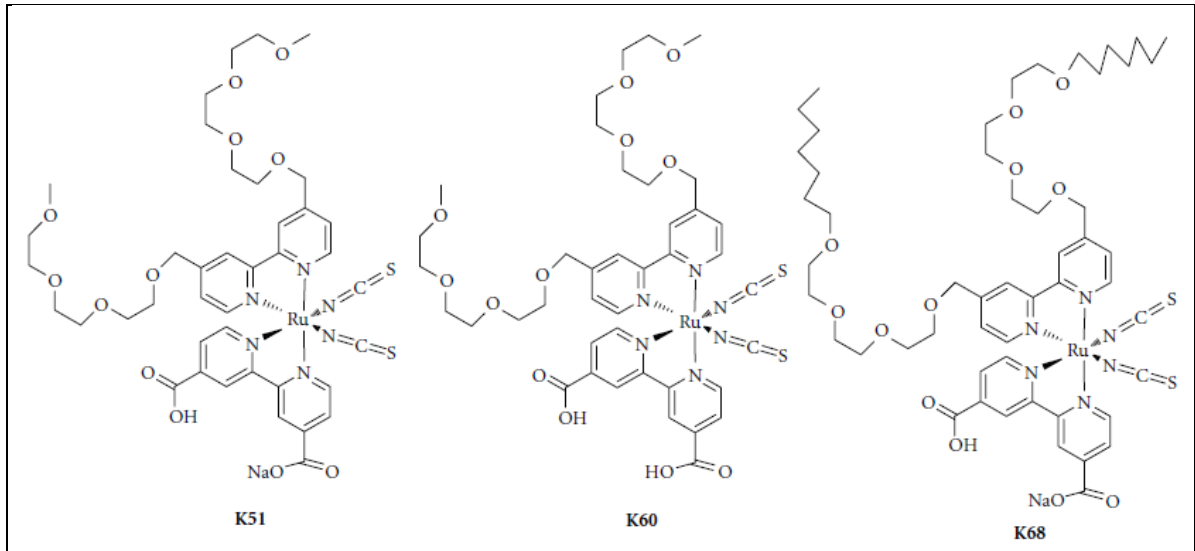


Figure 6: Structure moléculaire des colorants K51, K60, K68

De nouveaux colorants efficaces, D6 et D5 (figure 7) contenant les squelettes conjugués π de l'oligo(phénylène vinylène) chacun avec une fraction N, N-dibutylamino ont été synthétisée [11]. D5 et D6 ont permis d'améliorer environ 12% et 17% de l'efficacité de conversion de l'énergie solaire (LHE), respectivement, pour leur DSSC, par rapport à l'efficacité obtenue avec du colorant N3 sur la région spectrale visible, en raison de la présence de groupes oligo (phénylène -vinylène) avec du N,N-dibutylamino dans le cadre de ces sensibilisateurs. Pour améliorer l'efficacité de la conversion des DSSC par l'ingénierie moléculaire d'un photosensibilisateur basé sur Ru, deux nouveaux complexes de polypyridyl ruthénium hétéroléptiques, codés C101 et C102 (figure 20), avec des coefficients d'extinction molaire élevés ont été synthétisés et démontrés comme sensibilisateurs efficaces [12]. Les absorbances optiques du film de titane mésoporeux ont été améliorées avec ces sensibilisateurs en étendant le système conjugué π des ligands auxiliaires. Sur la base du nouveau sensibilisateur C101, plusieurs nouveaux benchmarks DSSC sous l'illumination de la lumière du soleil A.M1.5G ont été atteints.

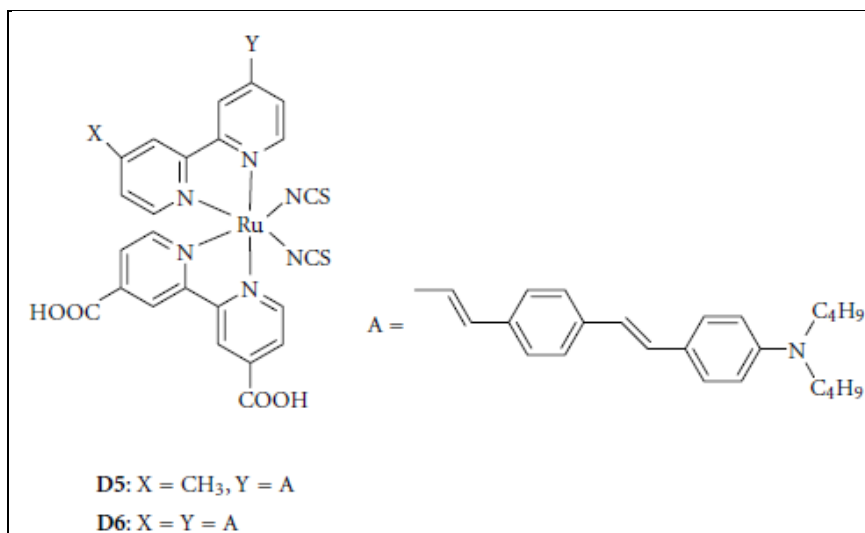


Figure 7: Structure moléculaire des colorants D5 et D6 réf [11]

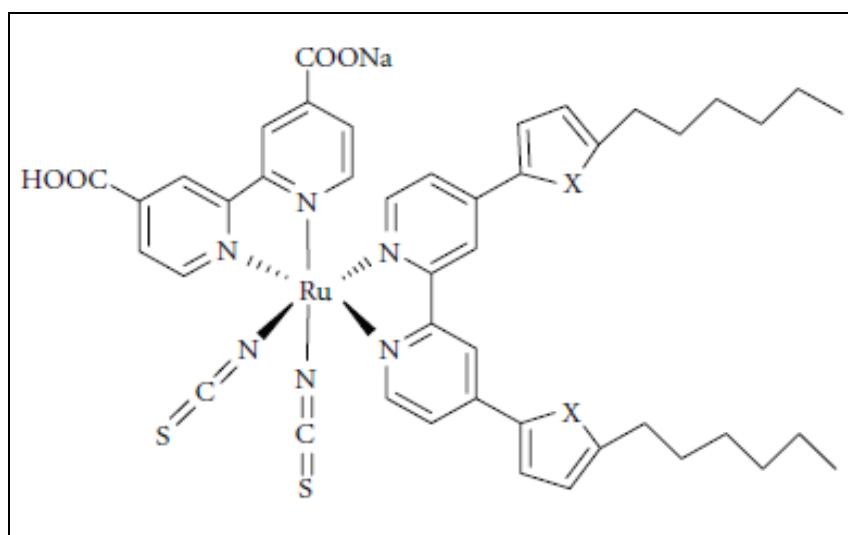


Figure 8: Structure moléculaire des colorants C101 (X = S) et C102 (X = O) réf [12]

En 2009 Keri L McCall et al ont synthétisé une série de nouveaux colorants de bipyridyle de ruthénium incorporant des ligands bidentés donneurs de soufre de formule générale $[\text{Ru}(\text{R}_2\text{-bpy})_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2)]$ où $\text{R} = \text{H}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{CO}_2\text{H}$, $\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2 =$ cyanodithioimidocarbonate (Figure 9). Ces chercheurs ont montré que la modification du ligand donneur de soufre permet d'améliorer les caractéristiques électroniques et que les ligands peuvent offrir une meilleure stabilité du colorant.

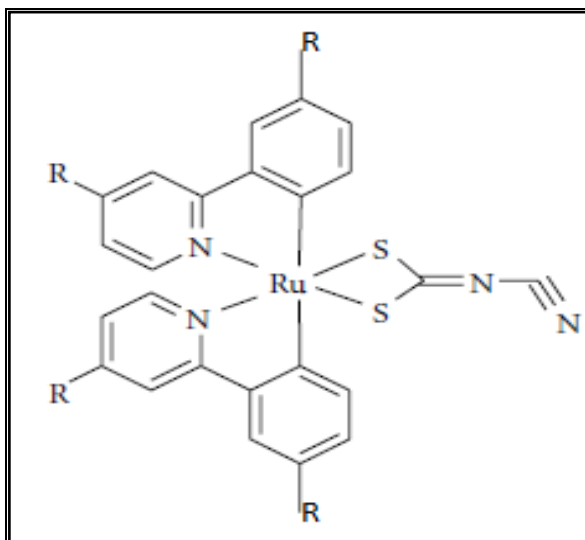


Figure 9: Structure moléculaire du colorant $\text{Ru}(\text{R}_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{N}_2\text{C}_2$; $\text{R}=\text{H}, \text{COOH}, \text{COOEt}$ [13]

2. Colorants à base d'Iridium

Une autre classe des colorants homologues à ceux de ruthénium, les complexes cyclométalliques à base d'iridium (III) qui ont attiré l'intérêt des scientifiques au fil des années. Tout au début cet intérêt à cette classe de molécules est basée sur leurs applications comme luminescents. Leurs propriétés photophysiques, stabilité et durée de vie des états excités importante, et leurs grandes capacités de coloration, ceux qui les rendent très attractifs comme colorants photosensibilisateurs pour application dans les DSSC.

Des recherches se sont focalisées sur la synthèse de nouveaux complexes avec différents ligands donneur et accepteurs afin d'étendre leurs spectres d'absorption de l'UV-vis vers le rouge. Récemment des études théoriques et expérimentales ont fait l'objet de plusieurs publications dans ce domaine, nous citons à titre d'exemple les complexes synthétisés récemment [14,15]. Ces complexes d'iridium avec différents ligands donneur et accepteur présentent des transitions types MLCT et LLCT et sont stables.

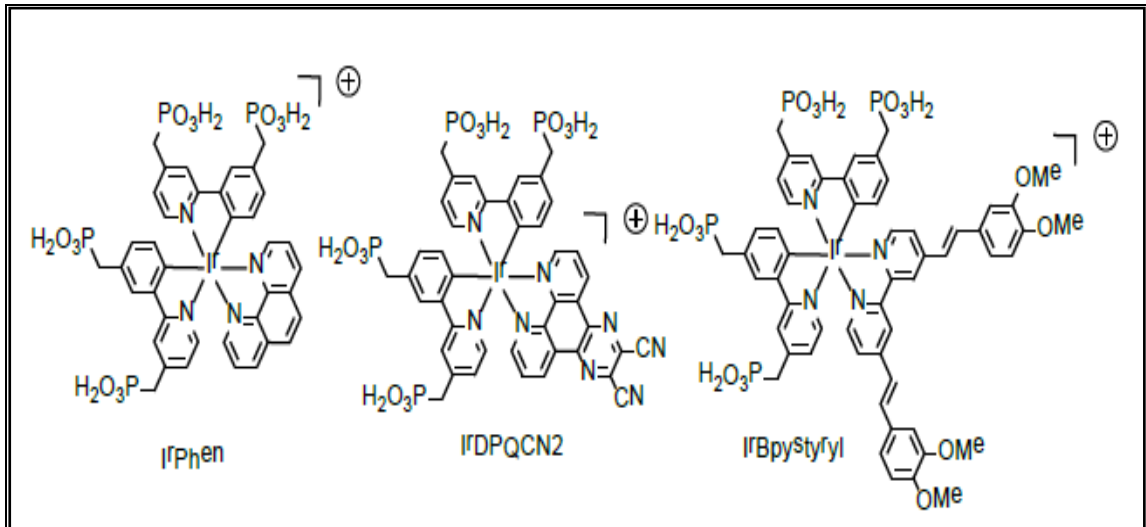


Figure 10: Structure géométrique des colorants d'Iridium réf [14]

3. Colorants à base de fer

Plusieurs essais de synthèse des colorants à base de complexes de fer ont succédés les travaux de Gregg et Ferrere [16-18] et L. Meyer et ses collaborateurs [19,20]. Ces composés synthétisés ont pour formule $\text{Cis Fe}(\text{dcbpy})_2(\text{CN})_2$ et $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]$ (bpy = 2,2'-bipyridine) et leurs dérivés. En 2015 Tobias et al ont réussi à synthétiser un complexe à base de fer avec un ligand carbène hétérocyclique (figure 11). Selon ces auteurs ce complexe régénère les photoélectrons dans la bande de conduction du semi-conducteur avec un rendement quantique de 92% [16].

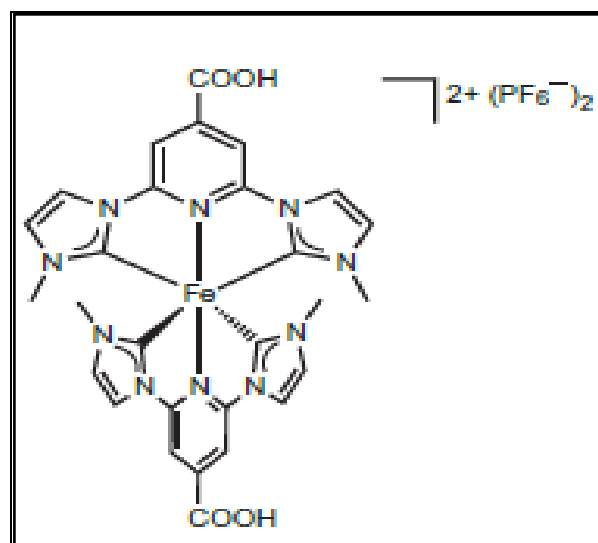


Figure 11: Structure moléculaire d'un colorant à base de Fer réf [16]

VI. Propriétés des Chalcogènes :

Le développement et les applications des colorants contenant du chalcogène ont considérablement augmenté au cours des dernières années. En raison de la réactivité particulière de ces éléments, les colorants à base de chalcogènes présentent plusieurs propriétés clés qui leurs permettent d'assumer diverses fonctions, en particulier dans le système biologique. Parmi les propriétés les plus appréciables des composés contenant du sélénium et du tellure leurs réactivités [21,22]. Ces colorants sont connus pour leurs absorbances dans le proche infrarouge [23,24]. Grâce à cette propriété optique remarquable, dans le milieu biologique fait de ces colorants des sondes luminescentes fluorescentes, qui sont des outils indispensables à la biologie cellulaire, la physiologie, et dans des domaines connexes des sciences biomédicales [25,27].

Références bibliographiques:

- [1] B. O'Regan et M. Grätzel *Nature* 353 (1991) 6346 737–740.
- [2] Q. Yuancheng et P. Qiang *International Journal of Photoenergy* 21 (2012) Article ID 291579
- [3] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio et al. *Journal of the American Chemical Society* (1993) 115 (14) 6382–6390.
- [4] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, and M. Grätzel, *Chemical Communications* 18 (1997) 1705–1706.
- [5] M. K. Nazeeruddin, P. Péchy, T. Renouard et al, *Journal of the American Chemical Society* 8 (123) (2001) 1613–1624.
- [6] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, *Nature Materials* (2003) 6 (2) 402–407.
- [7] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel, *Nature Materials* 2(3) (2003) 402–407
- [8] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, and M. Grätzel *Advanced Materials* 15(24) (2003) 2101–2104
- [9] P. Wang, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Chemistry of Materials*, (2004)16(17) 3246–3251.
- [10] D. Kuang, C. Klein, S. Ito et al. *Advanced Functional Materials*. 17 (1) (2007) 154–160.
- [11] S. R. Jang, C. Lee, H. Choi et al *Chemistry of Materials* 18 (23) (2006) 5604–5608.
- [12] F. Gao, Y. Wang, D. Shi et al. *Journal of the American Chemical Society* 130 (32) (2008) 10720–10728.
- [13] K. L. McCall, J. R. Jennings, H. Wang et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 202 (2009) 196–204.
- [14] M. Gennari, F. Légalité, L. Zhang, Y. Pellegrin, E. Blart, J. Fortage, A.M. Brown, A. Deronier, M.N. Collomb, M. Boujtita, D. Jacquemin, Hammarström, F. Odobel *J. Phys. Chem. Lett.* (2014) 5, 2254-2258
- [15] A. Sinopoli et al. / *Inorganica Chimica Acta* 457 (2017) 81–89
- [16] S. Ferrere, B. Gregg. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 843–844
- [17] S. Ferrere, *Chem. Mater.* 12, (2000) 1083–1089
- [18] S. Ferrere, *Inorganica. Chimica. Acta* 329 (2002) 79–92

- [19] M. Yang, et al, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3738–3739
- [20] M. Yang, et al, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 1254–1262
- [21] C. B. Tobias, Harlang, L. Yizhu, O. Gordivska, A. Lisa, Fredin, S. Carlito et al N. *Chem* (2015) DOI: 10.1038/NCHEM.2365
- [22] Y. Nishibayashi, S. Uemura S. Wirth T, editor. *Organoselenium Chem. Synth. React.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011.
- [23] M. W Kryman, G. A. Schamerhorn, K. Yung, B. Sathyamoorthy, D. K. Sukumaran, T. Y. Ohulchanskyy, et al. *Organometallics* 32 (33) (2013) 4321–33.
- [24] F. Yu F, P. Li, G. Li, G. Zhao, T. Chu, K. Han. *J Am Chem Soc* 133 (3) (2011) 11030.
- [25] S. T. Manjare, S. Kim, Do. Heo, D. G. Churchill, *Org Lett* 16 (2014) 410–2.
- [26] M. Kaur M, D. S. Yang, K. Choi K, M. J. Cho, D. H. Choi. *Dye Pigment* 86(100) (2014) 118.
- [27] F. Yu, P. Li, B. Wang, K. *J Am Chem Soc* 135(80) (2013) 7674

Chapitre II METHODES DE CALCUL

I. Introduction

La démarche théorique et plus généralement calculatoire fait de plus en plus partie intégrante de la recherche en chimie. Longtemps cantonnée dans un rôle d'explication a posteriori des résultats de l'expérience, la théorie en devient partenaire, en lui fournissant des outils d'exploitation des données.

Cette évolution est sans aucun doute à mettre au crédit du perfectionnement continu des méthodes théoriques, mais elle résulte également de l'accroissement fulgurant des possibilités du calcul numérique. L'évolution va donc dans le sens de calculs de plus en plus précis, sur des molécules de tailles de plus en plus importantes et des systèmes de plus en plus complexes. Les méthodes modernes de la chimie quantique rendent désormais possibles des modélisations réalistes des processus chimiques, et des quantifications précises de grandeurs de réactions (énergies et enthalpie libre, barrière de réaction, géométrie moléculaire, etc. ...).

Le défi de la chimie quantique est de trouver les solutions de l'équation de Schrödinger pour des systèmes chimiques. Devant la complexité de l'Hamiltonien, un certain nombre de simplifications dues à des approximations ont été proposées.

Dans ce chapitre nous rappelons brièvement les formalismes de la DFT et TD-DFT utilisés dans ce travail.

II. Résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger indépendante du temps

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de N noyaux et n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [1] :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (\text{II-1})$$

où, H représente l'opérateur Hamiltonien du système, il représente la somme d'un terme d'énergie cinétique et d'un terme d'énergie potentielle :

$$H = T + V \quad \text{soit en unité atomique :}$$

$$H = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (\text{II-2})$$

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (\text{II-3})$$

Ψ , la fonction d'onde d'un état stationnaire du système,

E , l'énergie totale du système correspondant à cet état et qu'on peut décomposer ainsi :

$$E = T_e + T_n + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (\text{II-4})$$

Où, $T_e = \sum_i^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ et $T_n = \sum_I^N -\frac{1}{2M_I} \nabla_I^2$, représentent respectivement l'énergie

cinétique des électrons et celle des noyaux,

$V_{ne} = \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N -\frac{Z_I}{r_{iI}}$, l'énergie d'interaction entre les noyaux et les électrons.

$V_{ee} = \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}$ et $V_{nn} = \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$, les énergies de répulsion électroniques et

nucléaires respectives.

Les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, les mouvements des électrons et des noyaux peuvent être découplés et les propriétés électroniques du système calculées à positions des noyaux fixées. Dans le cadre de cette approximation dite de Born Oppenheimer [2], le terme correspondant à l'énergie cinétique des noyaux peut être négligé et celui des répulsions entre noyaux peut être considéré constant (noyaux fixes). Les trois termes restant constituent l'Hamiltonien électronique. L'équation (II-1) se réduit alors à sa partie électronique :

$$H_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (\text{II-5})$$

avec H_{el} , tel que :

$$H_{el} = T_e + V_{ne} + V_{ee} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N -\frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-6})$$

Ainsi, Ψ_{el} dépend à la fois des variables q_i coordonnées électroniques et q_I coordonnées nucléaires.

L'équation (II-5) étant une équation aux valeurs propres dont les solutions donnent la fonction d'onde électronique Ψ_{el} et l'énergie électronique E_{el} du système, peut se reformuler comme la somme d'opérateurs mono- et bi électroniques :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^n h_i(1) + \sum_{j>i}^n h_{ij}(1,2) \quad (\text{II-7})$$

L'énergie totale du système, s'exprime alors comme la somme d'une énergie électronique et d'une répulsion nucléaire :

$$E = E_{el} + E_{nn} \quad \text{avec} \quad E_{nn} = \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$$

A cause du terme biélectronique h_{12} , l'équation de Schrödinger ne peut être résolue analytiquement.

1. Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT

La DFT, se base sur une observable, la densité électronique, $\rho(\vec{r})$, liée à la fonction d'onde Ψ par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = \int |\Psi^2(\vec{r})| \quad (\text{II-8})$$

où $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$

L'idée de base de la DFT est que l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle¹ de la densité électronique [3] c.-a-d. : $E_0 = E[\rho]$. L'intégration de ρ sur tout l'espace donne le nombre total d'électrons n :

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{II-9})$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'expression de l'Hamiltonien électronique du système (H_{el}) se réduit à :

$$H_{el} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} = -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-10})$$

$$\text{soit : } H_{el} = -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-11})$$

$$\text{avec : } V_{Ne} = v_{ext} = -\sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{ij}} \quad (\text{II-12})$$

Au cœur de la DFT sont les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) [4], qui démontrent que la densité électronique peut être utilisée pour décrire le système étudié et même, a priori, pour obtenir la solution exacte de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

2. Théorème premier de HK ou théorème d'existence

Ce théorème démontre que n'importe quelle observable d'un état quantique stationnaire peut être calculée à partir de la seule densité électronique de l'état fondamental. Ainsi, toute observable - en particulier l'énergie - peut s'écrire comme une fonctionnelle de la seule densité électronique. L'énergie totale $E[\rho]$ s'exprime alors comme suit :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-13})$$

$$\text{avec : } F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II-14})$$

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de ρ , c.-a-d qu'elle est définie indépendamment de v_{ext} . $T[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système alors que $V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie potentielle de répulsion électron-électron. Remarquons que, puisque $F_{HK}[\rho]$ est universelle, ce premier

théorème implique que cette théorie est générale et peut être appliquée à n'importe quel type de systèmes quantiques (solides, molécules, gaz d'électrons).

3. Théorème second de HK ou théorème variationnel

Dans ce second théorème, Hohenberg et Kohn démontrent que la densité électronique de l'état fondamental peut être calculée au moyen d'une méthode variationnelle. La valeur moyenne de l'énergie est telle que :

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | H | \Psi[\rho] \rangle \geq E_0 \quad (\text{II-15})$$

Bien que la détermination de la densité minimale ρ_0 à partir de la fonction d'onde correspondante Ψ_0 soit évidente, l'inverse n'est pas vrai. La méthode de recherche sous contrainte de Levy [5-7] (méthode de double minimisation) permet de différencier, parmi le jeu infini de fonctions d'onde Ψ_{ρ_0} donnant la même densité ρ_0 , celle (Ψ_0) correspondant à l'état fondamental. La procédure de minimisation conduit alors à :

$$E_0 = \min_{\rho} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} (F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ne} d\vec{r}) \right). \quad (\text{II-16})$$

Si les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent une correspondance unique entre une densité v -représentable $\rho[\vec{r}]$ et la fonction d'onde Ψ . Au final, nous sommes donc confrontés au même problème que dans les méthodes basées sur l'approximation orbitale,

C.-a.-d. la résolution de l'équation de Schrödinger rendue impossible directement à cause de la présence du terme V_{ee} dans l'expression de l'Hamiltonien électronique.

Afin de résoudre ce problème, Kohn et Sham [8] substituèrent au Hamiltonien réel décrivant un système de n particules en interaction, un Hamiltonien de référence décrivant un système de n particules sans interaction mais ayant même densité que le

système réel. En d'autres termes, ils introduisirent *un système de référence sans interaction*. L'opérateur mono-électronique de Kohn-Sham est tel que :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}) \times \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] + v_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{II-17})$$

Soit :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \quad (\text{II-18})$$

avec $v_{xc}[\rho]$, potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-19})$$

et $v_{KS}(\vec{r})$ potentiel de Kohn-Sham tel que :

$$v_{KS}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}) \times \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] + v_{ext}(\vec{r}). \quad (\text{II-20})$$

Le terme $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation qui sera détaillé par la suite.

Un jeu d'orbitales $\{\psi_i(\vec{r})\}$, appelées *orbitales Kohn-Sham*, est introduit, et un jeu d'équation aux valeurs propres est obtenu :

$$H_{KS}\psi_i = e_i\psi_i \quad (i \in N^*) \quad (\text{II-21})$$

L'utilisation des orbitales de Kohn-Sham $\{\psi_i(\vec{r})\}$ permet de minimiser l'énergie du système en résolvant le jeu d'équations (II-21) de façon auto cohérente, comme dans le cadre de la méthode HF.

L'énergie totale du système, donnée par :

$$E_{tot}^{KS}[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-22})$$

Se décompose en différents termes :

- $T_s[\rho]$, énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction pris comme système de référence ;
- $J[\rho]$, énergie d'interaction Coulombienne entre les différents électrons ;
- $E_{xc}[\rho]$, énergie d'échange et de corrélation,
- $\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$, énergie d'interaction avec le potentiel externe.

D'après les théorèmes de Hohenberg et Kohn, $E_{tot}^{KS}[\rho]$ doit être égale à l'énergie totale du système réel, $E_{tot}^{réel}[\rho]$ définie par :

$$E_{tot}^{réel}[\rho] = T_{réel}[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{II-23})$$

Ainsi, le terme d'échange et corrélation peut être explicitement donné :

$$E_{xc}[\rho] = \underbrace{T_{réel}[\rho] - T_s[\rho]}_{\Delta T} + \underbrace{V_{ee}[\rho] - J[\rho]}_{\Delta V_{ee}} \quad (\text{II-24})$$

Où ΔT représente la correction à l'énergie cinétique due à l'interaction entre électrons, et ΔV_{ee} comprend toutes les corrections non classiques à la répulsion électron-électron.

Le terme E_{xc} englobe donc les effets quantiques d'échange et de corrélation, la correction sur l'énergie cinétique du système.

Remarquons enfin que, dans l'approche Kohn-Sham, la densité électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-25})$$

4. Approximation du potentiel d'échange et corrélation

Bien que le formalisme des approches HF et KS soit très proche, dans cette dernière, la corrélation électronique est prise en compte grâce au terme d'échange et corrélation. De plus, formellement, la DFT ne contient pas d'approximation : elle est donc *exacte* [3], dans la limite de la connaissance de la fonctionnelle universelle

$F_{HK}[\rho]$. Afin de déterminer l'énergie exacte d'un système dans son état fondamental, tout ce qu'il est nécessaire de connaître est alors $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Malheureusement, la forme exacte de E_{xc} est inconnue si bien que des approximations à son expression sont nécessaires. Dans la pratique, l'énergie d'échange et corrélation est calculée à l'aide de la fonctionnelle d'échange et corrélation (F_{xc}), toutes définies de la façon suivante :

$$\int F_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} = E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-26})$$

Par convention, remarquons que la dépendance de E_{xc} en ρ est exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une densité d'énergie, e_{xc} , dépendant de la densité électronique :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})e_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (\text{II-27})$$

L'énergie d'échange et corrélation est généralement décomposée en deux contributions distinctes : une d'échange et une de corrélation,

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-28})$$

Ainsi, différentes fonctionnelles ont été développées pour traiter simultanément chacune de ces contributions ou bien pour les traiter indépendamment. De façon générale, deux grands types de fonctionnelles peuvent être distinguées : les fonctionnelles ajustées à des données expérimentales grâce à des paramètres empiriques dans leur expression, et des fonctionnelles non paramétrées (c.-a-d. ni calibrées ni ajustées à des systèmes de référence).

Trois grandes familles de fonctionnelles, de complexité croissante, peuvent être distinguées :

Local Density Approximation (LDA) : L'approximation locale de la densité introduit l'approximation la plus grossière. En LDA, l'énergie d'échange et corrélation est calculée en considérant que E_{xc} n'est fonction que de la seule densité électronique :

$$E_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r})e_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (\text{II-29})$$

La valeur de e_{xc} à une position quelconque \vec{r} est calculée exclusivement à partir de la valeur de ρ à cette position. En pratique, e_{xc} décrit l'énergie d'échange et corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ [9]. Le potentiel d'échange et corrélation correspondant est alors :

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = e_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial e_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} \quad (\text{II-30})$$

Même si les inhomogénéités de la densité électronique ne sont ici pas prises en compte (approximation locale), les résultats obtenus au niveau des structures électroniques et géométriques sont, généralement, en très bon accord avec les données expérimentales. De fait, cette approximation a été pendant longtemps très largement utilisée, en particulier pour l'état solide.

Generalized Gradient Approximation (GGA): Une approximation plus sophistiquée, prenant en compte l'inhomogénéité de la densité du système est celle dite du gradient généralisé. En GGA, les fonctionnelles dépendent à la fois de la densité et de son gradient,

c.-a.-d. que : $v_{xc}^{GGA} = f(\rho, \nabla \rho).$

L'expression générale des fonctionnelles de type GGA est la suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = A_x \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} F^{GGA}(s) d\vec{r}^3 \quad (\text{II-31})$$

où s , gradient de la densité réduite est tel que :

$$s = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_F \rho(\vec{r})} \quad \text{avec} \quad k_F = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3} \quad (\text{II-32})$$

Ainsi grâce à la présence de s dans (II-31), un terme quasi-local dépendant non seulement de la densité électronique mais également de son gradient au voisinage de \vec{r} est introduit.

Fonctionnelles hybrides : La dernière famille de fonctionnelles est celle des fonctionnelles dites *hybrides*. Dans celles-ci, grâce au formalisme de la connection

adiabatique, une fraction d'échange exact Hartree-Fock est introduite dans une fonctionnelle d'échange de type GGA. De façon simplifiée, l'énergie d'échange et de corrélation peut s'exprimer en fonction d'un paramètre λ qui traduit le couplage entre électrons. Si $\lambda = 0$, les électrons n'interagissent pas, l'énergie d'échange et de corrélation se réduit alors à la partie d'échange HF. Si $\lambda = 1$ par contre, l'interaction est totale. Ainsi, E_{xc} peut être écrit comme suit :

$$E_{xc} = \int_0^1 E_{xc,\lambda} d\lambda \quad (\text{II-33})$$

$$\text{avec : } E_{xc,\lambda} = \langle \psi_\lambda | V_{ee} | \psi_\lambda \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \times \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (\text{II-34})$$

Les fonctionnelles hybrides utilisent donc une énergie d'échange donnée par la combinaison de contributions DFT type GGA et HF. L'expression de E_{xc} dans le cadre d'une telle fonctionnelle devient alors :

$$E_{xc} = (1-a)E_{xc}^{DFT} + aE_{xc}^{HF} \quad (\text{II-35})$$

Les coefficients de la combinaison donnent le rapport HF/DFT qui permet d'engendrer les différentes familles de fonctionnelles hybrides.

Nous citons comme exemples de fonctionnelles : B3LYP [10] et PBE0 [11]. La première, comme son nom l'indique, est une fonctionnelle à trois paramètres basée sur les fonctionnelles GGA d'échange et de corrélation de Becke (B) [12], et Lee, Yang et Parr (LYP) [13], respectivement, telle que :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (\text{II-36})$$

avec a, b et c fixés respectivement à 0,20 ; 0,72 et 0,81. Il s'agit probablement de la fonctionnelle hybride la plus utilisée dans le cas moléculaire [3].

La seconde, quant à elle, est une fonctionnelle présentant 25% d'échange HF dans une fonctionnelle GGA de type PBE.

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (\text{II-37})$$

Il s'agit d'une fonctionnelle *non* paramétrée (car le pourcentage d'échange HF inclus n'est pas empirique mais basé sur des arguments de théorie perturbative), dont les résultats sont très précis, non seulement en ce qui concerne le calcul de structures moléculaires, mais également pour la prédiction de leurs propriétés spectroscopiques avec une bonne constance tout au long du tableau périodique [11-a].

5. La corrélation électronique

La corrélation électronique est le fait que les mouvements des électrons sont corrélés. L'énergie d'interaction électronique est donnée par :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II-38})$$

Dans le cas où les électrons sont indépendants et indissociables, nous obtenons l'égalité suivante :

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \quad (\text{II-39})$$

Puisque les électrons sont corrélés, la densité de paire fait intervenir le trou d'échange-corrélation h_{xc} et nous pouvons réécrire l'énergie d'interaction électronique ainsi :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II-40})$$

Le premier terme correspond à l'interaction électrostatique d'une densité de charge avec elle-même, et le second terme correspond à l'interaction d'une densité de charge avec le trou d'échange corrélation, qui peut être partagé en deux parties : le trou de Fermi

$$h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Et le trou de Coulomb

$$h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2).$$

Le trou de Fermi est la conséquence de l'antisymétrisation de la fonction d'onde. Le principe d'exclusion de Pauli interdit à deux électrons de même spin de se trouver au même endroit de l'espace. Ce trou existe dans la théorie Hartree-Fock. Les électrons de même spin sont donc corrélés.

Le trou de Coulomb représente la probabilité de trouver deux électrons de spin antiparallèles au même endroit de l'espace nulle. Ce trou n'existe pas dans la théorie de Hartree-Fock. Les électrons de spin opposés ne sont pas corrélés.

Les limites de la théorie de Hartree-Fock ont servi de support à Löwdin qui définit l'énergie de corrélation :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_0^{HF, complète} \langle 0 \quad (\text{II-41})$$

où E_{exacte} est l'énergie exacte du système et $E_0^{HF, complète}$, l'énergie approchée calculée au niveau HF, en supposant une base complète. L'énergie de corrélation est E_{corr} est négative d'après le théorème variationnel.

La corrélation est souvent formellement divisée en deux parties : une statique et une dynamique. L'absence de corrélation statique est due à la définition mono-déterminantale du système qui devrait être décrit par plusieurs états quantiques. La corrélation dynamique peut encore être répartie en corrélation radiale et angulaire. La corrélation radiale définit le fait qu'un électron préfère se déplacer vers une orbitale de même nombre quantique l mais de nombre quantique n différent de son homologue de spin opposé. Tandis que la corrélation angulaire permet une excitation vers une orbitale de même n mais de l supérieur. Si nous prenons l'exemple de la molécule H_2 , la corrélation dynamique est importante pour décrire correctement le système à l'équilibre, alors que la corrélation statique est importante pour décrire correctement le système lorsque l'on s'éloigne de la surface d'énergie potentielle.

Un des terrains d'échec de la méthode Hartree-Fock est la dissociation de la liaison covalente. Prenons l'exemple de deux fragments identiques qui s'éloignent : la proportion des formes ioniques devrait diminuer progressivement, mais dans le formalisme RHF (Restricted HF), les poids des formes covalentes et ioniques sont fixés. Si l'on utilise un formalisme non restreint (Unrestricted HF), on autorise les spin-orbitales α à différer des spin-orbitales β . Lors de la dissociation, les orbitales se

localisent chacune sur un centre. On gagne donc la corrélation «gauche-droite ». Cette méthode est également requise lorsque les molécules ont des électrons célibataires. Cependant cela peut entraîner une contamination de spin. Si elle devient trop importante, cela signifie que nous sommes en présence d'états quasi-dégénérés et cela requiert une méthode plus poussée.

6. La théorie de la fonctionnelle de densité dépendant du temps : TDDFT

Nous avons jusqu'ici décrit la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le formalisme introduit par Hohenberg, Kohn et Sham, restreint au cas non dépendant du temps.

Le traitement des systèmes soumis à des champs externes dépendant du temps, comme par exemple dans les études spectroscopiques ou encore les études des phénomènes d'optique moléculaire, nécessite donc une généralisation de la DFT pour la prise en compte de tels cas. Cette généralisation, appelée théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT), conduit à un formalisme similaire au cas indépendant du temps, c.-à-d. un formalisme analogue aux théorèmes de Hohenberg et Kohn et aux équations de Kohn-Sham [14]. Pour un système de n électrons, l'équation de Schrödinger dépendant du temps s'écrit :

$$H_{el}(t)\Psi_{el}(t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi_{el}(t) \quad (\text{II-42})$$

$$H_{el}(t)\Psi_{el}(t) = T_e + V_{ee} + V(t) \quad (\text{II-43})$$

où T_e et V_{ee} ont été définis au début de ce chapitre et $V(t)$, potentiel externe désormais tel que :

$$V(t) = \sum_i^n v_{ext}(\vec{r}_i, t) \quad (\text{II-44})$$

Ce dernier terme est supposé constant pour les temps $t < t_0$. Ainsi, le système peut être considéré interagissant avec un champ dépendant du temps, uniquement lorsque $t > t_0$.

7. Formalisme de Runge et Gross

Runge et Gross ont montré que pour tout système multi-électronique soumis à un potentiel dépendant du temps, toutes les observables physiques sont déterminées uniquement à partir de la densité électronique dépendant du temps et de l'état du système à un temps t quelconque. En particulier, si le potentiel dépendant du temps est déclenché à t_0 et avant ce temps là le système était dans son état fondamental Ψ_0 , toutes les observables sont des fonctionnelles uniquement de la densité. Ainsi, l'état du système à t_0 est une fonctionnelle uniquement de la densité électronique ($\rho(t_0)$), elle-même identique à la densité de l'état fondamental du système stationnaire avant t_0 (ρ_0). Remarquons ici, qu'avant t_0 , la correspondance unique entre densité et état du système est assuré par les théorèmes de Hohenberg et Kohn présentés précédemment. Cette relation bijective permet alors de construire un schéma calculatoire dans lequel l'effet de la répulsion entre électrons est représenté par un potentiel mono-électronique dépendant de la densité électronique (v^{KS}). Ainsi l'évolution dans le temps d'un système électronique en interaction peut être étudiée en résolvant un problème additionnel mono-électronique dépendant de la densité.

Pour résumer, si la DFT est basée sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn, assurant une correspondance unique entre $v(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r})$, la TDDFT est pour sa part basée sur les théorèmes de Runge et Gross [15] qui démontrent une correspondance unique entre $v(\vec{r},t)$ et $\rho(\vec{r},t)$. Les fonctionnelles de la seule densité électronique, considérées sont alors l'énergie totale $E[\rho]$ en DFT :

$$E[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

et l'action $A[\rho]$ en TDDFT :

$$A[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - H(t) | \Psi(t) \rangle$$

Les points stationnaires par rapport à l'énergie totale $E[\rho]$ en DFT, et l'action en TDDFT, donnent alors, en théorie, la densité exacte du système, $\rho(\vec{r})$ et $\rho(\vec{r},t)$ en TDDFT.

Par analogie avec les équations (II-17), (II-18) et (II-19), sont alors construites les équations suivantes :

$$H^{KS}(\vec{r},t) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v^{KS}(\vec{r},t) \quad (\text{II-45})$$

$$v^{KS}(\vec{r},t) = \int \frac{\rho(\vec{r}) \times \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho](\vec{r},t) + v_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{II-46})$$

$$v_{xc}[\rho](\vec{r},t) = \frac{\partial A_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r},t)} \quad (\text{II-47})$$

Nous sommes alors confrontés au même problème qu'en DFT non dépendante du temps, puisque la forme exacte de A_{xc} n'est pas connue. Cependant, dans la limite d'un potentiel externe variant lentement dans le temps, l'approximation adiabatique permet d'écrire :

$$A_{xc} = \int_{t_0}^{t_1} E_{xc}[\rho_t] dt \quad (\text{II-48})$$

avec E_{xc} fonctionnelle d'échange et de corrélation de la théorie de Kohn-Sham non dépendante du temps, et ρ_t densité ρ évaluée au temps t . Remarquons que si A_{xc} est une fonctionnelle de la fonction ρ en temps et en espace, E_{xc} est une fonctionnelle de la fonction ρ_t seulement en espace (puisque t est fixé).

Tout comme l'approximation locale de la densité en DFT, approximation locale en espace, l'approximation adiabatique est une approximation locale dans le temps. Dans cette approximation, la première dérivée de A_{xc} , donnée par :

$$v_{xc}[\rho](\vec{r},t) = \frac{\partial A_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r},t)} \approx \frac{\partial E_{xc}[\rho_t]}{\partial \rho_t(\vec{r})} = v_{xc}[\rho_t](\vec{r}) \quad (\text{II-49})$$

est le potentiel d'échange et de corrélation de la DFT non dépendante du temps, évalué pour une densité à un temps t donné. Puisque $v_{xc}(t)$ est évalué uniquement à partir de la densité $\rho(t)$ au même temps t , l'approximation adiabatique suppose une réaction instantanée du champ réactionnel suite au changement de ρ dans le temps. En particulier, tout effet de retardement à la polarisation est négligé.

Un problème se pose alors puisque l'étude des propriétés dépendantes du temps se fait uniquement à partir des solutions de l'équation de Schrödinger non dépendante du temps. Une solution est apportée par l'utilisation de la réponse linéaire présentée dans le paragraphe suivant.

8. Réponse linéaire

Dans le cas de la mesure spectroscopique d'un spectre d'absorption optique, le potentiel externe est une onde électromagnétique. La forme la plus simple de l'interaction entre cette onde et le système est l'interaction dipolaire électrique, pouvant être représentée sous la forme d'une perturbation dépendante du temps telle que :

$$H^{(1)}(t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) \quad (\text{II-50})$$

Avec $\vec{\mu}$, opérateur moment dipolaire des électrons, \vec{E} champ électrique oscillant à la fréquence ω . La réponse linéaire du système à une telle perturbation est décrite par la polarisabilité dynamique $\alpha(\omega)$. A cause de l'orientation aléatoire des molécules dans les phases aqueuse et gazeuse, on s'intéresse plutôt à la moyenne de ce terme, soit la polarisabilité dynamique moyenne $\bar{\alpha}(\omega)$, dont l'expression est la suivante :

$$\bar{\alpha}(\omega) = \sum_I^{\text{états excités}} \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (\text{II-51})$$

où les $\omega_I = E_I - E_0$ sont les énergies d'excitation et les f_I sont les forces d'oscillateur faisant intervenir les moments dipolaires de transition tels que :

$$f_I = \frac{2}{3} (E_I - E_0) \left| \langle \Psi_0 | \vec{\mu} | \Psi_I \rangle \right|^2 \quad (\text{II-52})$$

La polarisabilité dynamique possède des « pôles » (c.-a-d. qu'elle diverge) pour les énergies d'excitation. Ainsi, le spectre d'absorption d'un système peut être construit à partir des pôles et des « résidus » (numérateurs des pôles) de la polarisabilité dynamique moyenne.

Comparée aux méthodes post-HF multi-configurationnelles comme CI (configuration interaction) ou CAS (Complete Active Space), la TDDFT est une méthode peu coûteuse en termes de temps de calculs, fournissant une bonne précision pour une grande variété de réponses, tout particulièrement à faible énergies d'excitation [3]. L'une des fonctionnelles les plus prometteuses pour les études TDDFT des composés organométalliques est la M06. Enfin, pour tous les calculs TDDFT effectués dans ce travail, c'est cette fonctionnelle qui a été utilisée.

9. Effets relativistes

Les principales raisons qui nous incitent à tenir compte des effets relativistes en chimie quantique sont :

- La vitesse des électrons proches du noyau étant de l'ordre de $(Z/137)*c$ (c étant la vitesse de la lumière, SI unités), cela prévoit un effet relativiste important sur les comportements chimiques des atomes lourds.
- Le traitement relativiste des électrons ne tient pas compte de la règle de Pauli, ce qui permet une description qualitativement meilleure des propriétés électroniques, telles que le spin, la forme de l'orbitale, et l'existence des états d'énergies négatives (positrons).

Les plus importants effets sur les propriétés chimiques sont :

- L'équivalence masse-vitesse, en effet la masse des électrons proches du noyau augmente avec leur vitesse, ce qui induit une contraction avec une stabilisation des orbitales s et p .
- Indirectement, cette contraction des orbitales s et p augmente l'effet écran de ces orbitales ce qui provoquera une expansion avec une déstabilisation des orbitales d et f .
- Le traitement relativiste de l'électron d'un atome hydrogénoïde produit un couplage entre son moment angulaire de spin et son moment orbitale,

l'amplitude de ce couplage étant de l'ordre de Z^4 , cela entraîne et plus particulièrement pour les atomes lourds une déstabilisation de toutes les orbitales dont $l > 0$.

10. Les pseudopotentiels

L'approche du pseudopotentiel est basée sur le fait que la majorité des propriétés physico-chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. La distribution des électrons internes ou de cœur peut donc être considérée comme pratiquement invariante lorsque l'atome change d'environnement chimique.

Et étant donné que pour les atomes lourds, l'effet relativiste devient plus important pour les électrons proches du noyau, un moyen plus simple d'introduire cet effet est à travers l'utilisation des pseudopotentiels relativistes, qui sont construits à partir des calculs atomiques relativistes de tous les électrons.

Le concept de pseudopotentiel fut introduit pour la première fois par Fermi [16]. Par la suite Hellmann utilisa cette notion pour le calcul des niveaux d'énergie des métaux alcalins [17,18].

Les pseudopotentiels relativistes, non seulement réduisent le nombre d'électrons et donc la taille de la base, mais permettent aussi d'inclure l'effet relativiste dans des calculs non relativistes.

Dans ce travail, nous avons utilisé un pseudopotentiel de Hay et Wadt [19]. Il s'agit de LANL2, un potentiel de cœur effectif incorporé dans la base double- ζ (LANL2DZ), *large-core*, en fait Hay et Wadt ont construit un potentiel relativiste où à part les électrons de valence, tous les autres électrons ont été remplacés par un potentiel effectif, c'est ce qu'on appelle *large-core*.

Ce pseudopotentiel a été utilisé dans l'étude des systèmes $[M(R_2bpy)_2C_2N_2X_2]$ avec $M = Ru, Fe, Ir$ et $X = S, Se, Te$; $R = H, COOH, COOEt$ pour tous les atomes lourds.

III. Méthodes de calcul

1. Le choix de la fonctionnelle XC "benchmark" pour l'étude des états excités.

Afin de calibrer notre méthode de calcul des états excités des complexes à base de métaux de transition nous avons réalisé une optimisation ou encore appelé "benchmark" de fonctionnelles d'échange-corrélation afin de faire ressortir la fonctionnelle permettant de calculer avec la meilleure précision les énergies des états excités.

Dans ce calcul préliminaire une série de fonctionnelles, PBE1PBE [20], TPSSH [21], M06-2X, M06 [22], CAM-B3LYP [23], les plus citées dans ce genre de calcul, a été utilisée avec la base LANL2DZ pour reproduire les spectres expérimentaux des complexes de ruthénium suivants: $\text{Ru}(\text{Rbpy})_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$ où $\text{R}=\text{H}$ on a le complexe (a), $\text{R}=\text{COOH}$, le complexe (b) et $\text{R}=\text{COOEt}$, le complexe (c).

Toutes les structures des molécules étudiées ont été totalement relaxées sans contraintes de symétrie et les points stationnaires obtenus sont caractérisés par un calcul des fréquences harmoniques. Les états excités ont été calculés en présence d'un solvant n,n-diméthylformamide.

Les paramètres optiques obtenus de cette étude sont reportés dans le tableau suivant:

Tableau 1: les maxima d'absorptions (nm), les forces d'oscillateur entre parenthèses, des trois systèmes synthétisés (a), (b) et (c).

Complexes	CAM-B3lyp	M06-2X	PBE1PBE	TPSSH	M06	EXP ^a
(a)	418 (0,18)	386 (0,16)	486 (0,17)	531 (0,14)	533 (0,17)	540
(b)	453 (0,27)	435(0,11)	540 (0,20)	570 (0,17)	571 (0,12)	580
(c)	458 (0,30)	422 (0,11)	534 (0,12)	557 (0,12)	575 (0,20)	580

a:Réf[24]

En analysants les résultats obtenus sur ce tableau, on remarque que la CAM-B3LYP, M06-2X, ainsi que PBE1PBE surestiment les énergies des états excités. La TPSSH quand à elle reproduit bien les données expérimentales mais pas pour les trois systèmes. Quand à la M06 reproduit de très près les données expérimentales pour tous les complexes étudiés.

Dans le travail de ce manuscrit toutes les énergies verticales des états excités des complexes de métaux de transition seront calculés avec l'ensemble fonctionnelle base,

M06/LANL2DZ avec les pseudopotentiels associés aux atomes lourds (S, Se, Te, Ru, Ir, Fe).

2. Mesure des performances photovoltaïques

Différentes mesures peuvent être effectuées pour déterminer l'efficacité d'une cellule photovoltaïque. Le tracé de la variation du courant en fonction de la tension sous éclairage est l'une des techniques.

Différents paramètres peuvent être extraits de la caractéristique intensité-tension :

- la densité de courant de court-circuit J_{SC} est définie comme l'intensité du courant délivré par la cellule par unité de surface lorsque la (photo)anode et la cathode sont mises en court circuit, c'est -à-dire lorsque la tension délivrée est nulle.
- la tension en circuit-ouvert V_{OC} est définie comme la différence de potentiel entre l'anode et la cathode lorsque le courant qui y circule est nul.
- le facteur de forme FF traduit une mesure de l'écart à l'idéalité des cellules étudiées.

Ces différentes caractéristiques permettent alors de calculer le rendement de photoconversion de la cellule η

La densité de photo courant en court-circuit J_{SC} et la tension en circuit ouvert V_{OC} ; évalueront η . Le η peut être exprimée par l'équation suivante [25, 26]:

$$\eta = FF(V_{OC} J_{SC}) / P_{inc} \quad (\text{III-1})$$

Où P_{inc} est l'énergie solaire incidente sur la cellule. Les paramètres suivants: J_{SC} et P_{inc} ne sont obtenus que par l'expérience. La tension en circuit ouvert V_{OC} peut être décrite dans la DSSC par cette équation [27]:

$$V_{OC} = E_{LUMO} - E_{CB} \quad (\text{III-2})$$

J_{SC} est la densité de photo courant en court-circuit, est obtenue par l'équation suivante:

$$J_{sc} = \int_{\lambda} LHE(\lambda)\phi_{inject}\eta_{collect} d\lambda \quad (\text{III-3})$$

LHE est l'efficacité de la récolte de lumière, ϕ_{inject} est l'efficacité de l'injection d'électrons, $\eta_{collect}$ est l'efficacité de collecte de charge au niveau du substrat de verre conducteur, LHE et ϕ_{inject} affectent en évidence IPCE. Les sensibilisateurs efficaces appliqués en DSSC doivent avoir une grande LHE , qui peut être exprimé ainsi [28]:

$$LHE = 1 - 10^{-f} \quad (\text{III-4})$$

où f est la force d'oscillateur associé à la longueur d'onde on remarque que plus la force d'oscillateur est grande, plus l'efficacité de la récolte lumineuse est supérieure. Dans le même temps une force d'injection d'électron peut être évaluée par [28]:

$$\Delta G^{inject} = E_{ox}^{dye^*} + E_{CB} \quad (\text{III-5})$$

où $E_{ox}^{dye^*}$ est l'énergie du potentielle d'ionisation du colorant dans l'état excité et le E_{BC} est le potentiel de réduction de la bande de conduction de TiO_2 , $E_{CB} = -4,0$ eV pour le TiO_2 [29] $E_{ox}^{dye^*}$ peut être calculée par [30-32]:

$$E_{ox}^{dye^*} = E_{ox}^{dye} - E_{00} \quad (\text{III-6})$$

Où E_{ox}^{dye} est l'énergie du potentielle d'ionisation du colorant dans l'état fondamental, tandis que E_{00} est l'énergie des transitions électroniques vertical correspondante à λ_{max}

Références Bibliographiques

- [1] Schrodinger, E., Ann. Physik 79 (1926) 361.
- [2] D. Born et J. R. Oppenheimer, Quantum theory of molecules, Ann.Phys.Rev. 84(1927) 457.
- [3] C. J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry - Theories and models (2nd edition). John Wiley and Sons (2004).
- [4] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. (1964) B 136 864.
- [5] M. Levy Proc. Natl. Ac. Sci. 76 (1979) 6062.
- [6] M. Levy, Phys. Rev. A 26 (1982) 1200.
- [7] J. P. Perdew et M. Levy, "Extrema of the density functional for the energy: Excited states
- [8] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1136.
- [9] P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc. 26 (1930) 376.
- [10] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski et, M. J. Frisch J. Phys. Chem. 98 1994) 11623.
- [11] a- C. Adamo et V. Barone, J. Chem. Phys. 110 (1999) 6158.
b- J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 146401.
c- A. D. Becke, J. Chem. Phys. 121 (2004) 3405.
- [12] A. D. Becke, "Density Functional exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour", Phys. Rev. A38 (1988) 3098.
- [13] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", Phys. Rev. B37 (1988) 785.
- [14] M. E. Cassida, édité par D. P. Chong, Recent Advances in Computational Chemistry, volume I, 155-192, World Scientific Publishing Co. Pte. Tld., Singapore (1995).
- [15] E. Runge et E. K. U. Gross, "Density-Functional Theory for Time-Dependent systems", Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 997.
- [16] E. Fermi, Nuovo Cimento 11(1934) 157.
- [17] H. Hellmaan "a new approximation method in the problem of many electrons" 3 (1) (1953) 61.
- [18] H. Hellmaan and W. Kassatotschkin, Acta.Physichim. URSS 5 (1952) 23.

- [19] P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 29
- [20] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158.
- [21] V.N Staroverov, G. E. Scuseria, G. E.; J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* 119(2003) 12129
- [22] (a) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* 125(2006) 1–17, 194101.
(b) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* 120(2008) 215–241.
- [23] T. Yanai, D. Tew, et N. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 393 (2004) 51-57.
- [24] K. L. McCall, J. R. Jennings, H. Wang et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 202 (2009) 196–204.
- [25] A. El Assyry, A. Hallaoui, R. Saddik, N. Benchat, B. Benali, A. Zarrouk, *Der Pharmacia Lettre* 7 (2015) 295–304.
- [26] M. R. Narayan, *Renew. Sust. Energy Rev.* 16 (2012) 208–215.
- [27] C. R. Zhang, Z. J. Liu, Y. H. Chen, H. S. Chen, Y. Z. Wu, W. Feng, D. B. Wang, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 77–83.
- [28] R. Katoh, T. Yoshihara, K. Hara, G. Fujihashi, S. Takano, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4818–4822.
- [29] J. B. Asbury, Y. Q. Wang, E. Hao, H. Ghosh, T. Lian, *Res. Chem. Intermed.* 27 (2001) 393–406.
- [30] J. Zhang, Y. H. Kan, H. B. Li, Y. Geng, Y. Wu, Z. M. Su, *Dyes Pigm.* 95 (2012) 313–321.
- [31] W. L. Ding, D. M. Wang, Z. Y. Geng, X. L. Zhao, W. B. Xu, *Dyes Pigm.* 98 (2013) 125–135.
- [32] W. Sang Aroon, S. Saekow, V. Amornkitbamrung, *J. Photochem. Photobiol., A* 236 (2012) 35–40.

Chapitre III COLORANTS A BASE DE RUTHENIUM

I. Introduction

Dans le contexte mondial de développement d'énergies renouvelables, la conversion Photovoltaïque se positionne comme la meilleure alternative aux énergies fossiles. Dans ce domaine, la cellule photoélectrochimique à colorant ou cellule de troisième génération constitue une nouvelle technologie prometteuse pour la conversion de l'énergie solaire [1-7].

Le développement de nouveaux complexes bipyridiques de métaux de transition, photosensibilisateurs (P) dans les cellules photovoltaïques à colorants (CPC), est en plein essor [8-11]. Une absorption sur une large gamme spectrale, recouvrant le visible et le proche infrarouge est une caractéristique essentielle des colorants dits panchromatiques utilisés pour la sensibilisation des semi-conducteurs et dans le processus d'injection de charges.

A ce jour, les sensibilisateurs les plus efficaces utilisés sont ceux à base de complexes polypyridiniques de métaux de transition d^6 , tels que Ru (II), Os (II), Fe (II), Re (I) [12, 13]. Les complexes à base de Ru (II) ont été largement étudiés pour l'application dans les dispositifs (CPC), en raison de leurs caractéristiques appropriées; la stabilité photochimique et l'absorption dans le visible. Sous l'éclairage, des molécules de colorant sont excitées et la séparation de la charge initiale se produit par l'injection d'un électron du colorant dans la bande de conduction du semi-conducteur (TiO_2). Ensuite, les colorants regagnent les électrons provenant d'une solution d'électrolyte [14,15].

En général, pour une meilleure efficacité de conversion, un colorant sensibilisateur idéal doit présenter les caractéristiques suivantes:

- i) L'énergie de la HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) du colorant inférieure à celle de l'énergie de l'électrolyte (I/I_3^-).
- ii) L'énergie de la LUMO (la plus basse orbitale moléculaire vide) du colorant supérieure à celle de la bande de conduction du semi-conducteur (TiO_2).
- iii) Une fixation sur le semi conducteur avec des groupements carboxylique [16].

Keri. L. McCall et al. [17] ont récemment synthétisés des complexes bipyridiques de ruthénium avec un nouveau ligand donneur bidenté, le cyanodithioimidocarbonate $S_2C_2N_2$, de formule générale $[Ru (R_2\text{-bpy})_2S_2C_2N_2]$ où $R = H, COOH, COOEt$ (figure 2 Schéma des complexes de ruthénium). Selon ces auteurs les colorants à base de ces complexes assurent une meilleure absorption dans l'UV-visible. Ces ligands donneurs sont relativement plus stables que les monodentates les thiocyanates NCS^- , on attribue cette différence de stabilité à la nature de la liaison métal-ligand.

La compréhension de tels complexes peut être améliorée on étudiant leurs éléments constitutifs (métal, ligand donneur et le ligand accepteur ou ligand de fixation) séparément, puisque d'un point de vue expérimentale leurs propriétés électroniques peuvent être modifiées et ajustées en jouant sur les propriétés de ces éléments constitutifs.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude d'une série de complexes de formule générale $[Ru (R_2\text{-bpy})_2X_2C_2N_2]$ où $X = S, Se$ et Te $R = H, COOH$ et $COOEt$. En effet, il convient de mentionner que dans les complexes synthétisés, l'atome de soufre, peut être substitué par ses congénères dans le même groupe, sachant que les chalcogènes possèdent des propriétés optoélectroniques intéressantes [18-21].

Il nous a semblé donc judicieux d'étudier l'effet de la nature du ligand donneur et celle du ligand accepteur, sur les propriétés optoélectroniques de ces complexes qui peuvent être de bons candidats entant que photosensibilisateurs dans les cellules solaires.

Dans cette étude nous avons trois complexes synthétisés ($X=S$) et six complexes hypothétiques ($X=Se, Te$) en considérant la notation du Schéma de la figure 12. Le but de cette substitution est de déplacer la bande d'absorption vers de grandes longueurs d'onde pour une meilleure exploitation de la lumière.

Dans ce travail, les propriétés structurales, optoélectroniques, électrochimiques et photovoltaïques de cette série de complexes ont été étudiées au moyen des méthodes théoriques la DFT et la TD-DFT.

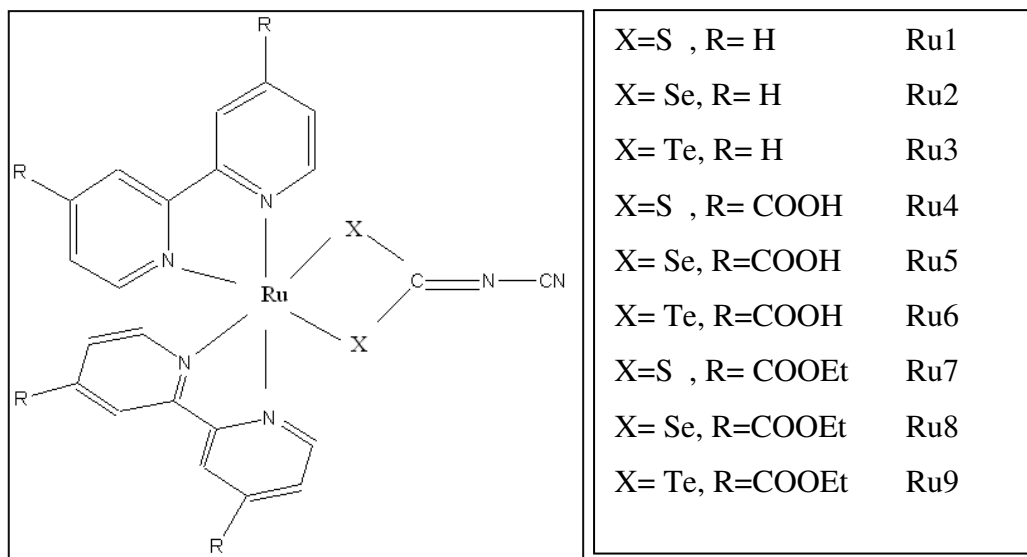


Figure 12 : Schéma des complexes de ruthénium

II. Méthode de calcul théorique

La fonctionnelle B3LYP a été choisie suite aux résultats fiables qu'elle fournit dans la prédiction des structures moléculaires [26-28]. Du point de vue des bases la base double- ζ de Hay et Wadt LANL2DZ [29] a été utilisée, avec ses pseudopotentiels associés pour Ru, S, Se et Te [30].

Dans le calcul des états excités au niveau de la méthode TD-DFT [31, 32], la fonctionnelle M06 a été sélectionnée parmi une série de fonctionnelles dans un calcul préliminaire ou "benchmark" (décrit en détail dans le chapitre précédent) avec la base LANAL2DZ. Les spectres d'absorptions électroniques ont été simulés en présence d'un solvant. L'inclusion de l'effet de solvant dans les calculs théoriques est cruciale si l'on souhaite reproduire au mieux les spectres expérimentaux. Le modèle polarisable de continuum (CPCM) [33] a été utilisé pour tenir compte de l'effet solvant du n-n,n-diméthylformamide (DMF) présent dans l'étude expérimentale. A. Vlček Jr et S. Zális ont révélés que l'utilisation du protocole TD-DFT /C-PCM en employant une fonctionnelle de fraction d'échange HF modéré (M06, PBE0) donne de très bons résultats pour décrire le transfert de charge métal ligand qui est le principe de fonctionnement des cellules photosensibles pour les colorants organométalliques [34].

Tous les calculs ont été effectués en utilisant les logiciels Gaussian [35] et Gamess [36].

III. Etude structurale

Les structures des géométries optimisées des complexes étudiés sont présentées sur la figure 13. D'après cette figure la coordination du ruthénium est loin d'être octaédrique régulier, en raison de la nature différente des deux ligands. L'atome central est coordonné par deux atomes X de $X_2C_2N_2$, X = (S, Se, Te) des ligands donneurs et quatre atomes d'azote des ligands accepteurs. Pour une meilleure description des paramètres géométriques la numérotation est indiquée sur les figures 14, 15, 16 (R=H, COOH et COOEt). Les paramètres géométriques des complexes étudiés sont représentés dans les tableaux 2, 3 et 4.

Tableau 2: Longueurs de liaison (d (Å)), Angle de valence (°) et Angle dièdre (°) des complexes Ru1-Ru3 calculer au niveau de B3LYP/LANL2DZ.

Liaisons	Ru1	Ru2	Ru3	Angles	Ru1	Ru2	Ru3
RuN3	2,084	2,09	2,098	N3RuN8	78,28	78,40	77,80
RuN8	2,075	2,081	2,089	N8RuX46	87,92	87,75	87,60
RuN13	2,073	2,079	2,089	X46RuX47	74,03	76,18	77,89
RuN19	2,081	2,089	2,097	X47RuN13	88,21	88,21	87,49
RuX46	2,496	2,600	2,775	N13RuN19	78,32	78,38	77,87
RuX47	2,496	2,600	2,772	N19RuN3	96,20	97,91	95,94
X46C42	1,831	1,964	2,152	N3C2C7N8	179,56	179,09	178,84
X47C42	1,813	1,941	2,126				

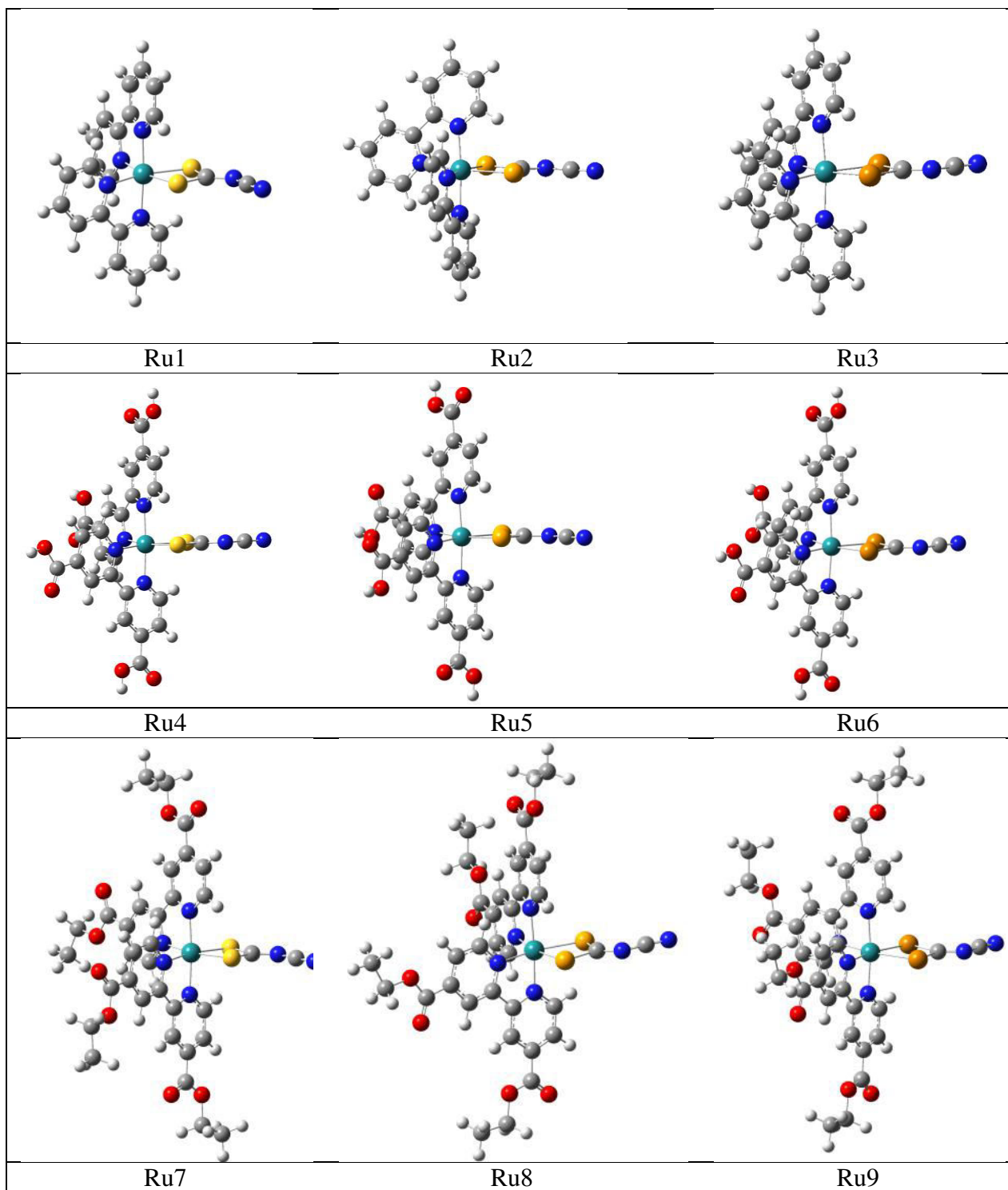


Figure 13: Structures des géométries optimisées des neufs complexes étudiés calculés au niveau de B3LYP/LANL2DZ.

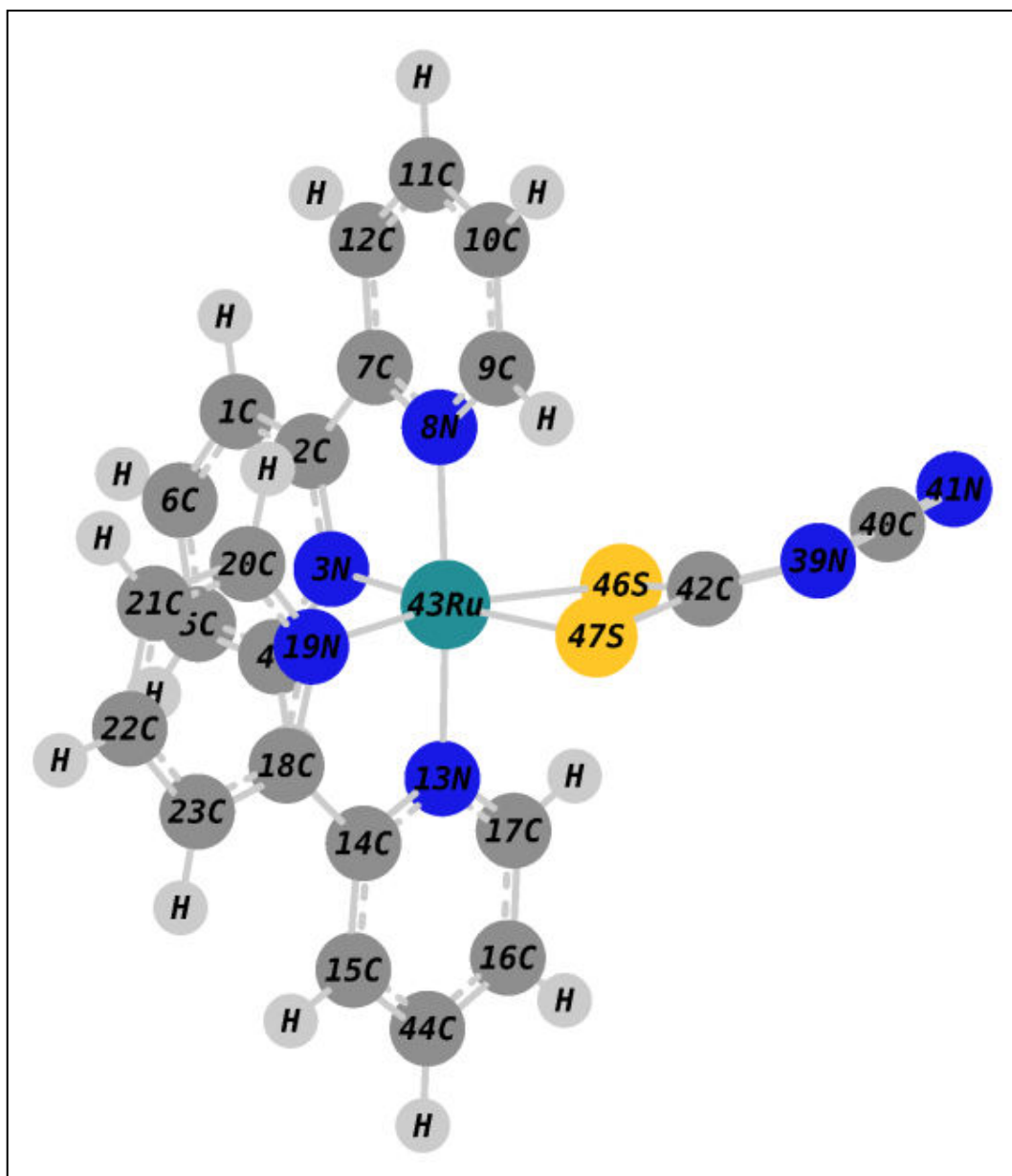


Figure 14: Structure de la géométrie optimisée du Ru1.

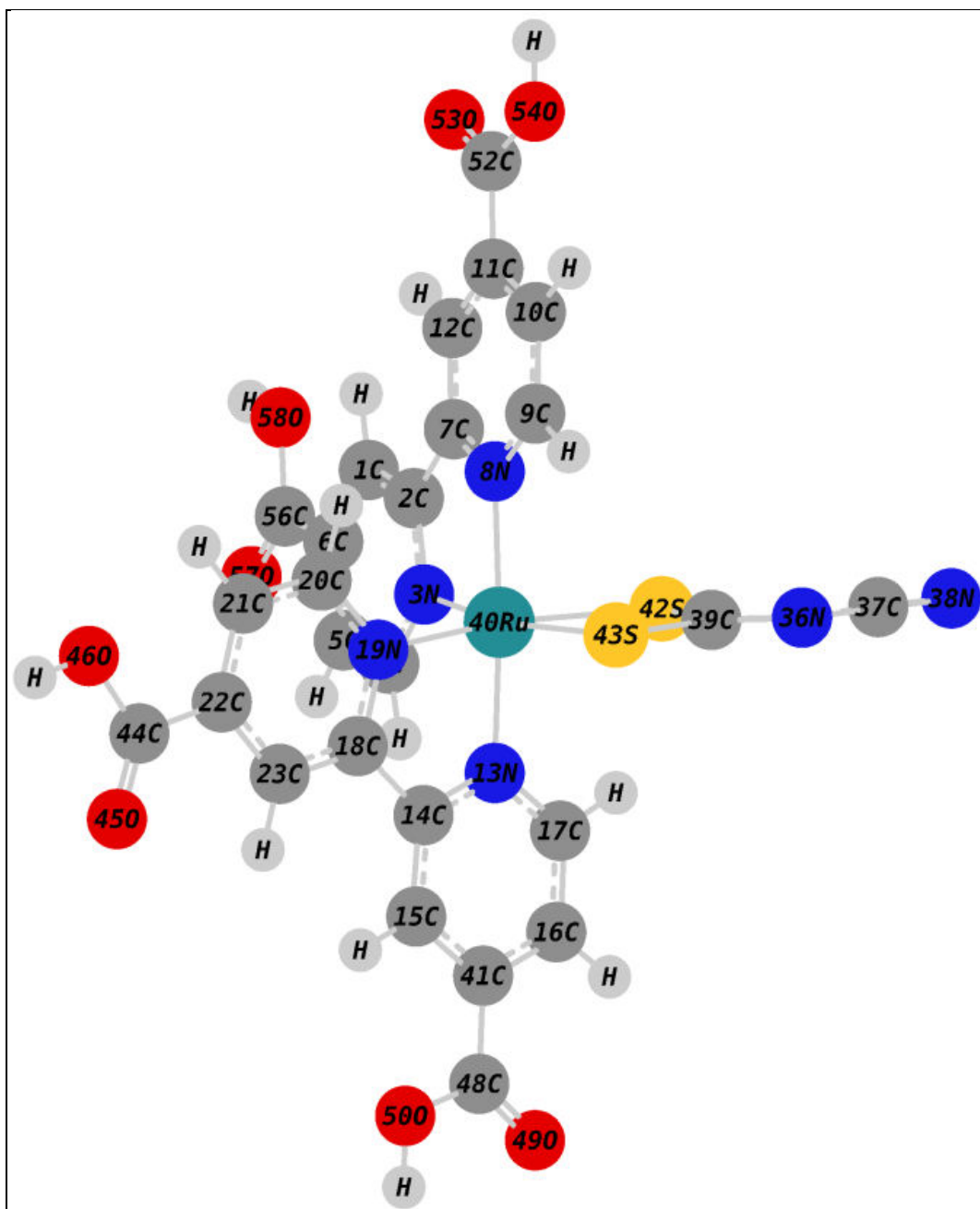


Figure 15: Structure de la géométrie optimisée de Ru 4

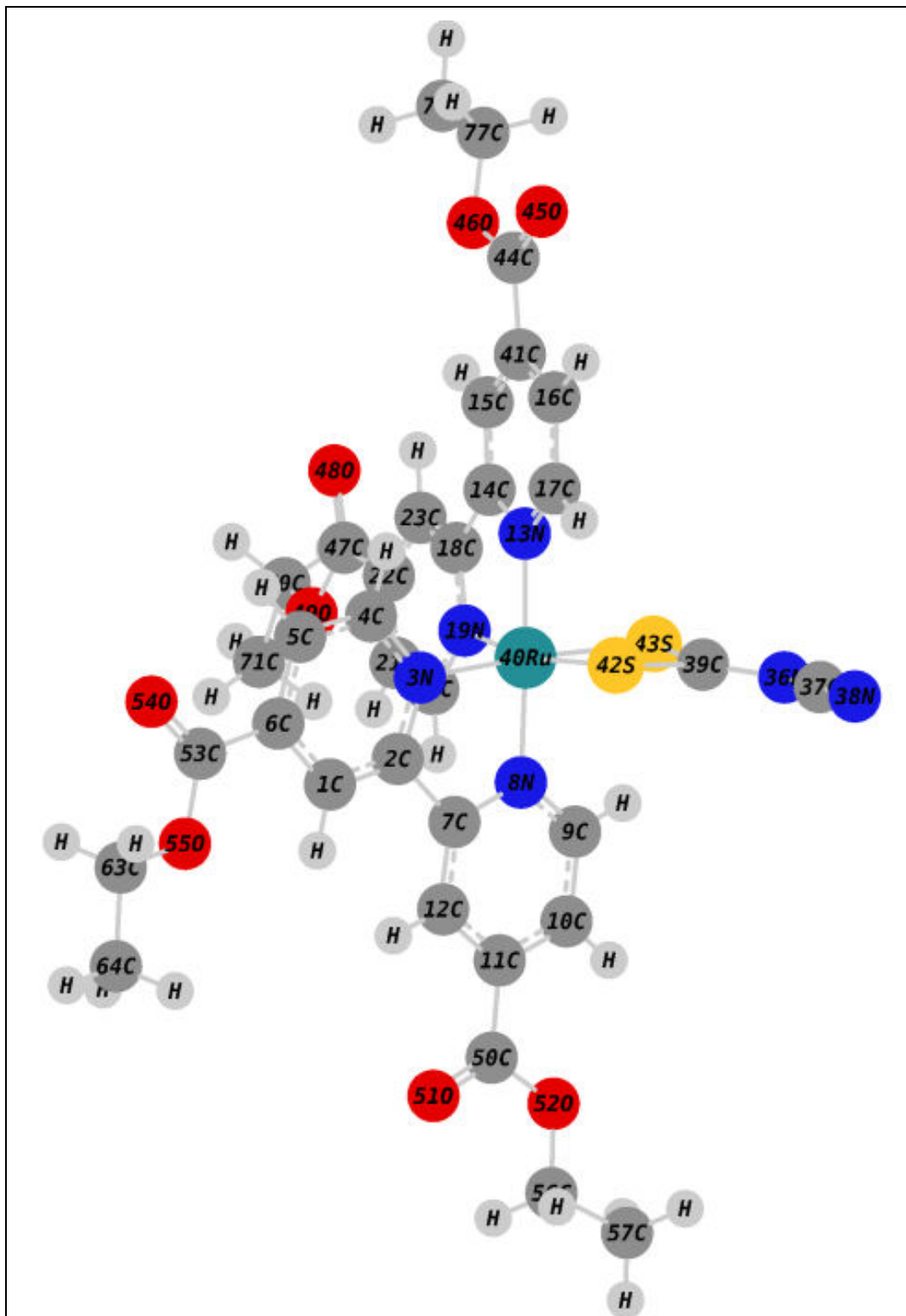


Figure 16: Structure de la géométrie optimisée du Ru 7

A l'examen du tableau 2, on note que la nature du chalcogène influe très peu sur la sphère de coordination du ruthénium. La longueur de la liaison calculée N-Ru est dans l'intervalle (2,073-2,084 Å) dans le complexe Ru1 ne diffère pas beaucoup de la

liaison correspondante (2,079 – 2,090 Å) dans le complexe Ru2 et celle observée (2,089 à 2,098 Å) dans Ru3. Par ailleurs la longueur de la liaison calculée Ru-N (2,073 à 2,084 Å) dans Ru1 se rapproche beaucoup des valeurs correspondantes (2,074- 2,077 Å) dans Ru4 et (2,069 à 2,078 Å) dans Ru7. Ceci indique que la fonctionnalisation des bipyridyles (-H, -COOH ou -COOEt) ne présente pas d'effet sur les structures géométriques centrales, donc les différentes performances des colorants dans DSSC, peuvent être liés au ligand par leurs effets électroniques [37].

Tableau 3: Longueurs de liaison (d(Å)), Angle de valence (°), et Angle dièdre (°) des complexes Ru4-Ru6, calculés au niveau B3LYP/LANL2DZ.

Liaisons	Ru4	Ru5	Ru6	Angles	Ru4	Ru5	Ru6
RuN3	2,077	2,084	2,090	N3RuN8	78,55	78,40	78,12
RuN8	2,068	2,073	2,082	N8RuX42	88,04	87,75	87,42
RuN13	2,067	2,073	2,081	X42RuX43	74,22	76,18	77,80
RuN19	2,074	2,081	2,087	X43RuN13	88,49	88,21	87,79
RuX42	2,490	2,598	2,778	N13RuN19	78,63	78,38	78,12
RuX43	2,490	2,598	2,773	N19RuN3	97,65	97,91	98,63
X42C39	1,834	1,966	2,152	N3C2C7N8	179,61	179,89	179,51
X43C39	1,815	1,942	2,125				

Tableau 4: Longueurs de liaison (d(Å)), Angle de valence (°), et Angle dièdre (°) des complexes Ru7-Ru9, calculer au niveau B3LYP/LANL2DZ.

Liaisons	Ru7	Ru8	Ru9	Angles	Ru7	Ru8	Ru9
RuN3	2,078	2,084	2,091	N3RuN8	78,54	78,33	78,10
RuN8	2,069	2,079	2,082	N8RuX42	88,02	87,76	87,46
RuN13	2,069	2,074	0,082	X42RuX43	74,13	76,06	77,76
RuN19	2,075	2,081	2,087	X43RuN13	88,61	88,11	87,74
RuX42	2,493	2,601	2,777	N13RuN19	78,59	78,42	78,12
RuX43	2,491	2,600	2,776	N19RuN3	97,09	97,62	97,89
X42C39	1,832	1,964	2,151	N3C2C7N8	179,54	179,37	179,1
X43C39	1,814	1,941	2,125				

Néanmoins les longueurs de liaisons Ru-X varie en fonction de la nature de X (S, Se, Te). On remarque une augmentation de ces longueurs de liaisons pour tous les composés étudiés, par exemple pour les composés non fonctionnalisés (R=H), ces liaisons suivent cette ordre: S(1.831) < Se (1.964) < Te (2.152) Å. La même tendance est observée pour les systèmes fonctionnalisés (R=COOH, COOEt). Cette différence de

liaison Ru-X pourrait être expliquée par la différence du rayon de valence des chalcogènes.

On note le même effet, concernant la longueur de liaison C-X du ligand donneur, ceci est lié au caractère diffus des orbitales des atomes de sélénium et de tellure, par rapport à celle de l'atome de soufre, ce constat peut être expliqué par le plus grand rayon des atomes en allant du haut vers le bas au sein du groupe VIA. En outre, lors du passage du ligand $S_2C_2N_2$, au ligand $Te_2C_2N_2$, en passant par le ligand $Se_2C_2N_2$, l'étendue spatiale des orbitales p du carbone et les orbitales de l'atome X = S, Se, Te sont fortement différents, et l'hybridation des orbitales p-p du carbone diminue ainsi, conduisant aux longueurs de liaison C-X significativement plus élevée.

En ce qui concerne les angles de valences on observe dans le tableau 2, pour les complexes Ru1 à Ru3, l'angle N3RuN8 est dans l'intervalle ($77.80-78.40^\circ$) loin de la valeur idéale d'un octaèdre régulier 180° . L'angle N13RuN8 correspondants aux systèmes fonctionnalisés est dans la fourchette ($78.12-78.59^\circ$) loin d'être linéaire. Les résultats obtenus confirment la géométrie d'octaèdre déformé autour de la sphère de coordination de l'atome de ruthénium pour tous les complexes étudiés.

IV. Les orbitales frontières

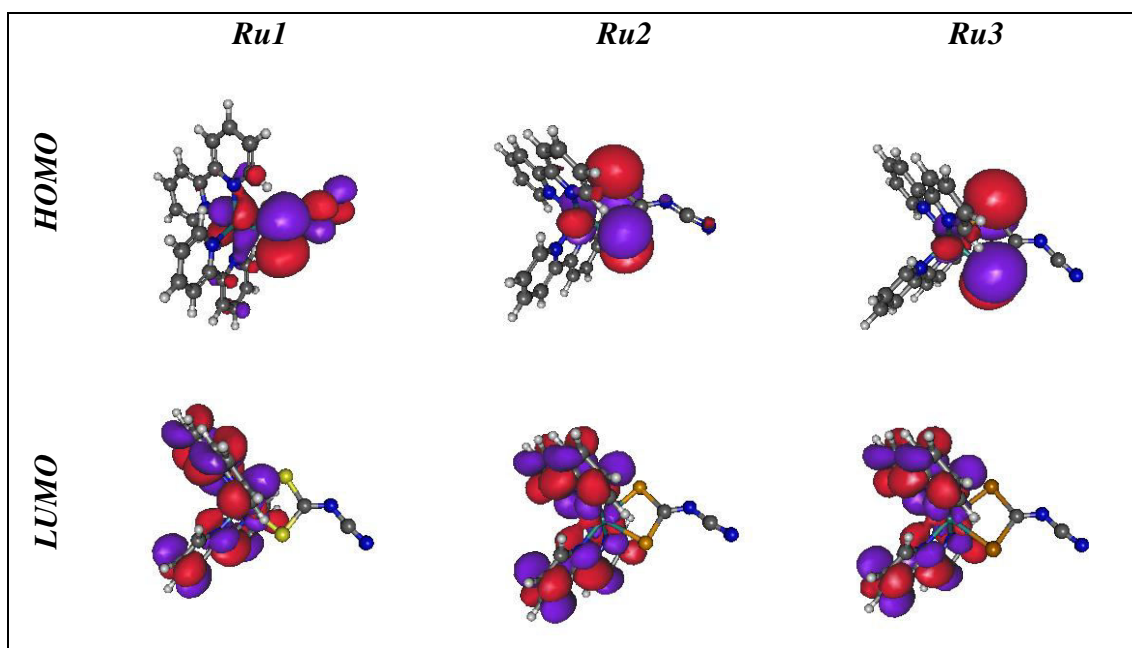
Les niveaux d'énergie HOMO, LUMO du colorant peuvent assurer un effet positif sur le processus d'injection d'électrons et de régénération du colorant. L'électron sera transféré du colorant à l'état excité vers la bande de conduction si le niveau d'énergie de la HOMO est inférieur à celle de l'électrolyte redox. En outre, le colorant sera régénéré si le niveau d'énergie de la LUMO est supérieur à celle de la bande de conduction [38]. Cependant l'énergie du gap HOMO-LUMO joue un rôle très important dans l'efficacité du colorant. En accord avec les études précédentes, plus le gap énergétique est petit, plus l'efficacité de la cellule DSSC est grande [28, 39-41]. Un faible gap énergétique est bénéfique pour l'absorption dans le visible et le proche IR. En effet, plus le nombre de photons absorbés est élevé, plus le courant du court circuit J_{SC} (short circuit) maximal débité par la cellule solaire est important et plus la séparation de charges et leurs mobilité sont efficaces [42]. Les énergies de la HOMO et de la LUMO et les gaps associés, calculés, des différents complexes sont reportés dans le tableau 5.

Tableau 5: La HOMO, la LUMO et le gap (en e.V) calculés au niveau B3LYP/LANL2DZ.

Complexe	Ru1	Ru2	Ru3	Ru4	Ru5	Ru6	Ru7	Ru8	Ru9
HOMO	-4,85	-4,69	-4,40	-5,57	-5,28	-4,99	-5,19	-5,02	-4,8
LUMO	-2,44	-2,44	-2,44	-3,53	-3,53	-3,53	-2,99	-2,99	-2,99
Gap	2,40	2,25	1,96	2,04	1,75	1,46	2,20	2,03	1,81

L'examen de ce tableau montre que tout d'abord l'énergie de la HOMO est très sensible à la nature du chalcogène ce qui prévoit une très forte localisation de cette orbitale sur le ligand donneur. Tandis que l'énergie de la LUMO reste inchangée, elle est donc localisée sur le ligand accepteur. Ces remarques nous réconfortent sur la possibilité de photo-courants générés par ces systèmes. Ces résultats sont corroborés par l'illustration de ces orbitales moléculaires au moyen du logiciel Gabedit, représentée sur les figures 17, 18 et 19, les mêmes résultats ont été obtenus par des études théoriques antérieures sur le colorant N3 et ses dérivés chalcogénés [43, 44].

On note aussi que la fonctionnalisation de la bipyridyle a un effet stabilisant sur ces orbitales frontières (la HOMO et la LUMO).

**Figure 17:** Distribution de la HOMO et LUMO sur les complexes Ru1 - Ru3 calculés au niveau M06/LANL2DZ

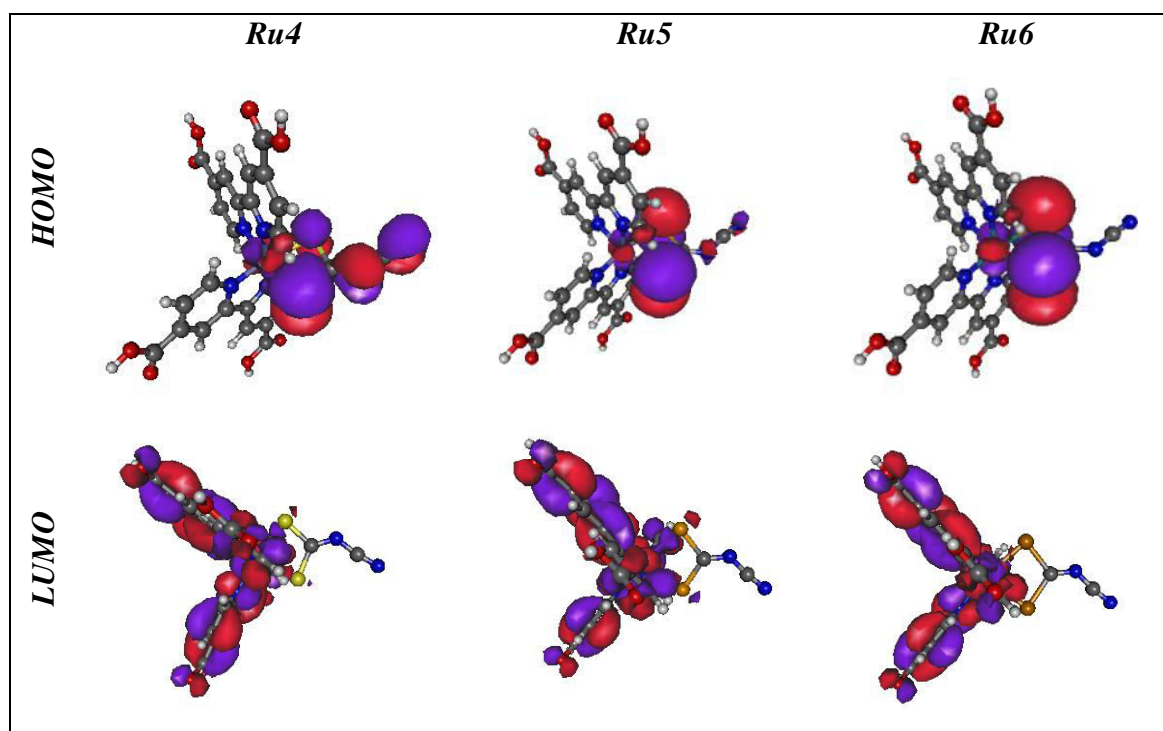


Figure 18: Distribution de la HOMO et LUMO sur les complexes Ru4 - Ru6 calculés au niveau M06/LANL2DZ

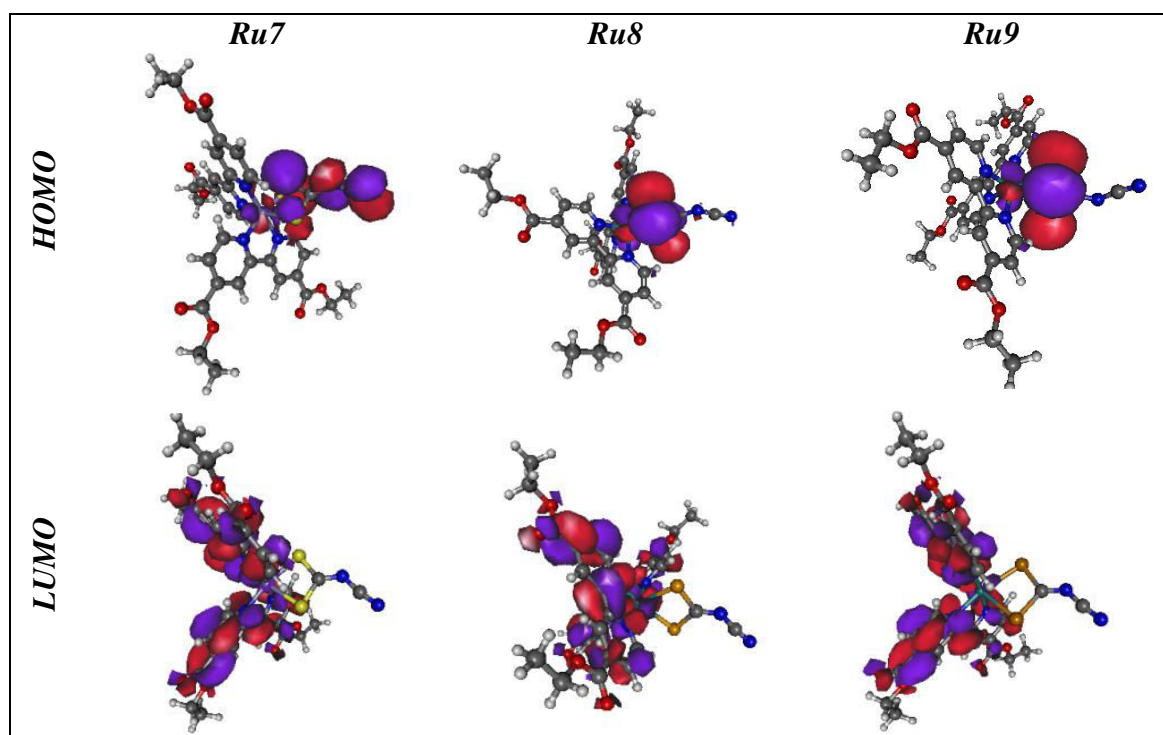


Figure 19: Distribution de la HOMO et LUMO sur les complexes Ru7 - Ru9 calculés au niveau de M06/LANL2DZ.

V. Propriétés électrochimiques

Le bon fonctionnement d'une DSSC nécessite les critères suivants:

- La HOMO du colorant doit avoir une énergie inférieure à celle de l'électrolyte (-4,8eV) [45].
- Afin d'assurer une meilleure injection des électrons, l'énergie de la LUMO du colorant doit être supérieure à celle du dioxyde de titane (-4 eV) [46].

L'examen du tableau 5, montre que, hormis les complexes Ru1, Ru2, Ru3 et Ru9, tous les autres systèmes fonctionnalisés (complexes Ru4, Ru5, Ru6, Ru7, Ru8) vérifient le premier critère. Tandis que le deuxième critère est vérifié par tous les complexes.

La diminution du gap est observée, lorsqu'on descend dans le groupe. Cela peut être dû à la différence d'électronégativité entre les chalcogènes (S<Se<Te) [47]. La fonctionnalisation de la bipyridyle entraîne un effet positif sur la diminution du gap énergétique.

En comparant la HOMO, la LUMO et le gap énergétique des complexes étudiés, il en résulte que les complexes Ru5, Ru8 sont les meilleurs candidats pour cette classe de colorants.

VI. Absorption électronique dans le DMF (*n,n*-diméthylformamide)

Les spectres d'absorption constituent un des pans principaux des propriétés photophysiques des complexes. Ils représentent une partie de la signature spectroscopique d'un complexe. Il est primordial de pouvoir les reproduire avec précision pour décrire la nature des états excités responsables des bandes d'absorption observées.

A partir des géométries de l'état fondamental des complexes étudiés nous modélisons leurs spectres d'absorption par un calcul TDDFT au niveau de M06/LANL2DZ. Cet ensemble fonctionnelle/base a été sélectionné après un "benchmark" (décrit en détail dans le chapitre II).

Les spectres d'absorption des complexes étudiés simulés en solution DMF, sont représentés sur les figures 20, 21, 22. L'examen de ces figures montre que les spectres d'absorption de ces complexes sont composés globalement de deux bandes, la première bande notée bande (I) est la plus intense autour de 400 nm, et la bande (II) se situe approximativement à 570 nm. Soulignons que sur les spectres des complexes fonctionnalisés (figures 21 et 22), une bande supplémentaire relativement moins intense apparaît entre les deux bandes (I) et (II), aux environs de 490 nm, qu'on attribue à un

transfert de charge intraligand (ILCT) correspondant aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands accepteurs fonctionnalisés. Ce type de transfert de charge a déjà été mis en évidence précédemment avec le colorant N3 [48].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés uniquement à la bande (I)

Les énergies d'excitations verticales, les maxima d'absorption λ_{max} (nm), les forces d'oscillateur ($f > 0,02$), les contributions orbitales majoritaires des transitions calculées avec les maxima d'absorption expérimentaux entre parenthèses sont portées dans le tableau 6.

Tableau 6: Energie des transitions (eV), λ_{max} (nm), force d'oscillateur, les maxima d'absorbances expérimentaux entre parenthèses.

Complexe	Energies	λ_{max}	Transition	F
Ru1	2,26	532 (540)	H-2 \rightarrow L (77%) ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	0,17
Ru2	2,29	540	H-2 \rightarrow L (77%) ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	0,15
Ru3	2,25	540	H-2 \rightarrow L (77%) ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	0,11
Ru4	2,29	571 (580)	H-2 \rightarrow L (76%) ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	0,12
Ru5	2,08	590	H-2 \rightarrow L (77%) ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	0,20
Ru6	2,00	596	H-2 \rightarrow L (76%) ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	0,12
Ru7	2,15	575 (580)	H-2 \rightarrow L (77%) ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	0,27
Ru8	2,18	587	H-2 \rightarrow L (76%) ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	0,23
Ru9	2,04	590	H-2 \rightarrow L (77%) ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	0,25

Les valeurs des maxima calculés pour les dérivés soufrés sont en très bon accord avec les maxima mesurés. Ces maxima d'absorption augmentent lorsque l'on passe de S à Te pour les systèmes non fonctionnalisés (Ru1 (532 nm), Ru 2 (540 nm), système3 (540nm)) et pour les systèmes fonctionnalisés (Ru 4 (571nm), Ru 5 (590) et Ru 6 (596)).

On note aussi que la fonctionnalisation des bipyridyles (COOH, COOEt) entraîne un déplacement bathochrome important des maxima d'absorption ((532) Ru 1, (571) Ru 4 et (575) Ru7). Ceci peut être expliqué par une augmentation de la délocalisation électronique des électrons π entre la bipyridine et les fonctions d'ancrage (COOEt, COOH).

L'analyse des transitions relevées dans ce tableau, indique que la bande (I) est principalement constituée de la transition HOMO-2 \rightarrow LUMO ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$) avec une contribution majoritaire moyenne d'environ 77% pour tous les complexes étudiés. Cette

transition est assignée à un transfert de charge de type MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$) puisqu'elle débute de la HOMO-2 qui est localisée sur le ruthénium et le ligand donneur vers la LUMO localisée sur l'orbitale π^* de la bipyridyle, ceci est en accord avec les résultats d'une étude théorique récente effectuée sur N3, au niveau ab-initio [28].

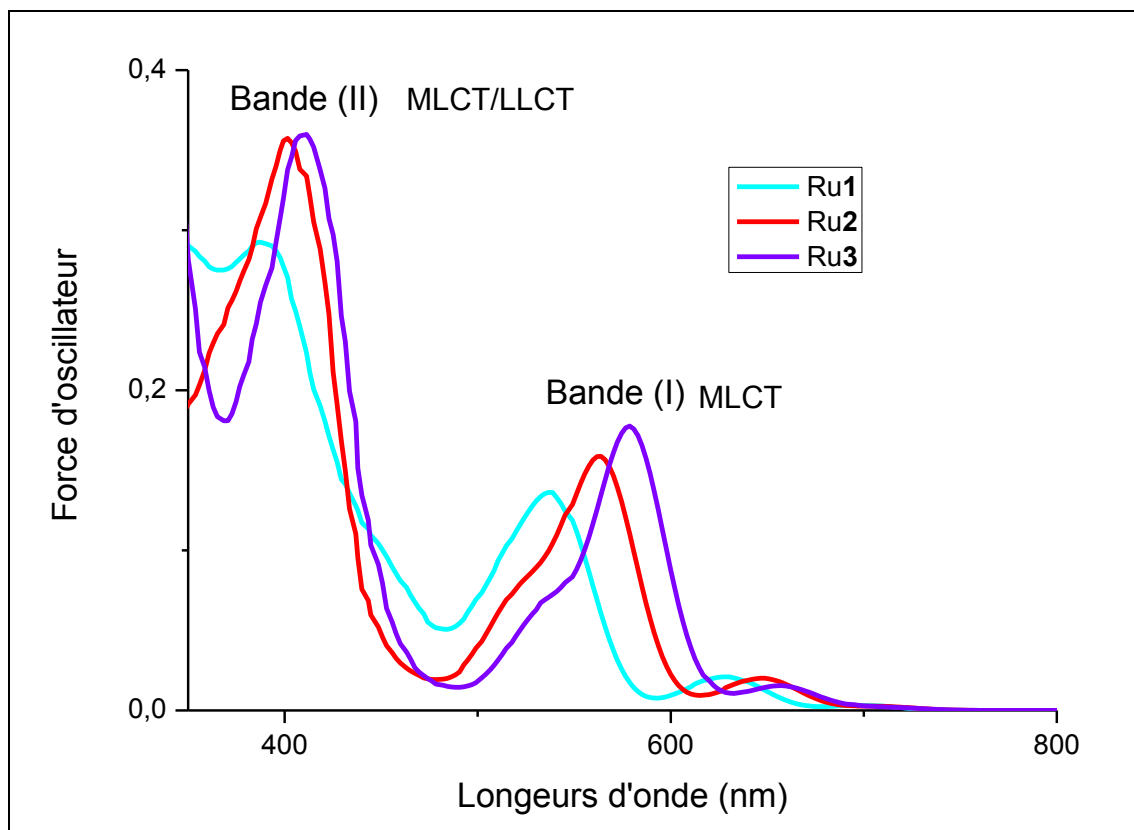


Figure 20 : Spectre d'absorption UV-vis des complexes Ru1, Ru2 et Ru3 calculé au niveau M06/LANL2DZ

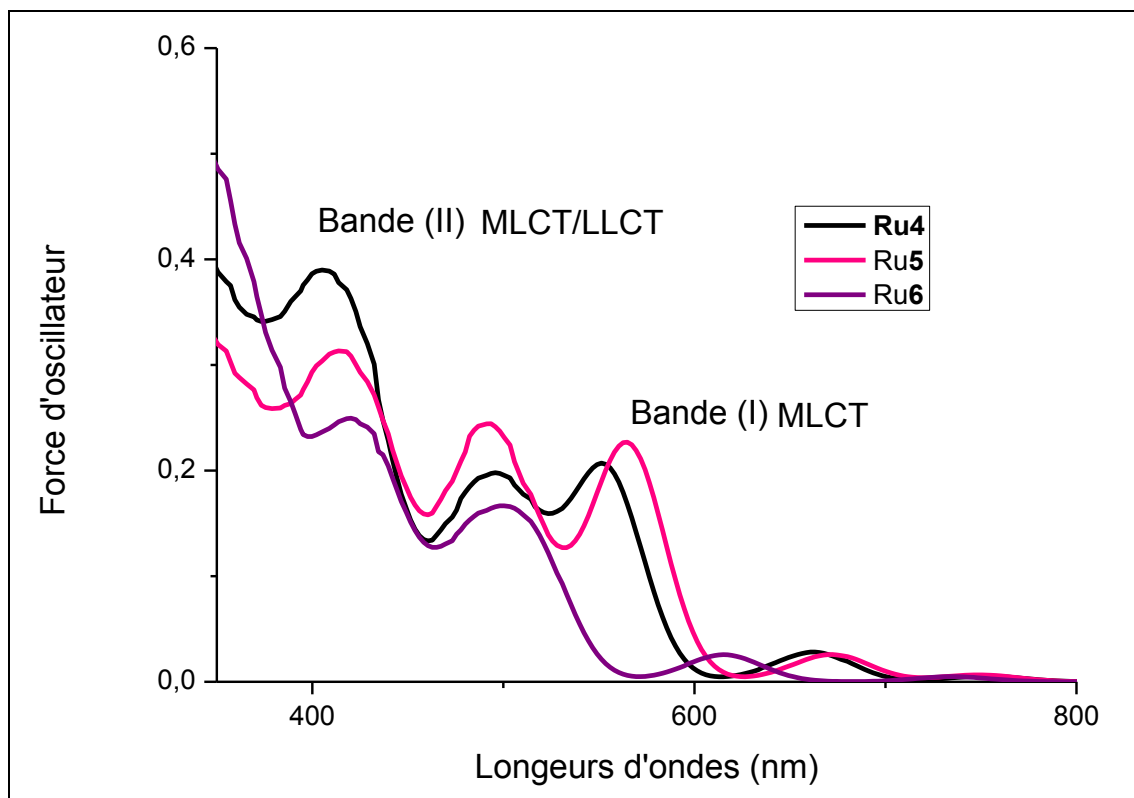


Figure 21 : Spectre d'absorption UV-vis des complexes Ru4 , Ru5 et Ru6 calculé au niveau M06/LANL2DZ.

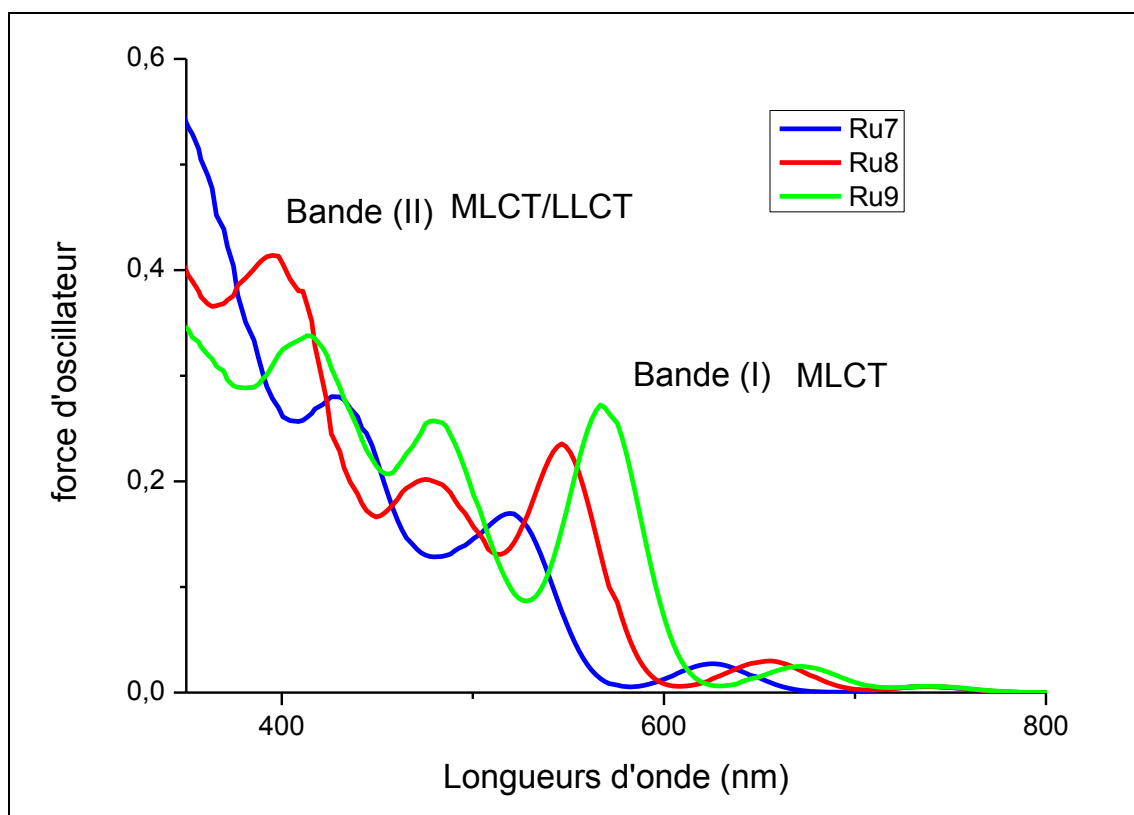


Figure 22: Spectre d'absorption UV-vis des complexes Ru7, Ru8, Ru9 calculé au niveau M06/LANL2DZ.

VII. Propriétés photovoltaïques

Nous soulignons que le protocole calculatoire des paramètres photovoltaïques sont décrit en détail dans le chapitre II Méthode théorique.

Le tableau 7 regroupe les paramètres photovoltaïques calculés, les potentiels d'ionisations des colorants à l'état fondamentale et à l'état excité, E_{ox}^{dye} , E_{ox}^{dye*} , l'efficacité de la récolte de la lumière LHE ainsi que l'énergie d'injection d'électron $-\Delta G^{inject}$ et le potentiel à court-circuit V_{OC} de tous les systèmes étudiés

Tableau 7: Estimation de E_{ox}^{dye} , E_{ox}^{dye*} , LHE , $-\Delta G^{inject}$ et V_{OC} (eV) des complexes Ru1- Ru9 dans le DMF calculé au niveau M06/LANL2DZ

Complexe	E_{ox}^{dye}	E_{ox}^{dye*}	$-\Delta G^{inject}$	F	LHE	V_{OC}
Ru1	4,85	2,58	1,42	0,17	0,32	1,56
Ru2	4,69	2,40	1,60	0,17	0,32	1,56
Ru3	4,40	1,97	1,85	0,13	0,22	1,56
Ru4	5,57	3,15	0,72	0,12	0,24	0,47
Ru5	5,28	2,75	0,98	0,19	0,36	0,47
Ru6	4,99	2,37	1,01	0,12	0,24	0,47
Ru7	5,19	2,74	1,00	0,15	0,29	1,01
Ru8	5,02	2,90	1,01	0,22	0,41	1,01
Ru9	4,74	2,70	1,20	0,14	0,29	1,01

Commentaires: $E_{ox}^{dye} = -HOMO$, $\Delta G^{inject} = E_{ox}^{dye*} + E_{CB}$, $E_{ox}^{dye*} = E_{ox}^{dye} - E_{00}$, $LHE = 1 - 10^{-f}$, $V_{OC} = E_{LUMO} - E_{CB}$

Il est important de noter, que la variation de ces paramètres a une relation très étroite avec la nature des ligands donneurs et accepteurs. Par ailleurs, plus le nombre des photons collectés à la photocathode est important (LHE), plus le coefficient d'absorption molaire (f) est grand, et plus l'efficacité de la photopile est élevée. L'efficacité de la récolte de la lumière (LHE) calculée pour tous les complexes suit cet ordre: Ru 3 < Ru 9 < Ru 6 < Ru 2 < Ru 5 < Ru 8. Les Ru 5 (0,37) et Ru 8 (0,41) ont la plus haute valeur de LHE , en même temps un large ΔG^{inject} 0,98 (Ru 5) et 1,01 (Ru 8) et un petit gap, 1,75 eV pour Ru 5 et 2.03eV pour Ru 8. Avec des valeurs de tension en circuit ouvert V_{OC} , 0,47 V (Ru 5) et 1,01 V (Ru 8) assez élevées en comparant avec la V_{OC} du colorant Référence N719 (0.65) [49]. Cette étude nous permet de prédire que les Ru5 et Ru8 sont les colorants les plus efficaces pour ce type de DSSC.

VIII. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes employés à rationaliser les propriétés photophysiques observées pour les complexes à base de ruthénium. Avec un protocole calculatoire basé sur des approches DFT et TDDFT associés aux fonctionnelles B3LYP et M06 ont été appliqués à l'étude des états fondamentaux et des états excités de neuf complexes. Notre choix s'est porté sur la fonctionnelle M06 pour le calcul TD-DFT après une utilisation de plusieurs fonctionnelles dans un calcul préliminaire reproduisant les absorbances expérimentales. Outre le remarquable accord obtenu avec les données expérimentales disponibles, confirmant de fait les propriétés prédictives de cette approche calculatoire, nos résultats nous ont permis de clarifier les rôles de la fonctionnalisation des ligands, et celles des chalcogènes sur les propriétés d'absorption de ce colorant.

En particulier, à partir de notre étude, les conclusions suivantes ont pu être tirées :

- Aucune différence structurale majeure n'a pu être mise en évidence entre toutes les espèces considérées, en particulier pour la sphère Ru.
- Les groupements fonctionnels en plus de leur rôle d'adsorption sur la surface du semi-conducteur, interviennent dans la diminution du gap énergétique. Un effet bathochrome est mis en évidence, découlant principalement de la diminution du gap HOMO-LUMO.
- D'un point de vue électronique, la modification du chalcogène du groupement $X_2C_2N_2$ en descendant dans le groupe (c.-à-d. en passant de S à Se puis Te) a un effet stabilisant pour les LUMO et déstabilisant pour les HOMO, peu importe le ligand fonctionnalisé ou non. Dans tous les cas, les HOMO correspondent à des interactions $t_{2g}(\text{Ru})$ et le ligand donneur $X_2C_2N_2$ alors que les LUMO dérivent des niveaux π^* centrés sur le fragment bipyridyle.
- Nous avons systématiquement pu caractériser les états MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$) pour la bande (I) de ces neuf complexes.

- D'un point de vue macroscopique maintenant, l'effet global de la modification du chalcogène est de déplacer vers le rouge bande (I) calculée. Ceci s'explique aisément puisque, cette bande dérive des transitions qui font intervenir des OM centrées sur le fragment $X_2C_2N_2$, rendant ainsi cette bande très sensible à la nature du chalcogène et la déplaçant vers le rouge lorsque X passe de S à Te en passant par Se.
- En conclusion de tous des résultats des paramètres étudiés on suggère que, parmi les complexes proposés, Ru5 et Ru8 sont très prometteurs comme colorants pour la conception de DSSC.

Les résultats de ce travail ont pu être publiés auprès du journal scientifique *Polyhedron*, l'article correspondant a été enregistré sous le doi: 10.1016/j.poly.2017.01.061[50].

Références bibliographiques:

- [1] M. Grätzel, *Nature* 414 (2001) 338-344.
- [2] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C4* (2003) 145-155.
- [3] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A* 164 (2004) 3-14.
- [4] C. Klein, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, D.D. Censo, N. Hitara, E. Palomares, J. R. Durrant, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 178-180.
- [5] M. K. Nazeeruddin, C. Klein, P. Liska, M. Grätzel, *Coord. Chem.* 249 (2005) 1460-1467.
- [6] N. Robertson, *Angew. Chem. Int.* 45 (2006) 2338-2345.
- [7] F. T. Kong, S. Y. Dai, K. J. Wang, *Adv. Optoelectr.* (2007) 1-13.
- [8] H. J. Snaith, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 13-19.
- [9] J. J. Lagref, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Inorganica. Chimica. Acta.* 361(3) (2008) 735-745.
- [10] H. Duerr, S. Bossman, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 905-917.
- [11] V. Balzani, L. De Cola, *Supramol. Chem.* (1992) 259-277.
- [12] A. Hagfeldt, and M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49-68
- [13] J. Wei, T. T. Zhang, J. Jianfeng, W. H. Shun, *Struct. Chem.* 26 (2015) 421- 430.
- [14] B. Xerri, F. Labat, K. Guo, Y. Shihe, C. Adamo, *Theor. Chem. Acc.* 135 (2016) 40-48.
- [15] F. Labat, T. Le Bahers, I. Ciofini, A. Carlo, *Acc. Chem. Res.* 45 (2012) 1268-1278.
- [16] S. Namuangruk, S. Jungsuttiwong, N. Kungwan, V. Promarak, T. Sudyoadsuk, B. Jansang, M. Ehara, *Theor. Chem. Acc.* 135 (2015) 14-26.
- [17] Keri. L. McCall, J. R. Jennings, H. Wang, A. Morandeira, L.M. Peter, J.R. Durant, L. J. Yellowlees, J. D. Woollins, Neil Roberson, *J. Photochem. Photobiol.* 202 (2009) 196-204.
- [18] E. Fron, E. C. Gonzalez, L. Pandey, M. Sliwa, M. Van der Auweraer, F. C. De Schryver, J. Thomas, Z. Dong, V. Leen, M. Smet, W. Dehaen, T. Vosc, *New J. Chem.* 33, 7(2009) 1490-1496.
- [19] T. Rohand, M. Baruah, W. Qin, N. Boens, W. Dehaen, *Chem. Commun.* (2006) 266-268.
- [20] M. R. Detty, P. B. Merkel, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5920-5922.

- [21] S. K. Powers, D. L. Walstad, J. T. Brown, M. Detty, P. J. Watkins, *J. Neuro-Encol.* 7(1989) 179-188.
- [22] R. G. Parr, W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.* New York, Oxford University Press, (1989) 333-352.
- [23] W. Koch, and M. C. Holthausen, *Chemist's Guide to Density Functional Theory.* Weinheim : Wiley-VCH, (2000).
- [24] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5653.
- [25] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* 37 (1998)785–789.
- [26] S. Fantacci, F. De Angelis, A. Selloni, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 4381-4387.
- [27] F. De Angelis, S. Fantacci, A Selloni, *Chem. Phys. Lett.* 389 (2004) 204-208.
- [28] S. Tortorella, M. M. Talamo, A. Cardone, M. Pastore, F. De Angelis, *J. Phys. Condens. Matter.* 28 (2016) 074005-074016.
- [29] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 299.
- [30] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- [31] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters.* 256 (1996) 454-464.
- [32] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Phys. Chem.* 108 (1998) 4439-4450.
- [33] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1995-2001.
- [34] A. Vlček Jr, *ZáLiš S Coord. Chem. Rev.* 251(2007) 258-287.
- [35] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Rev A.1.* Pittsburgh PA : Gaussian Inc, 2003.

- [36] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, GAMESS. *J. Comput. Chem.* 14 (1993) 1347-1363.
- [37] M. P. Balanay, D. H. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5121-5127.
- [38] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem.Rev.* 110 (2010) 6595-6663.
- [39] T. Zhang, W. Li, T. Fang, S. Li, *Theor. Chem. Acc.* 135 (2015) 34-45.
- [40] R. Ma, P. Guo, H. J. Cui, X.X. Zhang, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys Chem. A* 113 (2009) 10119–10124.
- [41] N. Santhanamoorthi, C. M. Lo, J. C. Jiang, *J. Phys. Chem. Lett.* 4(3) (2013) 524–530.
- [42] P. Guo, R. Ma, L. Guo, L. Yang, J. Liu, X. Zhang, X. Pan, S. Dai, *J. Mol. Graph. Mod* 29 (2010) 498-505.
- [43] M. Rekhis, F. Labat, O. Oumerali, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 13106-13111.
- [44] M. Pastore, F. De Angelis, C. Angelis, *Theor. Chem. Acc.* 135 (2016) 108-119.
- [45] M. Bourassa, A. Fitria, A. Touimi Benjellouna, M. Benzakoura, *Der Pharma Chemica.* 5, (2015) 144-153.
- [46] G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P, *Chem. Commun.* (2009) 2198-2200.
- [47] "Electronegativity Values from Thermochemical Data." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, volume 17, number 3-4, 1961, pp. 215–221. doi: [10.1016/0022-1902\(61\)80142-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80142-5)
- [48] V. Shklover, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, C. Barbe, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H. U. Nissen, M. Gratzel, *Chem. Mater.* (9) (1997) 430-439.
- [49] A. Sinopoli et al *Européen Journal of Inorganic Chemistry* DOI: 10.1002/ejic.201600242
- [50] A. Bourouina, M. Rekhis, M. Trari, 127 *Polyhedron* (2017) 217–224

Chapitre IV COLORANTS A BASE D'IRIDIUM

I. Introduction

Les complexes polypyridiniques à base d'iridium (III) ont suscité un intérêt particulier en raison de leurs propriétés photophysiques, stabilité et durée de vie des états excités importante [1-4]. La dernière décennie a été témoin d'une explosion du nombre d'articles sur les complexes luminescents d'iridium (III) cyclométallés. Ce large intérêt provient de leur rendement quantique de phosphorescence très élevé et de leur grande capacité de coloration, ceux qui les rend très attractifs pour l'application dans des diodes électroluminescentes organiques (OLED) [5-13].

Les complexes d'iridium sont aussi de bons candidats pour leurs applications en tant que pigments sensibilisateurs dans les cellules solaires. Le rendement quantique pour la conversion des photons absorbés dans les DSSC basés sur les sensibilisateurs d'Iridium est comparable aux colorants à base de ruthénium [14]. L'un des problèmes majeurs de ce type de complexe est que l'absorption dans les hautes longueurs d'onde (rouge et infrarouge) est très faible voire inexistante. L'amélioration de l'absorption de ces sensibilisateurs d'Iridium fait l'objet de nombreux travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux [15-18]. Dans ce chapitre nous poursuivons notre travail par l'étude de l'effet de la nature du métal de transition sur les propriétés optoélectroniques des complexes de type $\text{Ru}(\text{R}_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{N}_2\text{C}_2$, en substituant le ruthénium par l'iridium (voir Fig. 23 Schéma des complexes d'Iridium). Tout en examinant l'impact de la nature des ligands (où S sera remplacé par Se et Te) et la fonctionnalisation (où R=H, COOH et COOEt), sur leurs propriétés structurales et électroniques.

II. Méthode de calcul théorique

Les calculs ont été effectués au niveau DFT au moyen de la fonctionnelle B3LYP. Les géométries ont été optimisées sans contrainte de symétrie avec un calcul de fréquences harmoniques. La base double- ζ de Hay et Wadt LANL2DZ a été utilisée, avec ses pseudopotentiels associés pour Ir, S, Se et Te. La détermination des états excités a été réalisée au niveau de la TD/DFT en utilisant la fonctionnelle M06 avec la base LANL2DZ. L'effet de solvant a été introduit au moyen du modèle du continuum (CPCM), avec le même solvant le DMF.

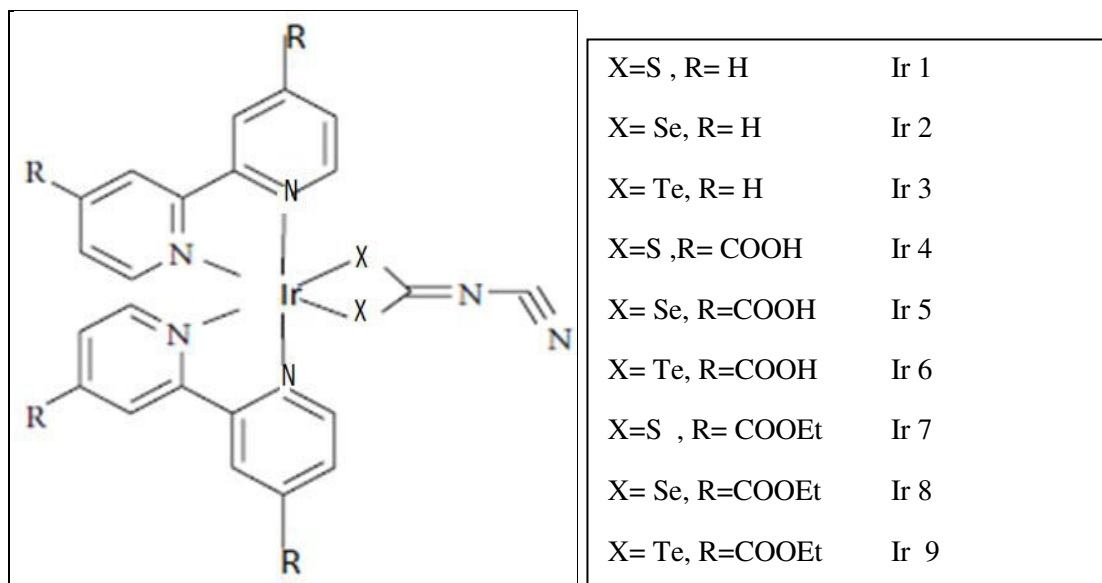


Figure 23 : Schéma des complexes d'Iridium

III. Etude structurale

Les paramètres structuraux calculés de ces complexes sont représentés dans les tableaux 8, 9 et 10. Les figures moléculaires des trois types de complexes (R=H, COOH et COOEt) avec la numérotation des atomes sont représentés respectivement sur les figures 24, 25 et 26.

L'Iridium dans ces complexes est lié à deux ligands bipyridyles par des liaisons Ir-N et au ligand cyanodithioimidocarbonate via la liaison Ir-chalcogènes de ce fait la sphère de coordination d'Iridium est déterminée par les quatre liaisons Ir-N et deux liaisons Ir-chalcogènes. La géométrie de ces complexes est loin d'être un octaèdre régulier puisque les ligands sont différents. La longueur de la liaison moyenne Ir-N est de 2,075Å pour les complexes Ir1, Ir2 et Ir3 ce qui est en adéquation avec l'ordre de grandeur rencontré usuellement pour ce type de complexes [6]. Cette moyenne Ir-N est de 2,072Å pour les complexes fonctionnalisés.

Cependant les groupements fonctionnels n'ont aucun effet significatif sur la sphère de coordination de l'Iridium. Concernant la liaison Ir-chalcogène, cette dernière est dans la fourchette [2,463 – 2,722] Å pour tous les complexes. Cependant le seul effet majeur concerne la longueur de liaison X-C qui augmente en fonction de l'augmentation du nombre atomique du chalcogène.

Tableau 8: Paramètres structurales des complexes Ir1-Ir3 calculé au niveau B3LYP/LANL2DZ

Liaisons	Ir1	Ir2	Ir3	Angles	Ir1	Ir2	Ir3
IrN3	2,073	2,085	2,100	N3IrN8	79,49	79,28	79,01
IrN8	2,059	2,063	2,071	N8IrX46	88,55	88,37	88,18
IrN13	2,059	2,063	2,070	X46IrX47	74,80	76,97	79,15
IrN19	2,072	2,084	2,101	X47IrN13	88,72	88,49	88,27
IrX46	2,464	2,563	2,722	N13IrN19	79,52	79,30	79,06
IrX47	2,463	2,563	2,722	N19IrN3	91,37	90,89	90,48
X46C42	1,837	1,968	2,155	N3C2C7N8	178,3	178,5	179,0
X47C42	1,817	1,944	2,127				

Un autre paramètre important à calculer les angles de valences qui jouent un rôle important dans la détermination de la géométrie des complexes à étudier c.-à-d. la sphère de coordination du métal. En analysant les angles calculés des systèmes étudiés, on remarque que tous ces angles appartiennent à l'intervalle [79,01 à 91,39] ° loin de l'angle idéal de 90° ,180°.

Tableau 9: Paramètres structurales des complexes Ir4-Ir5 calculé au niveau B3LYP/LANL2DZ

	Ir4	Ir5	Ir6	Angles	Ir4	Ir5	Ir6
IrN3	2,071	2,083	2,099	N3IrN8	79,40	79,18	78,90
IrN8	2,057	2,061	2,068	N8IrX42	88,22	88,17	88,00
IrN13	2,057	2,061	2,068	X42IrX43	74,96	77,05	79,17
IrN19	2,069	2,081	2,098	X43IrN13	88,5	88,33	88,08
IrX42	2,461	2,560	2,725	N13IrN19	79,44	79,24	78,96
IrX43	2,461	2,560	2,722	N19IrN3	93,10	92,86	92,41
X42C39	1,840	1,971	2,156	N3C2C7N8	179,2	179,1	179
X43C39	1,820	1,945	2,127				

On conclut pour cette partie, le seul effet majeur est observé dans la longueur de liaison c-chalcogène, ceci peut être lié au caractère plus diffus des orbitales des atomes de Se ou de Te par rapport à celles du soufre. Cette étude structurale nous renseigne aussi sur le type de géométrie de l'état fondamentale des complexes étudiés qui est l'octaèdre déformé.

Tableau 10: Paramètres structuraux des complexes Ir7-Ir9 calculé au niveau B3LYP/LANL2DZ

Liaisons	Ir7	Ir8	Ir9	Angles	Ir7	Ir8	Ir9
IrN3	2,071	2,083	2,098	N3IrN8	79,40	79,18	78,92
IrN8	2,057	2,061	2,068	N8IrX42	88,45	88,07	87,84
IrN13	2,058	2,062	2,069	X42IrX43	74,89	76,99	79,09
IrN19	2,068	2,08	2,097	X43IrN13	88,64	88,43	88,19
IrX42	2,463	2,563	2,727	N13IrN19	79,44	79,23	79,93
IrX43	2,461	2,563	2,723	N19IrN3	92,75	92,41	91,95
X42C39	1,839	1,969	2,155	N3C2C7N8	179,5	179	177,8
X43C39	1,819	1,945	2,127				

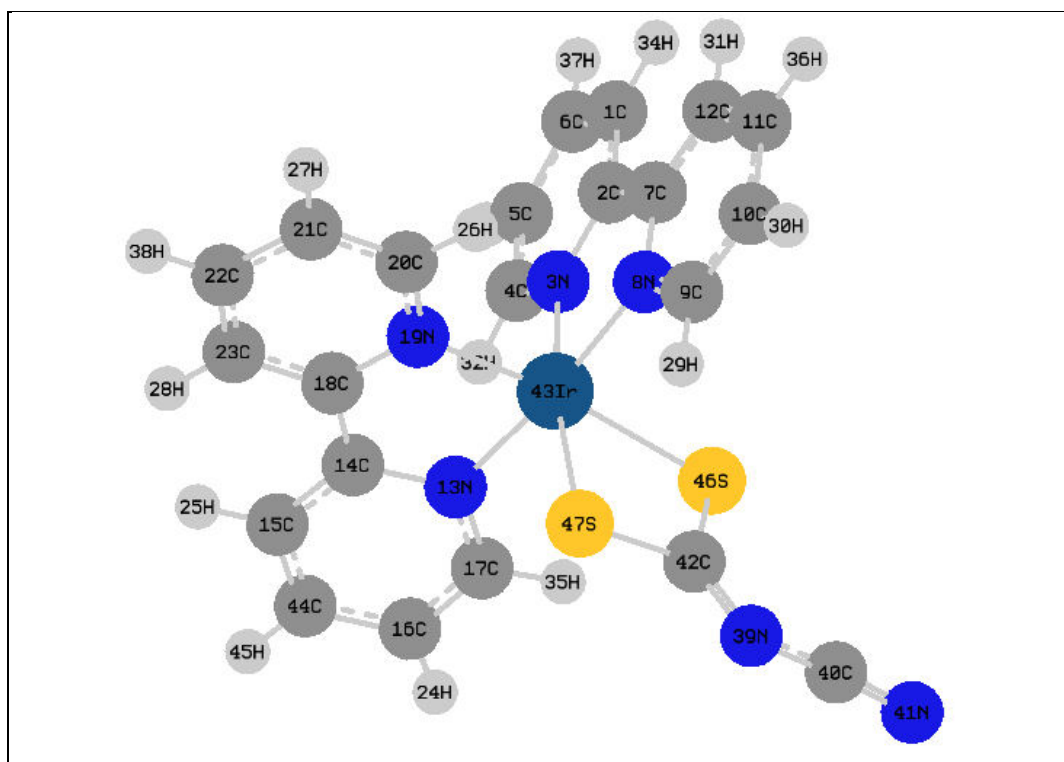


Figure 24: Structure de la géométrie optimisée du complexe Ir(bpy)₂S₂C₂N₂.

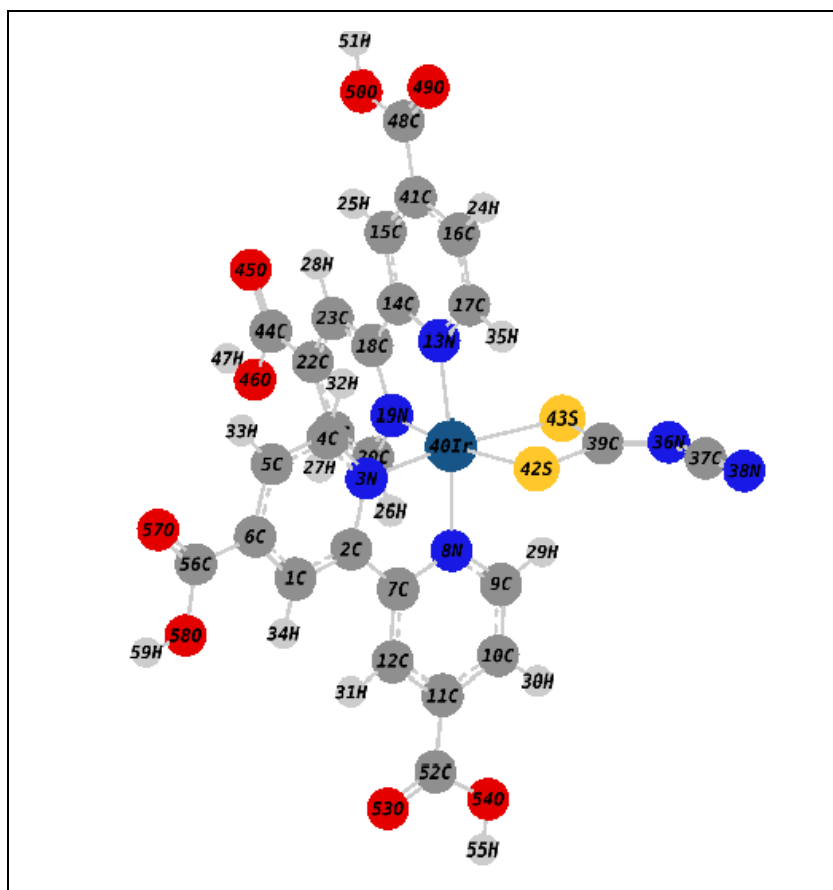


Figure 25: Structure de la géométrie optimisée des complexes $\text{Ir}((\text{COOH})_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$

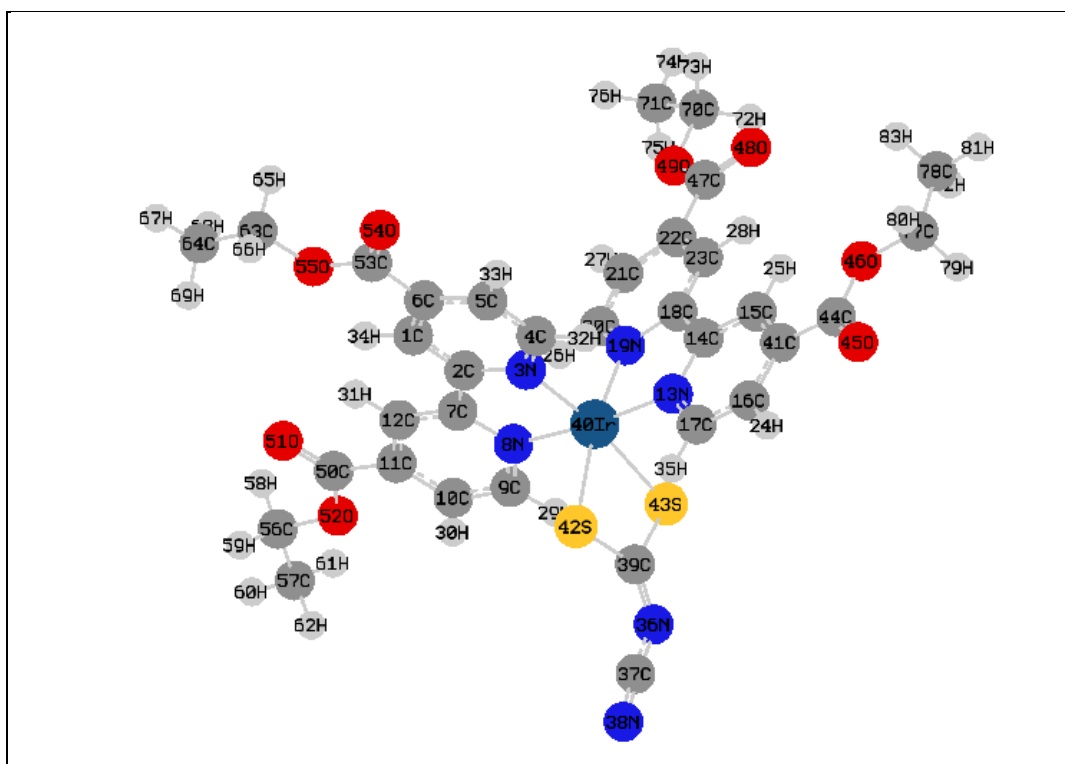


Figure 26: Structure de la géométrie optimisée des complexes $\text{Ir}((\text{COEt})_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$

IV. Orbitales frontières

Les niveaux d'énergie HOMO, LUMO ainsi que leurs gaps associés calculés au niveau B3LYP/LANL2DZ sont présentés dans le tableau 11.

Tableau 11: les énergies HOMO, LUMO et les gaps associés en (eV) calculés au niveau B3LYP/LANL2DZ

	Ir1	Ir2	Ir3	Ir4	Ir5	Ir6	Ir7	Ir8	Ir9
HOMO	-4,80	-4,65	-4,30	-5,44	-5,28	-4,98	-5,17	-5,00	-4,73
LUMO	-2,64	-2,64	-2,64	-3,6	-3,6	-3,6	-3,24	-3,24	-3,24
Gap	2,17	2,01	1,66	1,84	1,68	1,42	1,93	1,76	1,49

L'examen de ce tableau montre tout d'abord que l'énergie de la HOMO est très sensible à la nature du chalcogène ce qui prévoit une très forte localisation de cette orbitale sur le ligand donneur. Tandis que l'énergie de la LUMO reste inchangée, elle est donc localisée sur le ligand accepteur. Ces résultats sont appuyés par l'illustration de ces orbitales au moyen du logiciel Gabedit sur les figures 27 et 28. Lorsqu'on parcourt le groupe des chalcogènes de haut en bas le gap diminue, par ailleurs la fonctionnalisation du complexe entraîne une diminution du gap énergétique aussi.

Nous remarquons sur les figures 27, que de la HOMO à la HOMO-2 la localisation de ces OM est sur le métal et le ligand donneur, tandis-que de la HOMO-3 à HOMO-6 ces OM sont localisées principalement sur le ligand donneur. Dans la figure 28 les LUMO sont localisés sur l'orbitale π^* de la bipyridyle.

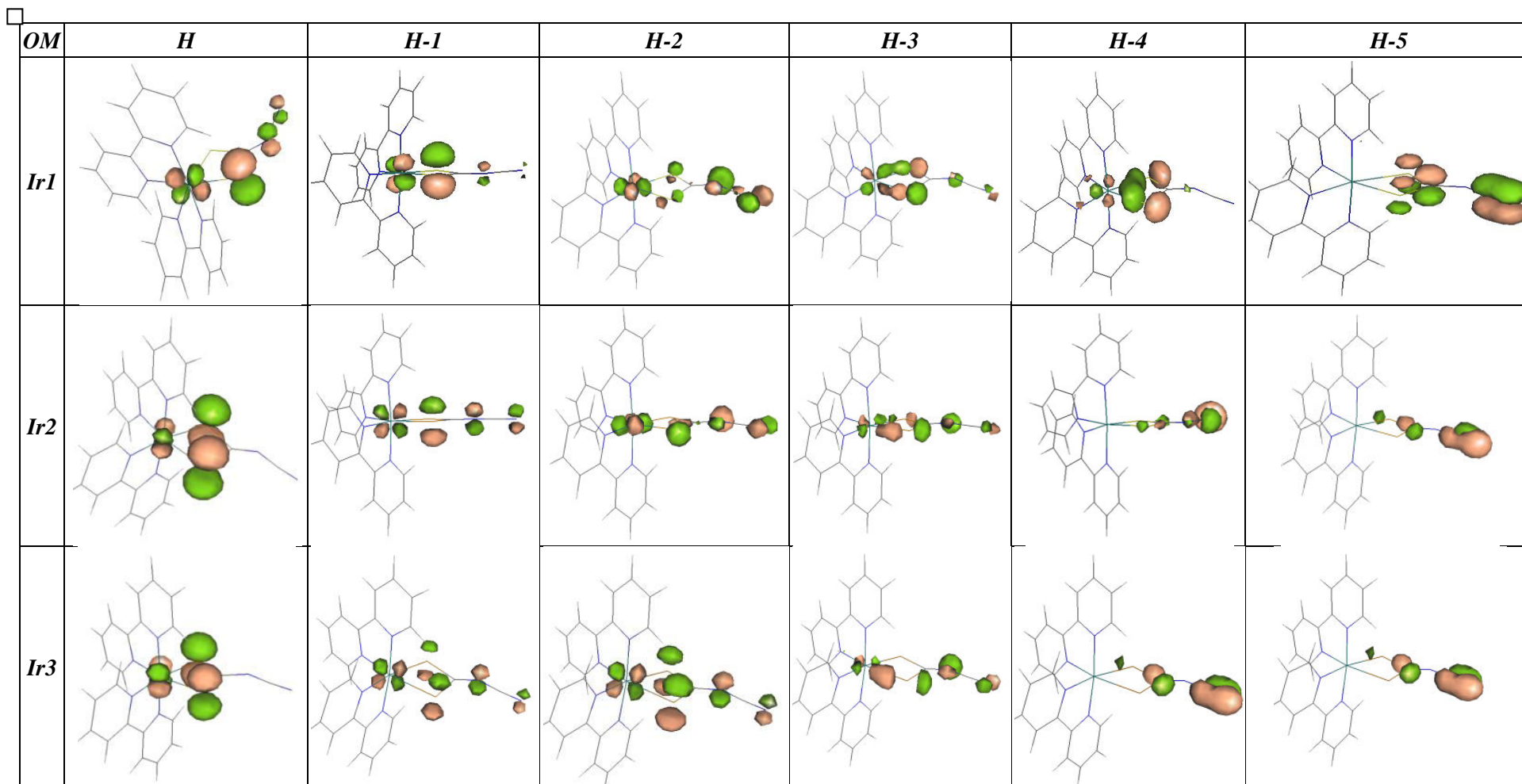


Figure 27: Distribution des OM HOMO-HOMO-6 des complexes Ir1-Ir3 calculés au niveau M06/LANL2DZ.

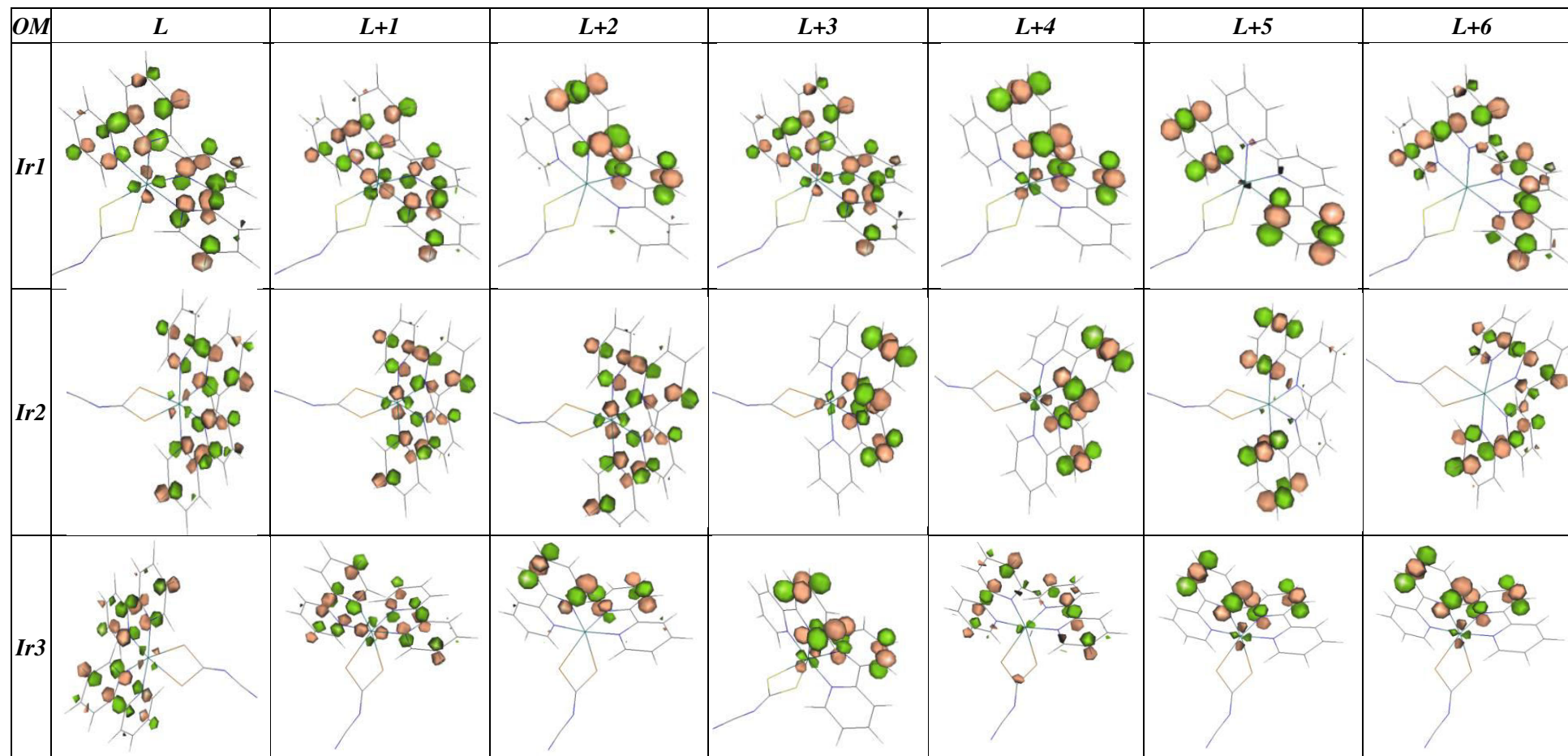


Figure 28: Distribution des OM LUMO-LUMO+6 des complexes Ir1-Ir3 calculés au niveau M06/LANL2DZ.

V. Propriétés électrochimiques

Dans les complexes polypyridiniques de métaux de transition, le premier potentiel d'oxydation mesuré correspond au départ d'un électron de la HOMO localisée sur le métal et le premier potentiel de réduction mesuré correspond au dépôt d'un électron dans la LUMO de type π^* centrée sur un ligand bpy [19, 20].

Selon les valeurs du tableau 11, on remarque que les niveaux d'énergie LUMO de tous les systèmes sont supérieurs à l'énergie de la bande de conduction de TiO_2 [- 4eV]. Par contre les orbitales HOMO des complexes Ir1, Ir2, Ir3, Ir4, Ir9 ont plutôt des énergies supérieures ou égales à celle du couple redox ($\text{I}^+ / \text{I}_3^-$) [- 4,8 eV]. Donc d'un point de vue électrochimique parmi les systèmes étudiés seuls les complexes Ir5, Ir6, Ir7, Ir8 vérifient les critères du bon fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

VI. Absorbance des complexes d'iridium en solution DMF

Le tableau 12 liste les énergies des transitions, les forces de l'oscillateur, et les principales contributions orbitales des transitions optiques. Les spectres d'absorption simulés de ces complexes en solution (DMF), sont représentés sur les figures 29, 30 et 31. Tous ces spectres, sont constitués de deux bandes, la première, la plus intense autour de 300 nm notée bande (II), la seconde moins intense à 390 nm notée bande (I). Les transitions des deux bandes correspondent à un transfert de charge mixte de type MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$) et LLCT $\pi(\text{X}_2\text{C}_2\text{N}_2) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$. Ce résultat a déjà été signalé dans la littérature pour certains complexes d'Iridium [21-23]. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la bande (I) qui a tendance à se déplacer vers le rouge.

Pour le Ir 1 cette bande (374 nm) correspond aux deux transitions HOMO-2/HOMO-3 \rightarrow LUMO avec une contribution de 68% (MLCT) ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$) et 12% (LLCT) ($\pi \rightarrow \pi^*$). Cette bande est décalée vers le rouge de 7 nm pour le complexe Ir 2. Elle est originaire de deux transitions HOMO-3/HOMO-2 \rightarrow LUMO de type MLCT/LLCT. Elle subit encore un décalage bathochromique à 393 nm, mettant en jeu deux transitions HOMO-5/HOMO-3 \rightarrow LUMO type LLCT pur. Les maxima d'absorbances des complexes fonctionnalisés se déplacent vers de longues longueurs d'onde, en passant du soufre vers le tellure en passant par le sélénium.

Tableau 12 : Energie des transitions, les maximas d'absorbances en (nm), force d'oscillateur, le % des contributions et l'assignement des différentes transitions calculés au niveau M06/LANL2DZ.

Complexe	λ_{\max} (nm)	F	Energie	Différente Transition	Pourcentage de contribution	Assignement	
Ir1	374	0,11	3	H-3 \rightarrow L	12%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H-2 \rightarrow L	68%	MLCT	$t_{2\sigma} \rightarrow \pi^*$
Ir2	381	0,09	3,2	H-3 \rightarrow L	56%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H-2 \rightarrow L	38%	MLCT	$t_{2\sigma} \rightarrow \pi^*$
Ir3	393	0,06	3,14	H-5 \rightarrow L	12%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H-3 \rightarrow L	67%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
Ir4	400	0,06	3	H-3 \rightarrow L	14%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H-2 \rightarrow L	64%	MLCT	$t_{2\sigma} \rightarrow \pi^*$
Ir5	422	0,06	2,9	H-4 \rightarrow L	14%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H-3 \rightarrow L	37%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H-2 \rightarrow L	56%	MLCT	$t_{2\sigma} \rightarrow \pi^*$
Ir6	425	0,03	3,2	H-5 \rightarrow L	20%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H-3 \rightarrow L	38%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H \rightarrow L+6	46%	MLCT	$t_{2\sigma} \rightarrow \pi^*$
Ir7	430	0,025	2,9	H-3 \rightarrow L	38%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H-2 \rightarrow L	50%	MLCT	$t_{2\sigma} \rightarrow \pi^*$
Ir8	440	0,03	2,98	H-3 \rightarrow L	36%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H \rightarrow L+2	45%	MLCT	$t_{2\sigma} \rightarrow \pi^*$
Ir9	442	0,04	2,88	H-5 \rightarrow L	12%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H-3 \rightarrow L	51%	LLCT	$\pi \rightarrow \pi^*$
				H \rightarrow L+4	31%	MLCT	$t_{2\sigma} \rightarrow \pi^*$
				H \rightarrow L+6	19%	MLCT	$t_{2\sigma} \rightarrow \pi^*$

Commentaires: H: HOMO; L: LUMO

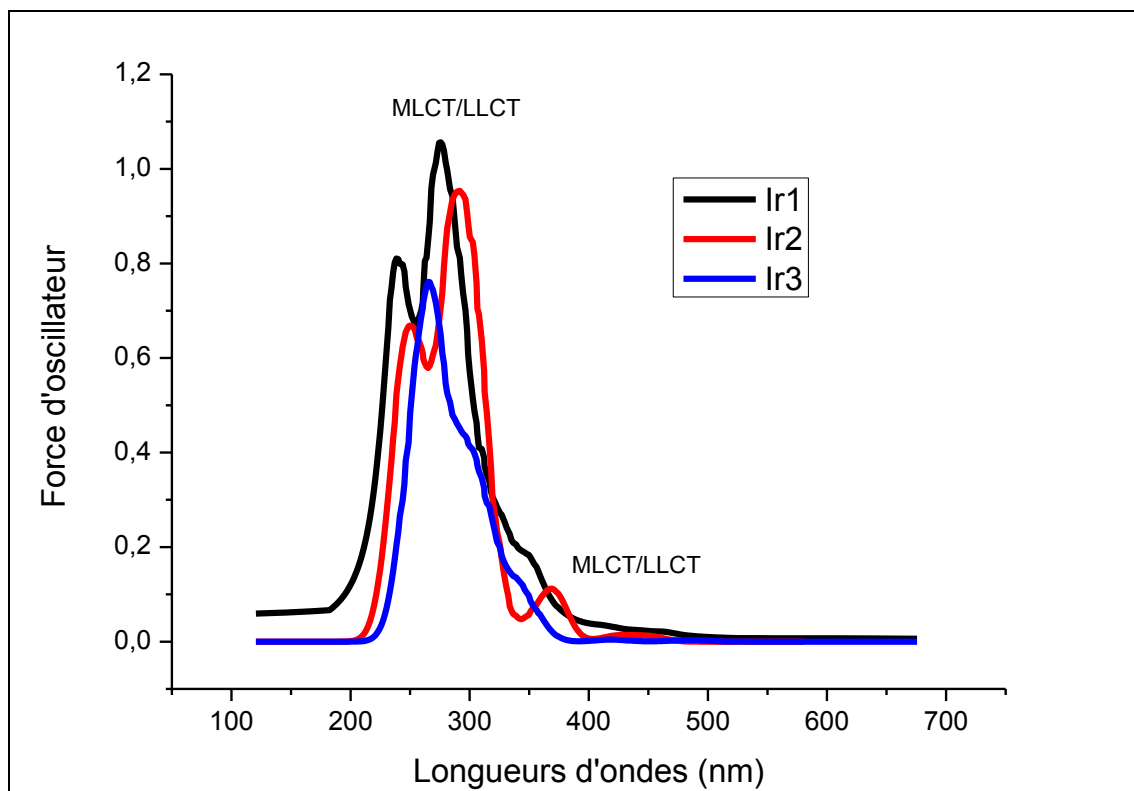


Figure 29: Spectre d'absorption UV-vis des complexes Ir1, Ir2 et Ir3 calculé au niveau M06/LANL2DZ

La bande d'absorption (I) de Ir4 est observé à 400 nm subit un décalage bathochrome (de 26nm) en comparaison avec la bande (I) dans Ir1. Cet effet est du à une augmentation de la délocalisation du système d'électrons π entre la bipyridine et la fonction d'ancrage (COOH). Ceci induit une stabilisation des orbitales LUMO π^* . La bande (I) de Ir5 est centrée à 422 nm constituée de trois transitions de type HOMO-4/HOMO-3/HOMO-2 vers la LUMO à contribution de 14%, 17% et 56% respectivement de caractère LLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$) et MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$). Pour Ir 6 trois transitions composent la bande (I) située à 425 nm, HOMO-5/HOMO-2 \rightarrow LUMO et de HOMO \rightarrow L+6 de 20% (LLCT) ,38% (MLCT) et 48% (MLCT) respectivement.

On observe pour Ir7 une bande d'absorption à 420 nm, un décalage bathochrome est observé, ce constat peut être expliqué par une augmentation de la délocalisation électronique entre la bipyridine et la fonction d'ancrage (COOEt). Cependant une stabilisation des orbitales LUMO (orbitales π^*) de Ir7 aura lieu et donc un décalage vers les fortes longueurs d'onde. Cette bande est composée de deux transitions HOMO-

3/HOMO-2→LUMO de nature 38% (LLCT) et 50% (MLCT) respectivement. La bande d'absorption de Ir8 est centrée à 425 nm correspond à deux type de transfert de charge HOMO-3/HOMO→LUMO de nature LLCT (36%) et MLCT (45%) respectivement. Concernant le dernier complexe quatre transitions constituent sa bande d'absorption, deux (HOMO-5/HOMO-3→LUMO) de nature LLCT et deux transitions sont assignées à MLCT (HOMO→LUMO+4/LUMO+6) à 31% et 19% respectivement.

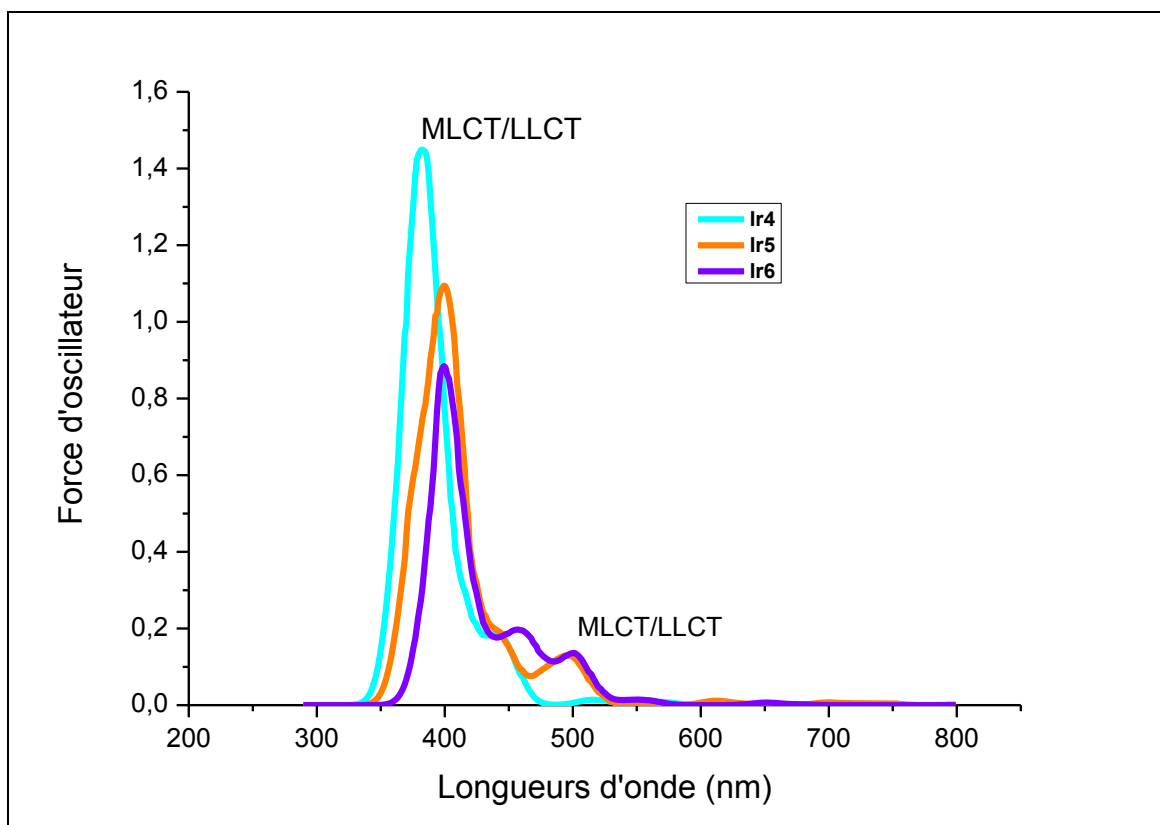


Figure 30: Spectre d'absorption UV-vis des complexes Ir4, Ir5 et Ir6 calculé au niveau M06/LANL2DZ

Nous concluons d'après les transitions observées que le transfert de charge est basé sur l'injection provenant des états $^1\text{MLCT}$ et $^1\text{LLCT}$, ce qui est jugé favorable pour empêcher la recombinaison des charges photoinductrices dans les complexes d'Iridium [24,25]. Tandis que dans les complexes de ruthénium on retrouve uniquement les états $^1\text{MLCT}$. Il est important de reconnaître que la double sensibilisation par LLCT et MLCT devrait donner naissance à des complexes d'iridium avec de meilleures caractéristiques pour les dispositifs DSSC.

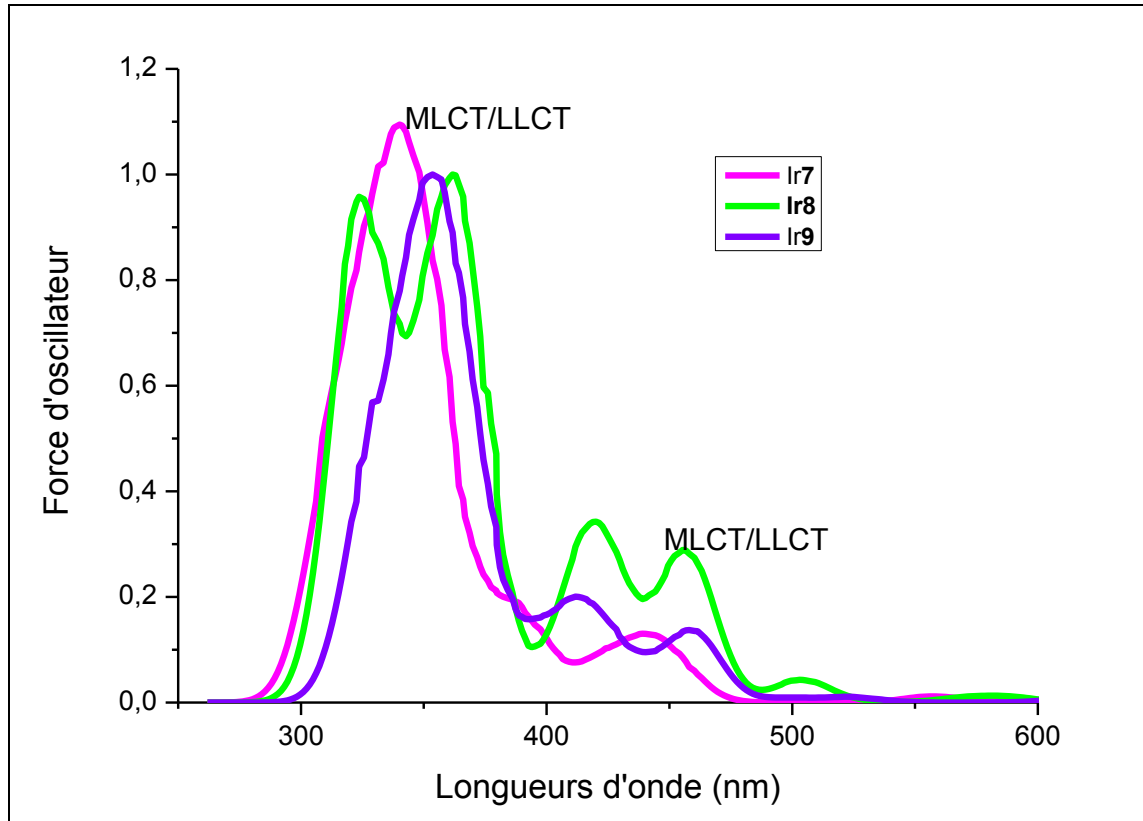


Figure 31: Spectre d'absorption des complexes Ir7, Ir8 et Ir9 calculé au niveau M06/LANL2DZ

VII. Propriétés photovoltaïques

Les potentiels d'ionisations des colorants à l'état fondamentale et à l'état excité, E_{ox}^{dye} , $E_{ox}^{dye^*}$, l'efficacité de la récolte de la lumière LHE ainsi que l'énergie d'injection d'électron ΔG^{inject} et le potentiel du court-circuit avec le V_{oc} expérimentales du colorant N719 [26] des systèmes étudiés sont tabulés dans le tableau 13:

Tableau 13 : Paramètres photovoltaïques calculés au niveau M06/LANL2DZ.

Complexes	E_{ox}^{dye}	$E_{ox}^{dye^*}$	$-\Delta G^{inject}$	LHE	V_{oc}	V_{OCN719}
Ir1	4,81	1,81	2,19	0,23	1,36	0,65
Ir2	4,65	1,45	2,55	0,18	1,36	
Ir3	4,33	1,19	2,81	0,13	1,36	
Ir4	5,44	2,44	1,56	0,14	0,40	
Ir5	5,28	2,38	1,62	0,13	0,40	
Ir6	4,98	2,08	2,22	0,07	0,40	
Ir7	5,17	1,73	1,73	0,06	0,76	
Ir8	5,00	2,02	1,98	0,07	0,76	
Ir9	4,73	1,95	2,15	0,09	0,76	

Commentaires: $E_{ox}^{dye} = -HOMO$, $\Delta G^{inject} = E_{ox}^{dye^*} + E_{CB}$, $E_{ox}^{dye^*} = E_{ox}^{dye} - E_{00}$, $LHE = 1 - 10^{-f}$,
 $V_{oc} = E_{LUMO} - E_{CB}$

Nous rappelons que la variation de ces paramètres a une relation très étroite avec la nature des ligands donneurs et accepteurs. Par ailleurs, plus le nombre de photons collectés à la photocathode est important (LHE), plus le coefficient d'absorption molaire (f) est grand, et plus l'efficacité de la photopile est élevée. L'efficacité de la récolte de la lumière (LHE) calculée varie pour ces complexes selon l'ordre: Ir6 < Ir8 < Ir7 < Ir5 < Ir3 < Ir4 < Ir9 < Ir2 < Ir1. Les complexes Ir5, Ir6, Ir7, et Ir8 ont des énergies d'injection ΔG^{inject} élevées, et des potentiels V_{oc} assez importants.

Nous concluons que parmi les complexes étudiés seuls les complexes Ir5, Ir6, Ir7, et Ir8 remplissent le maximum de critères d'efficacité d'un colorant sensibilisateur pour ce type de DSSC.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à une série de complexes à base d'Iridium homologues des complexes de ruthénium traités dans le chapitre précédent. Les effets des ligands et de la fonctionnalisation sur les propriétés optoélectroniques de ces colorants sensibilisateurs dans les cellules photovoltaïques ont été examinés.

Un protocole calculatoire basé sur des approches DFT et TDDFT associés aux fonctionnelles B3LYP et M06 a été effectué à l'étude des états fondamentaux et des états excités de neuf complexes hypothétiques.

Les résultats de ce travail engendrent les conclusions suivantes:

- Aucune différence structurale majeure n'a pu être mise en évidence entre toutes les espèces considérées, en particulier sur la géométrie centrale.
- En passant du soufre au tellure, un effet déstabilisant pour les HOMO est observé, quelque soit le groupement fonctionnel.
- Les groupements fonctionnels interviennent dans l'adsorption du colorant sur la surface du semi-conducteur. Un effet bathochrome est mis en évidence, certainement du à une augmentation de la délocalisation du système d'électrons π entre la bipyridine et ces fonctions d'ancrages (COOH, COOEt).
- Les orbitales moléculaires HOMO sont délocalisées sur le métal et sur le ligand donneur $X_2C_2N_2$. Alors que les LUMO dérivent des niveaux π^* centrés sur le fragment bipyridyle.

- Nous avons systématiquement pu caractériser les états MLCT et LLCT pour la bande (I) de ces neufs complexes. L'état LLCT est l'une principale caractéristique des complexes d'Iridium ce qui les rends ainsi très intéressants pour application comme colorant dans les DSSC.
- On propose les systèmes $\text{Ir}((\text{COOH})_2\text{bpy})_2\text{Se}_2\text{C}_2\text{N}_2$, $\text{Ir}((\text{COOH})_2\text{bpy})_2\text{Te}_2\text{C}_2\text{N}_2$, $\text{Ir}((\text{COOEt})_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$, $\text{Ir}((\text{COOEt})_2\text{bpy})_2\text{Se}_2\text{C}_2\text{N}_2$ comme colorants prometteurs pour application dans les cellules solaires.

Références bibliographiques:

- [1] M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 7970;
- [2] W. Y. Wong, C. L. Ho, *Coord. Chem. Rev.* doi:10.1016/j.ccr.2009.01.013;
- [3] R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2093;
- [4] P. T. Chou, Y. Chi, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 380
- [5] M. Gennari, F. Légalité, L. Zhang, Y. Pellegrin, E. Blart, J. Fortage, A.M. Brown, A. Deronier, M.N. Collomb, M. Boujtita, D. Jacquemin, Hammarström, F. Odobel *J. Phys. Chem. Lett.* (2014) 5, 2254-2258
- [6] M. K. Nazeeruddin, R. Humphrey-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8790;
- [7] M. Lepeltier, H. Le Bozec, V. Guerschais, T. K. M. Lee, K. K. W. Lo, *Organometallics* 24 (2005) 6069;
- [8] F. M. Hwang, H. Y. Chen, P. S. Chen, C. S. Liu, Y. Chi, C. F. Shu, F. L. Wu, P. T. Chou, S. M. Peng, G. H. Lee, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 1344.
- [9] M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal Jr., G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5712;
- [10] J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, M. S. Lowry, J. Wang, S. Parker, R. Rohl, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2763;
- [11] A. J. Wilkinson, A. E. Goeta, C. E. Foster, J. A. G. Williams, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6513;
- [12] F. De Angelis, S. Fantacci, N. Evans, C. Klein, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, K. Kalyanasundaram, H. J. Bolink, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 5989;
- [13] E. Margapoti, V. Shukla, A. Valore, A. Sharma, C. Dragonetti, C. C. Kitts, D. Roberto, M. Murgia, R. Ugo, M. Muccini, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 12517.
- [14] E. I. Mayo, K. Kilsa, T. Tirrell, P.I. Djurovich, A. Tamayo, M.E. Thompson, N.S. Lewis, H.B. Gray, *Photochem. Photobiol. Sci.* 5 (2006) 871.
- [15] E. Baranoff, J.H. Yum, M. Graetzel, M.K. Nazeeruddin, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 2661.
- [16] Z. Ning, Q. Zhang, W. Wu, H. Tian, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 2705. [17] E. Baranoff, J.H. Yum, I. Jung, R. Vulcano, M. Graetzel, M.K. Nazeeruddin, *Chem. Asian J.* 5 (2010) 496.

- [18] Y. Shinpuku, F. Inui, M. Nakai, Y. Nakabayashi, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 222 (2011) 203
- [19] N. E. Tokel-Takvoryan, R.E. Hemingway, A. J. Bard, J. Am. Chem. Soc.(1973) 95, 6582.
- [20] A. B. P. Lever, Inorg. Chem., (1990) 29, 1271-1285.
- [21] C. Dragonetti, L. Falciola, P. Mussini, S. Righetto, D. Roberto, R. Ugo, A. Valore, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, M. Ramon, M. Muccini, Inorg. Chem. 46 (2007) 8533.
- [22] F. Neve, A. Crespini, S. Campagna, S. Serroni, Inorg. Chem. 38 (1999) 2250
- [23] H.J. Bolink, L. Cappelli, E. Coronado, M. Gratzel, E. Orti, R.D. Costa, P.M. Viruela, M.K. Nazeeruddin, J. Am. Chem. Soc 128 (2006) 14786
- [24] E. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack et al (2005) Inorg Chem 44:242–250
- [25] R. D. Costa, E. Orti, H. J. Bolink, *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 2115–2128
- [26] A. Sinopoli et al European Journal of Inorganic Chemistry DOI: 10.1002/ejic.201600242

Chapitre V COLORANTS A BASE DE FER

I. Introduction:

Les majorités des colorants sensibilisateurs dans les cellules de troisième génération sont des complexes polypyridiniques de métaux de transition d^6 ayant une efficacité de conversion n'excédant pas 11% [1, 3]. Parmi les entités les plus populaires et efficaces les complexes oligopyridiniques Ru (II) [4,6], Os (II) ou Re (I) sont probablement les plus étudiés. Désormais ces complexes souffrent d'un coût de production élevé, d'une voie de synthèse sophistiquée et un impact écologique conséquent, d'où l'intérêt du développement de composés alternatifs. Une gamme de colorants sensibilisateurs à partir des petites molécules organiques [7], ou des polymères organiques conjugués [8], ou encore des cellules à base de zinc-porphyrine ont récemment émergé [9], grâce à leur coût de production compétitif et à des caractéristiques optiques et topologiques attractives. Cependant leurs performances de conversion est toujours plus faible que les composés organométalliques en raison d'une injection électronique moins efficace couplée à des réactions de recombinaison entre le chromophore et le médiateur.

Les scientifiques n'ont jamais cessé de rechercher des solutions de rechange aux complexes de ruthénium les plus performants actuellement [10]. Parmi celles-ci les complexes à base de fer, congénère plus léger que le ruthénium dans le tableau périodique, pourraient être des candidats évidents en raison de leurs propriétés optoélectroniques similaires à celles du ruthénium.

La grande abondance du fer, son inertie environnementale et sa stabilité chimique pourraient faire de ces complexes des sensibilisateurs de choix dans les cellules solaires. Plusieurs tentatives de synthèse des colorants à base de complexes de fer ont été élaborées.

En 1998 Gregg et Ferrere [11-13] ont étudié et synthétisé le complexe $Cis\ Fe(dcbpy)_2(CN)_2$ et ses dérivés, L. Meyer et ses collaborateurs ont étudié et préparé en 2000 [14, 15] le complexe $Na_2[Fe(bpy)(CN)_4]$ ($bpy = 2,2'$ -bipyridine) et ses dérivés. Récemment Tobias et ses collaborateurs ont synthétisé un complexe à base de Fer-carbène hétérocyclique azoté et le propose comme sensibilisateurs [16] avec un bon rendement de conversion d'énergie, dans lequel le ligand carbène hétérocyclique azoté enrichit électroniquement le centre métallique.

Dans cette dernière partie du travail, nous nous sommes intéressés à étudier les propriétés optoélectroniques de deux complexes de fer hypothétiques, homologues des complexes de ruthénium synthétisés [17] et étudiés dans le chapitre III, dans lesquels l'atome de ruthénium a été substitué par un atome de fer.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de la nature du métal sur les propriétés photovoltaïques. Il s'agit des deux complexes, $\text{Fe}((\text{COOH})_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$ (noté Fe1) et $\text{Fe}((\text{COOEt})_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$ (noté Fe2)

Cette étude sera réalisée à l'aide de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) et de son extension dépendant du temps (TD-DFT) qui sont maintenant couramment utilisés pour obtenir des informations structurales et électroniques depuis les petits systèmes organiques vers les grands systèmes organiques, et les complexes à base de métaux de transition [18- 26].

Ces méthodes théoriques ont initié une application précise dans le domaine photovoltaïque, notamment en étudiant de nouveaux colorants sensibilisés pour application dans les cellules solaires [27].

Dans cette étude nous avons repris le fonctionnelle M06 qui a déjà obtenu de bons résultats dans la description du transfert de charge métal ligand (MLCT) particulièrement dans nos composés et généralement dans les complexes polypyridylique à base de métaux de transition [28, 29].

De plus, l'inclusion d'effets de solvation est obligatoire pour fournir une connexion directe des propriétés calculées aux données expérimentales correspondantes [30] ; Il a été introduit dans notre travail par des modèles de solvation continue (CPCM) [31, 32], ce modèle permet de prendre en compte les effets de solvants sur les propriétés d'une molécule. Son usage dans nos investigations s'est restreint à l'étude de l'influence du milieu sur le spectre d'absorption.

II. Méthode de calcul théorique

Les calculs menés dans cette étude ont été modélisés au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP. Toutes les structures des molécules étudiées ont été totalement relaxées sans contrainte de symétrie et les points stationnaires obtenus sont caractérisés par un calcul de fréquences harmoniques. Au niveau de la TD-DFT la fonctionnelle M06 a été retenue pour l'étude des états

excités des complexes à base de fer. Ainsi, le modèle à continuum polarisable (C-PCM) a été repris pour introduire l'effet du solvant le n-n, diméthylformamide (DMF).

III. Étude structurale

Les structures des géométries optimisées de l'état fondamental des complexes Ru4, Fe1, Ru7, Fe2 sont représentées sur la figure 32 et la figure 33; La coordination des complexes de fer est comparable à celle des complexes à base de ruthénium et loin d'être octaédrique en raison de la nature différente des deux ligands.

L'atome central est coordonné par deux atomes S des ligands donneurs $S_2C_2N_2$ et quatre atomes d'azote du ligand bipyridyle. Les paramètres structuraux calculés au niveau de B3LYP sont reportés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Paramètres structurales des complexes Ru4, Fe1, Ru7, Fe2 dans la géométrie de l'état fondamentale au niveau B3LYP/LANL2DZ

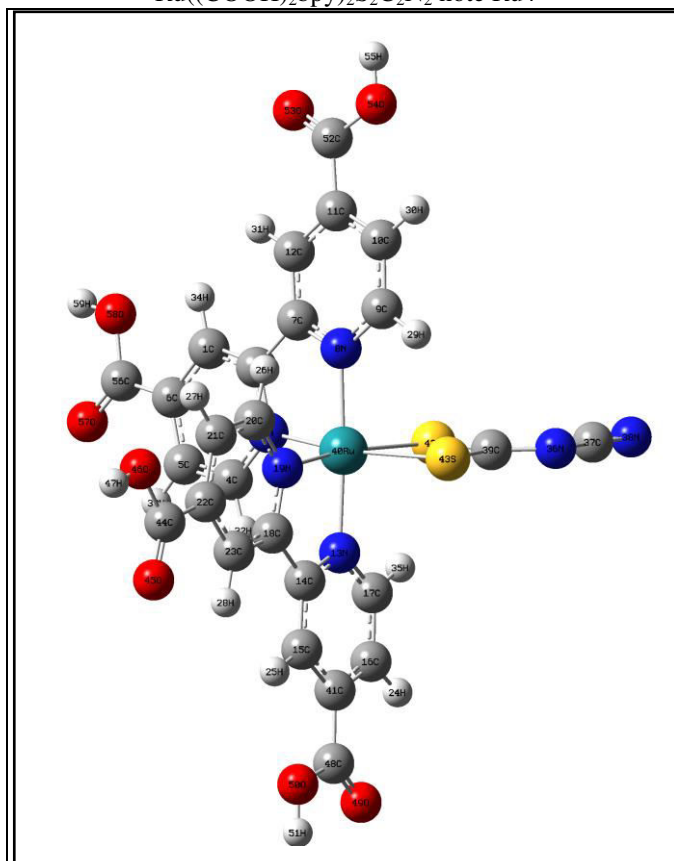
Complexe	Ru4	Fe1	Ru7	Fe2
Longueurs de liaison (Å)				
M-N(3)	2,077	1,958	2,078	1,961
M-N(8)	2,068	1,988	2,069	1,989
M-N(13)	2,067	1,985	2,069	1,987
M-N(19)	2,074	1,955	2,075	1,957
M-S(42)	2,490	2,406	2,493	2,408
M-S(43)	2,490	2,404	2,492	2,406
S(42)-C(39)	1,834	1,820	1,832	1,825
S(43)-C(39)	1,816	1,805	1,814	1,801
Angles (°)				
N(3)-M-N(8)	78.55	81.92	78.541	81.88
N(8)-M-S(42)	88.04	86.13	99.02	96.7
S(42)-M-S(43)	74.22	76.86	74.13	75.09
S(43)-M-N(13)	88.49	86.48	88.61	95.02
N(13)-M-N(19)	78.63	82.02	78.59	81.88
N(19)-M-N(3)	97.65	97.68	97.09	97.09
Angle dièdre				
N(3)-C(2)-C(7)-N(8)	179.06	178.26	179.11	178.14

Commentaires: $M((COOH)_2bpy)_2S_2N_2C_2$, $M=Ru$ complexe Ru4, $M=Fe$ complexe Fe1 ; $M((COOEt)_2bpy)_2S_2N_2C_2$
 $M=Ru$ complexe Ru7, $M=Fe$ complexe Fe2

La distance de la liaison Ru-N calculée dans Ru4 appartient à l'intervalle de [2,067 à 2,077] Å. Les angles des liaisons N-Ru-N, N-Ru-S calculés appartiennent respectivement à la gamme [78,63-97,65] ° et [88,04- 88,49] °. Pour le complexe Fe1, la longueur de la liaison Fe-N calculée est dans la fourchette [1,955 à 1,988] Å, qui est légèrement plus courte que celle du colorant à base de ruthénium (complexe Ru4). Cette constatation est due aux fonctions d'onde 3d de l'atome Fe. L'étendue spatiale plus petite du Fe 3d par rapport à la fonction d'onde Ru 4d conduit à une plus courte distance de liaison Fe-N.

Par ailleurs les angles de liaison calculés de N-Fe-N et S-Fe-N sont respectivement dans l'intervalle [81,96-97,68] ° et [86,13- 86,48] °. On note également que les angles de liaison calculés de S-Fe-N dans les complexes Fe1 et Fe2 sont légèrement plus petits que les angles correspondants dans les complexes Ru4 et Ru7 ; Ceci peut être dû à la faible électronégativité du fer par rapport à l'atome de ruthénium.

$\text{Ru}((\text{COOH})_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$ noté Ru4



$\text{Fe}(\text{COOH}_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$ noté Fe1

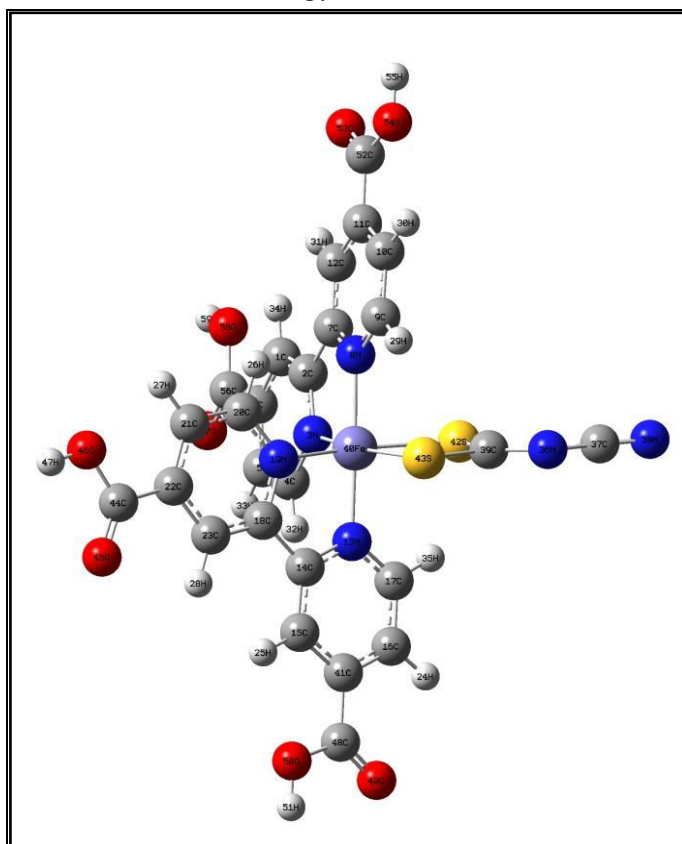
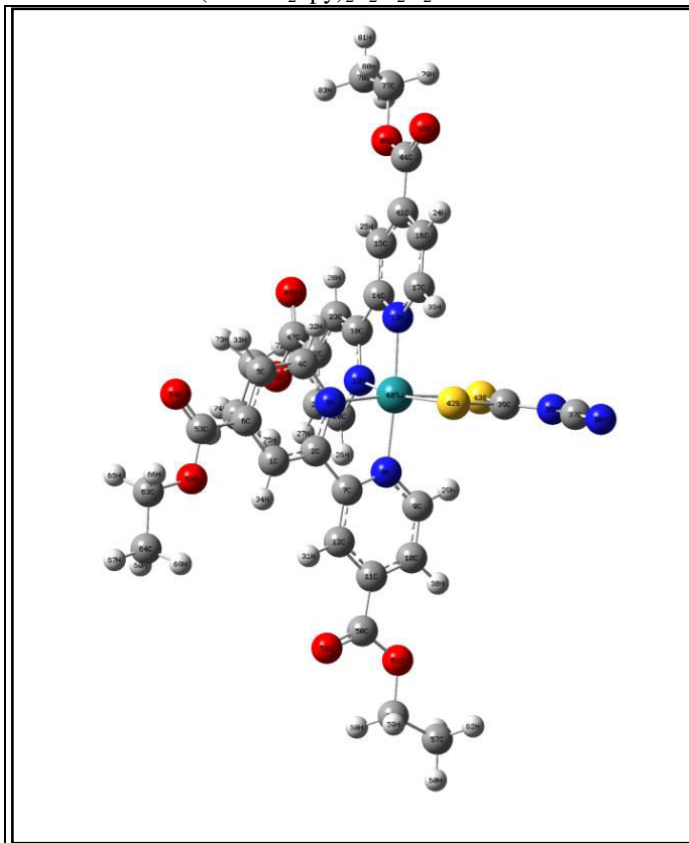


Figure 32: Géométrie de l'état fondamental optimisée de Fe 1

$\text{Ru}(\text{COOEt}_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{N}_2\text{C}_2$ noté Ru7



$\text{Fe}(\text{COOEt}_2\text{bpy})_2\text{S}_2\text{N}_2\text{C}_2$ noté Fe2

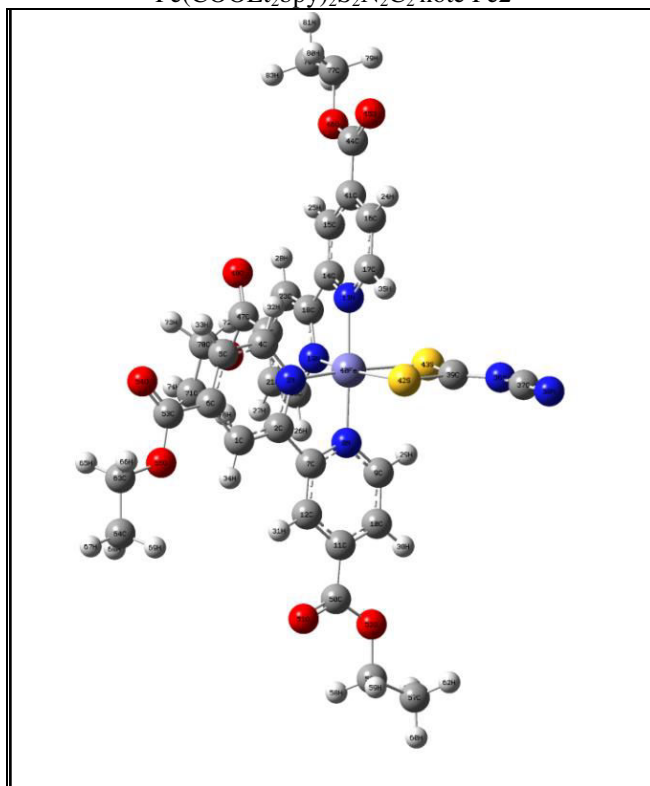


Figure 33 : Géométrie optimisée de l'état fondamental des complexes Ru4, Fe1, Ru7, Fe2 calculée au niveau B3LYP/LANL2DZ.

Concernant le complexe Ru7, la longueur de liaison calculée Ru-N appartient à l'intervalle [2,069 à 2,078] Å est très proche de la valeur correspondante dans Ru4. D'autre part, les angles calculés N-Ru-N et N-Ru-S sont compris dans les fourchettes de [78,54 à 97,12] ° et de [88,03 à 88,61]° respectivement. La distance calculée de la liaison Fe-N dans le complexe Fe2 est comprise entre 1,957 et 1,989 Å, légèrement inférieure à la liaison Ru-N correspondante du complexe Ru7. Par ailleurs les angles de valence N-Fe-N et S-Fe-N calculés sont respectivement dans l'intervalle [81,96-97,68] ° et [86,13- 86,48] °, par ailleurs l'angle N-Fe-N légèrement supérieurs aux angles de liaison N-Ru-N tandis que S-Fe-S est légèrement inférieure aux angles correspondant S-Ru-S dans le Ru7.

En conclusion, un rétrécissement de la liaison métal-ligand des molécules à base de fer (complexes Fe1 et Fe2) par rapport à celle des complexes à base de ruthénium (complexes Ru4 et Ru7) est observé. Nous suggérons que ceci est dû à l'étendue spatiale plus petite de la fonction d'onde Fe 3d comparé à celle du Ru 4d, nos résultats sont en accord avec des résultats publiés pour des complexes à base de fer [34-36]. La valeur des angles de valences confirment la géométrie d'octaèdre distordu pour les complexes Ru4, Fe1, Ru7, Fe2.

IV. Etude électrochimique

Les énergies des orbitales frontières HOMO, LUMO ainsi que leurs gap associés calculés au niveau B3LYP/LANL2DZ sont rassemblés dans le tableau 15.

Tableau 15 : Les niveaux d'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO et les écarts énergétiques Gap en eV calculés à B3LYP / LANL2DZ

Complexe	HOMO	LUMO	Gap
Ru4	-5.57	-3.56	2.01
Fe1	-5.40	-3.57	1.83
Ru7	-5.19	-3.26	1.93
Fe2	-5.15	-3.23	1.92

On note que l'énergie de la HOMO des complexes Ru4, Fe1, Ru7, Fe2 est comprise entre -5,15 eV et -5,57 eV inférieure à celle du couple redox Γ/I_3^- (-4,8 eV) [37]. D'autre part, les énergies des niveaux de la LUMO des composés étudiés appartiennent à l'intervalle [-3,23, -3,57] eV, ces valeurs sont beaucoup plus élevées que

le niveau d'énergie de la bande de conduction E_{CB} de TiO_2 (-4,0 eV) [38]. D'un point de vue électrochimique tous les complexes étudiés sont de bons candidats entant que colorants sensibilisateurs. On note un rapprochement des valeurs du gap énergétique des complexes de fer et ceux du ruthénium.

1. Orbitales moléculaires frontières

Afin de localiser la HOMO et la LUMO des différents complexes étudiés nous avons compilés ces orbitales à l'aide du logiciel Gabedit afin d'analyser leurs délocalisation. Les figures 34 et 35 regroupent les HOMO-HOMO-3 et les LUMO-LUMO-3 avec l'isodensité égale à 0,02 a.u.

La distribution des orbitales frontières sur les figures 34 et 35 nous renseignent que les HOMO des quatre complexes sont localisés sur le métal et sur les fragments du ligand donneur avec différentes contributions et les LUMO sont localisés sur les fragments du ligand accepteur. Les orbitales moléculaires HOMO-HOMO-2 sont localisées sur le métal et le ligand donneur $L = \text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$ avec des contributions relativement différentes, donc ces orbitales sont un mélange de t_{2g} (Fe) et de π ($\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$), alors que la HOMO-3 est localisée principalement sur le ligand donneur $L = \text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$.

D'autre part les orbitales moléculaires LUMO-LUMO+3 sont localisées sur le ligand accepteur ($L =$ bipyridyle substitué) et sont de caractère orbitélaire π^* Ceci est en accord avec les résultats obtenus par De Angelis sur le colorant N3 au niveau CASSCF [39].

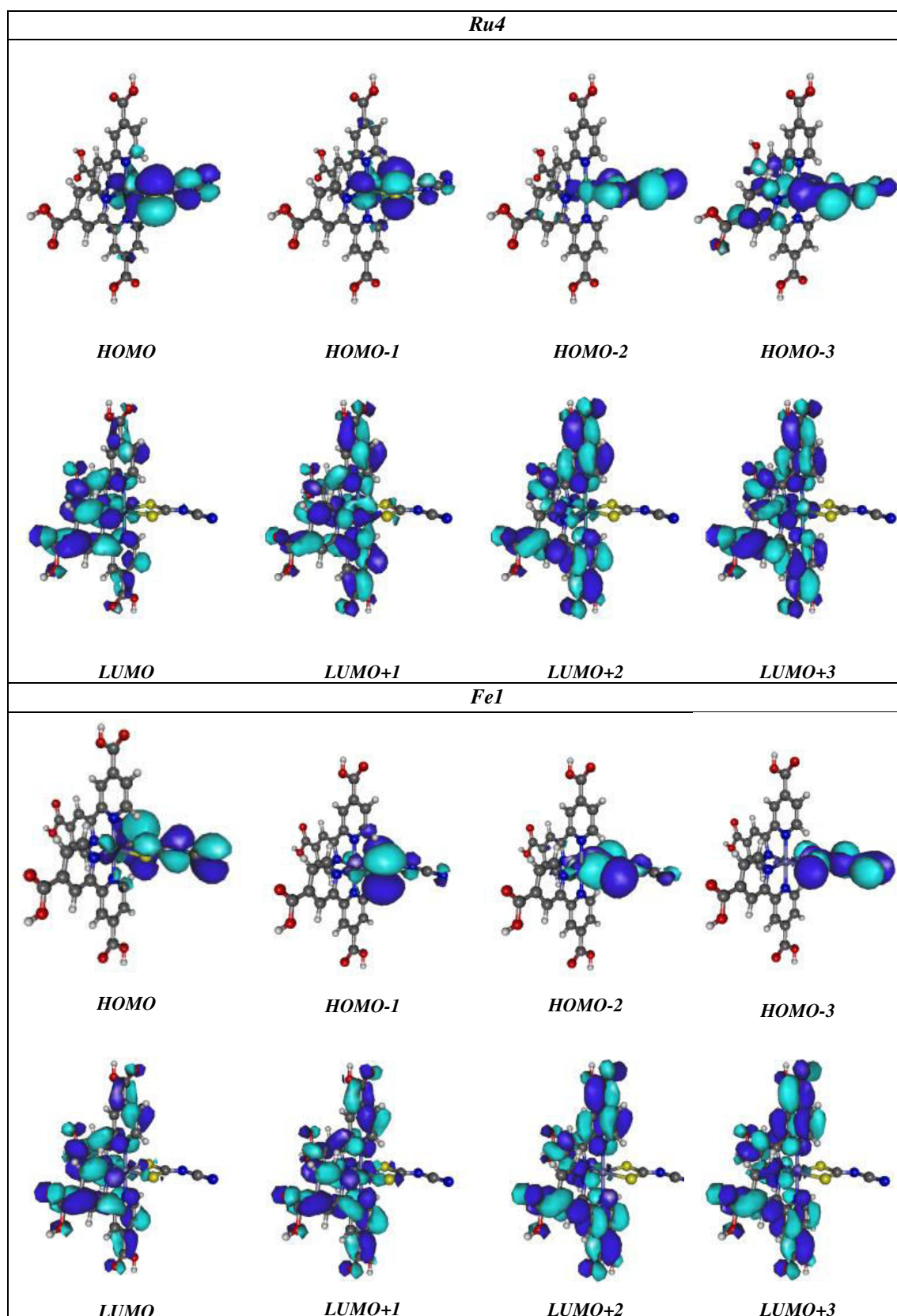


Figure 34 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (contours d'iso-densité = 0,02a.u.) des complexes Ru4 et Fe1 au niveau B3LYP / LANL2DZ

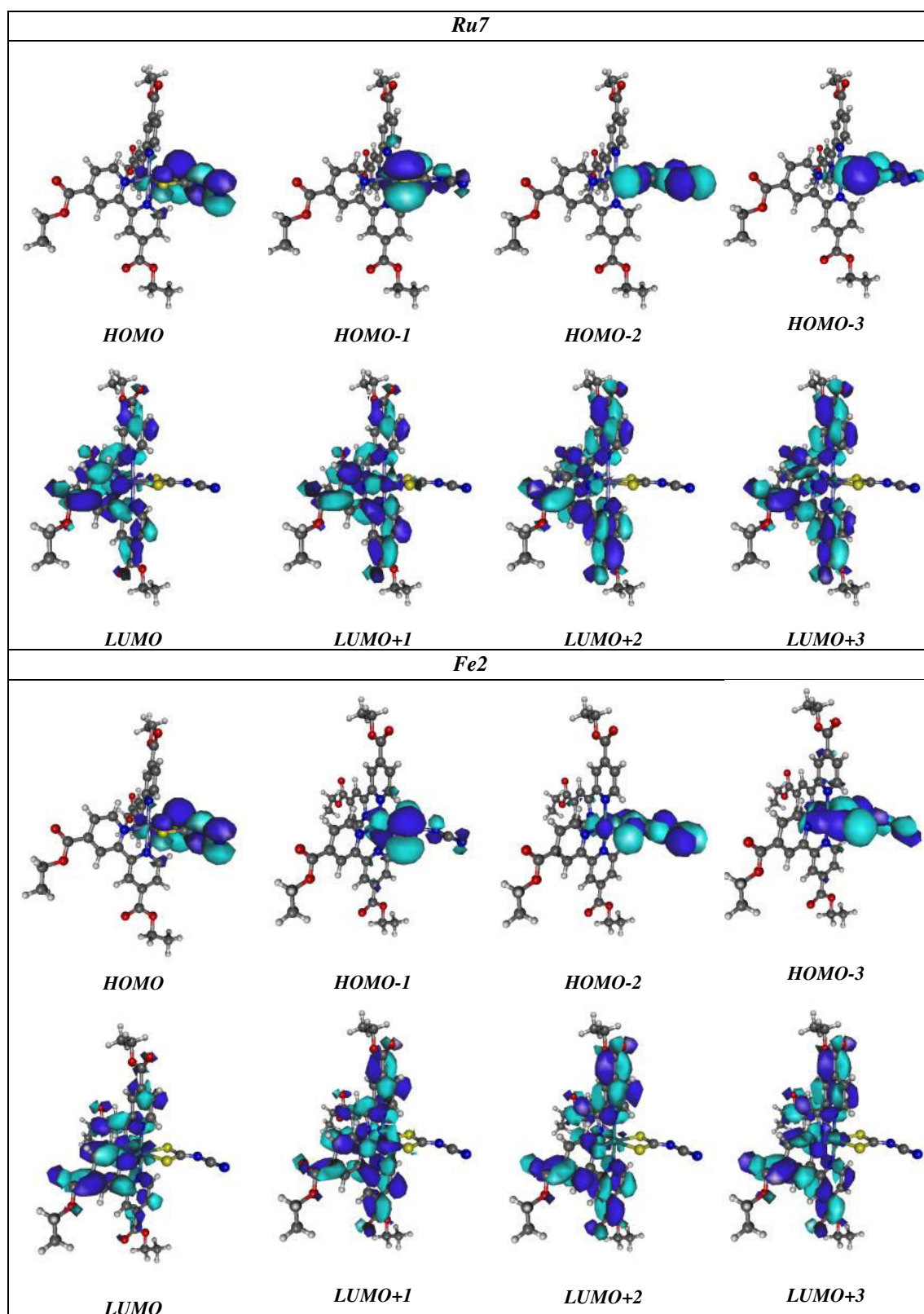


Figure 35 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (contours d'iso-densité = 0,02a.u.) des complexes Ru7 et Fe2 au niveau B3LYP / LANL2DZ

V. Absorbance des complexes de fer en solution DMF

Le tableau 16 ci-après rassemble les longueurs d'onde d'absorption (nm), les principales transitions avec les contributions correspondantes (%) et la nature de transfert de charge attribué, jumelés avec les données d'absorption expérimentales disponibles. Les spectres d'absorption simulés UV-vis, sont représentés sur la figure 36. Il en ressort clairement que trois bandes sont observées pour les complexes étudiés ; La première au environ de 430 nm est noté bande (II), la seconde à 580 nm, bande(I), et la troisième entre ces deux bandes située à 500 nm, on note ici que cette bande n'apparait sur le spectre pour les deux complexes Fe1 et Ru7 car les forces d'oscillateur des transitions sont très faibles.

Selon les transitions dans le tableau 16 on note que la bande (I) implique des transitions de transfert de charge métal ligand-à-ligand correspondant à des excitations d'un électron de $t_{2g}(\text{métal}) + \pi(\text{S}_2\text{N}_2\text{C}_2)$ vers π^* (bipyridyle) [41, 42], la bande(II) possède un caractère mixte de transfert de charges, métal ligand-à-ligand (MLCT) ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$) et ligand-ligand (LLCT) ($\pi(\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$), la troisième bande de très faible intensité pour les complexes Fe1 et Ru7 est de caractère intra ligand $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands accepteurs (-COOH bipyridyle) ou (-COOEt bipyridyle) [41].

Tableau 16 : Les longueurs d'ondes (nm), (λ_{\max} (bande I) et λ_{\max} (bande II), les transitions dominantes des complexes Ru4, Fe1, Ru7, Fe2 calculés au niveau M06/LANL2DZ, et leurs attributions, avec les données expérimentales disponibles des colorants à base de Ru (complexes Ru4 et Ru7)

Complexe	λ bande (I)	Transition	λ_{exp}^*	Caractère	λ bande (II)	Transition				Caractère
Ru4	572	H-2→L 74%	580	MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	440	H-2	→	L+2	80%	MLCT($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)
					418	H-2	→	L+3	40%	MLCT($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)
					405	H-3	→	L	67%	LLCT($\pi \rightarrow \pi^*$)
Fe1	575	H-2→L 70%		MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	438	H-2	→	L+2	87%	MLCT($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)
					415	H-3	→	L	42%	LLCT($\pi \rightarrow \pi^*$)
Ru7	575	H-2→L 72%	580	MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	436	H-2	→	L+2	70%	MLCT($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)
					416	H-3	→	L+1	17%	LLCT($\pi \rightarrow \pi^*$)
					405	H-2	→	L+3	32%	MLCT($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)
Fe2	568	H-2→L 72%		MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)	428	H-2	→	L+2	82%	MLCT($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)
					417	H-2	→	L	32%	MLCT($t_{2g} \rightarrow \pi^*$)
					400	H-3	→	L	32%	LLCT($\pi \rightarrow \pi^*$)

*Commentaires:** Les maxima d'absorbances expérimentales [17], H=HOMO, L=LUMO

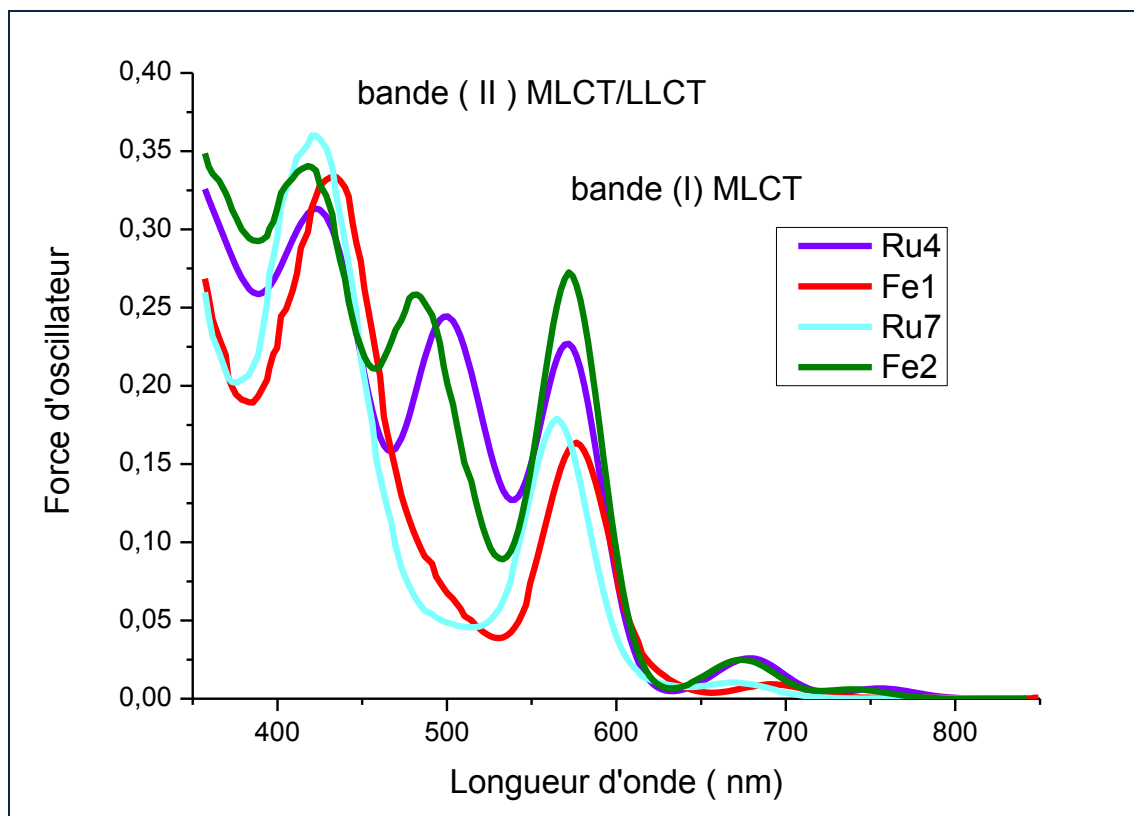


Figure 36 : Spectre d'absorption UV-vis dans le DMF pour les complexes Fe1, Fe2, Ru4 et Ru7 au niveau M06 / LANL2DZ

Pour le complexe Ru4 la bande (I) la plus basse en énergie est située à 572 nm avec une transition majoritaire 74% de la HOMO-2 vers la LUMO, ce transfert de charge est de type MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$). En ce qui concerne la bande II, celle-ci est essentiellement dominée par trois transitions qui sont situées à 440 nm, 418 nm, 405 nm, deux transitions HOMO-2 \rightarrow LUMO+2 avec une contribution de 80%, la deuxième transition HOMO-2 \rightarrow LUMO+3 (40%), la troisième transition HOMO-3 \rightarrow LUMO à 67%, ces transferts de charge sont assignés à MLCT($t_{2g} \rightarrow \pi^*$), MLCT et LLCT($\pi \rightarrow \pi^*$) respectivement

Le complexe Fe1 présente une bande (I) située à 575 nm composée d'une transition majoritaire (HOMO-2 \rightarrow LUMO) de 72% avec un caractère MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$), on remarque un décalage bathochromique de 3 nm par rapport à la bande (I) du complexe Ru4. Tandis que la bande II implique deux transitions 438 nm et 415 nm provenant de la HOMO-2 \rightarrow LUMO avec un pourcentage de contribution de 87%, la deuxième transition (HOMO-3 \rightarrow LUMO) de 42%. Ces deux transitions sont respectivement de caractère MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$), et LLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$).

Le complexe Ru7 présente une bande (I) centrée à 576 nm avec une transition (HOMO-2 → LUMO) majoritaire 72% avec un caractère MLCT. La bande (II) montre trois transitions à 436 nm, 416 nm et 405 nm issus de la HOMO-2 à LUMO+1 (17%), la deuxième transition HOMO-2 → LUMO+3 (32%). Ces deux transitions sont assignées au caractère MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$), la troisième transition HOMO-3 → LUMO+1, de caractère LLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$).

Concernant le complexe Fe2 la bande (I) est principalement constituée de la transition HOMO-2 → LUMO à 72% présentée à 568 nm et attribuée au caractère MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$), cette bande d'absorption est décalée vers le bleu de 7 nm par rapport à la bande I du complexe Ru7. On constate trois transitions constituant la bande (II) la première à 428 nm majoritaire à 80%, la deuxième transition à 417 nm avec un taux de contribution de 32% et la troisième à 400 nm à 32%. Les deux premières transitions proviennent de la HOMO-2 vers LUMO+2, la troisième HOMO-4 → LUMO de caractère MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$), et LLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$) respectivement.

On conclut finalement que, les spectres d'absorption des quatre composés sont similaires, tant sur le plan qualitatif (la nature du transfert de charge MLCT, LLCT) que quantitatif (λ_{max} et les contributions).

VI. Paramètres photovoltaïques

Les valeurs calculées des potentiels d'oxydation à l'état fondamental et à l'état excité E_{ox}^{dye} , $E_{ox}^{dye^*}$, le rendement de récolte de la lumière LHE , la force motrice ΔG^{inject} et la tension du circuit ouvert Voc sont regroupés dans le tableau 17.

Tableau 17 : Potentiel d'ionisation calculé à l'état fondamental et à l'état excité, force d'injection électronique ΔG^{inject} , rendement de récolte de la lumière LHE et la tension de circuit ouvert Voc au niveau M06 / LANL2DZ.

Complexe	E_{ox}^{dye}	$E_{ox}^{dye^*}$	$-\Delta G^{inject}$	LHE	Voc
Ru4	5,57	3,15	0,72	0,24	0,47
Fe1	5,93	3,78	0,60	0,31	0,99
Ru7	5,19	2,74	1,00	0,20	1,01
Fe2	5,87	3,65	0,70	0,46	1,20

Commentaires: $E_{ox}^{dye} = -HOMO$, $\Delta G^{inject} = E_{ox}^{dye^*} + E_{CB}$, $E_{ox}^{dye^*} = E_{ox}^{dye} - E_{00}$, $LHE = 1 - 10^{-f}$, $V_{OC} = E_{LUMO} - E_{CB}$

La valeur de *LHE* doit être aussi élevée que possible, pour maximiser la réponse du photo-courant. La nature du métal a un effet moyennement significatif sur le rendement de la récolte.

Globalement la nature du métal influe d'une façon modeste sur les paramètres photovoltaïques, par exemple pour le complexe à base de fer le Voc augmente par rapport à celui du complexe à base de ruthénium. Cependant d'après les valeurs de ces paramètres on peut prévoir que les complexes à base de Fer seraient de bons sensibilisateurs dans les DSSC. Donc on peut substituer les colorants à base de ruthénium par leurs homologues à base de fer.

VII. Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie de la densité fonctionnelle dépendante du temps ont été utilisées pour étudier les structures, les orbitales moléculaires frontières et leurs visualisations, les spectres UV-visible.

A partir de cette étude, les conclusions suivantes ont pu être tirées :

- La longueur de la liaison calculée Fe-N est plus courte que Ru-N, ceci est certainement dû à la taille du métal.
- Les orbitales occupées HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 sont localisées sur les orbitales t_{2g} (M = Ru ou Fe) + π (ligand donneur) tandis que l'orbitale moléculaire HOMO-3 est globalement localisés sur π ($S_2C_2N_2$). Par ailleurs les orbitales moléculaires vides (LUMO) sont plutôt localisés sur l'orbital π^* (bipyridyle).
- Les gaps énergétiques HOMO-LUMO ne sont pas très affectés par la nature du métal.
- L'étude spectrale UV-visible théorique montre la présence de deux bandes de fortes intensités bande (I) et bande (II). La première est dominée par la transition HOMO-2 → LUMO assignée au caractère MLCT, la deuxième bande est attribuée au caractère mixte MLCT ($t_{2g} \rightarrow \pi^*$) et LLCT ($\pi \rightarrow \pi^*$).
- Globalement la nature du métal influe d'une façon modeste sur les paramètres photovoltaïques.

→ Vu ces résultats les complexes à base de fer pourraient être considérés comme de bons sensibilisateurs dans les cellules solaires et peuvent remplacer leurs homologues les complexes à base de ruthénium.

Références bibliographiques:

- [1] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller et al, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 6382–6390, July 1993.
- [2] P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte et al, *Journal of the American Chemical Society*, 123(2001) 1613–1624.
- [3] M. Gratzel *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 4 (2003) 145–153.
- [4] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115(1993) 6382.
- [5] M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* 42(2009) 1788.
- [6] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* 2010, 110, 6595.
- [7] A. Mishra, P. Bauerla, *Chem. Int. Ed* 2012, 51, 2020.
- [8] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nature Photon.* 2012, 6, 153.
- [9] L. Li, E. W. Diau, *Chem. Soc. Rev.* 42, 291–304 (2013).
- [10] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.* 280, (2007) 117–214.
- [11] S. Ferrere, B. Gregg, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 843–844
- [12] S. Ferrere, *Chem. Mater.* 12, (2000) 1083–1089
- [13] S. Ferrere, *Inorg. Chim. Acta* 329 (2002) 79–92
- [14] M. Yang, et al, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3738–3739
- [15] M. Yang, et al, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 1254–1262
- [16] C. Tobias et al (2014) DOI: 10.1038/NCHEM.2365
- [17] Keri. L. McCall, J. R. Jennings, H. Wang, A. Morandeira, L. Peter, J. R. Durrant, L. J. Yellowless et al *J PHOTOCH PHOTOBIO A.* 202 (2009) 196-204.
- [18] H. Belaidi, S. Belaidi, C. Katan, C. Latouche, A. Boucekkine *J MOL MODEL.* (2016) 22, 265.
- [19] C. Latouche, D. Skouteris, F. Palazzetti, V. Barone *J CHEM THEORY COMPUT.* 11 (2015) 3281–3289.
- [20] K. Green, N. Gauthier, H. Sahnoune H et al *ORGANOMETALLICS.* 32 (2013) 5333–5342.
- [21] H. Sahnoune, Z. Baranová, N. Bhuvanesh et al *ORGANOMETALLICS.* 32 (2013) 6360–6367.

- [22] R. Makhoul, H. Sahnoune, T. Davin et al ORGANOMETALLICS. 33(2014) 4792–4802.
- [23] K. Green, N. Gauthier, H. Sahnoune et al ORGANOMETALLICS. 32 (2013) 4366–4381.
- [24] C. Latouche , C. W. Liu, J-Y. Saillard J CLUST SCI. 25 (2014) 147–171.
- [25] J. H. Liao, C. Latouche, B. Li et al INORG CHEM. 53(2014) 2260–2267.
- [26] C. Latouche, Y. R. Lin, Y. Tobon et al PHYS CHEM CHEM PHYS. 16 (2014) 25840–25845.
- [27] D. Beljonne, J. Cornil SPRINGER. ISBN (2014) 978-3-662-43874-9
- [28] A. Vlček Jr, S. Zláliš COORD CHEM REV. 251 (2007) 258-287
- [29] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, Michael Grätzel NAT CHEM. 6, (2014) 242–247, doi:10.1038/nchem.1861
- [30] S. Fantacci , F. De Angelis F, A. Selloni J. AM. CHEM. SOC. 125(14) (2003) 4381–4387
- [31] M. Cossi, V. Barone J CHEM PHYS. 115(10) (2001) 4708–4717
- [32] V. Barone ,M. Cossi, J. Tomasi J CHEM PHYS. 107 (1997) 3210
- [33] A. Biswas A. et al J MOL MODEL. 22 (2016)121
- [34] W. Tsang-Hsiu et al. POLYHEDRON (2016) doi:/10.2016/j.poly.2015.09.046
- [35] M. Papai et al. J. Chem. Theory Comput. 9 (2013) 509–519
- [36] E. DANA et al J. AM. CHEM. SOC (2009) 10.1021/ja909560d
- [37] M. Bourassa, A. Fitria, A. T. Benjellouna, M. Benzakoura DER PHARMA CHEMICA. 5 (2013) 144-153
- [38] G. Zhang, H. Bala, Y. Cheng, D. Shi, X. Lv, Q. Yu, P, Chem. Commun. (2009) 2198-2200.
- [39] M. Pastore, F. De Angelis, C. Angelis, Theor Chem Acc (2016) 135:108.
- [40] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni CHEM PHY. LETT. 389 (2004) 204-20
- [41] V. Shklover, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, C. Barbe, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H. U. Nissen, M. Gratzel, Chem. Mater. (9) (1997) 430-439.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail de thèse était d'établir un « *un cahier de charge* » en vue de synthétiser des colorants optimisés dans la sensibilisation du semi conducteur, responsables de la conversion de la lumière en électricité dans les cellules photovoltaïques.

Une étude théorique des propriétés structurales et électroniques, ainsi que des simulations des spectres UV-Visible, a été menée sur une série de complexes polypyridiniques de métaux de transition, photosensibilisateurs dans les cellules solaires. Il s'agit de complexes de formule générale $M(R_2bpy)X_2C_2N_2$; $R=H, COOH$ et $COOEt$; $X=S, Se$ et Te ; $M=Ru, Ir,$ et Fe . En effet, dans cette étude, nous avons pu mettre en évidence l'influence du métal, du chalcogène ou de l'état de protonation des groupements carboxyliques sur les propriétés structurales, électroniques ou photovoltaïques de ces colorants.

Un protocole calculatoire basé sur des approches DFT et TDDFT associées aux fonctionnelles B3LYP et M06 a été appliqué pour la description des systèmes moléculaires, à l'état fondamental ou pour leurs états excités. Une étude préliminaire a permis de dégager la bonne adéquation de la fonctionnelle M06 à la description des spectres d'absorption de ce type de complexes, en particulier au niveau des absorbances, un excellent accord entre les absorbances calculées et expérimentales. Outre le remarquable accord obtenu avec les données expérimentales disponibles, confirmant de fait les propriétés prédictives de cette approche calculatoire, nos résultats nous ont permis de clarifier les rôles de la fonctionnalisation des ligands et celui des chalcogènes sur les propriétés d'absorption de ces colorants.

Pour les complexes dérivés d'un même métal, nous avons pu mettre en évidence que l'influence du chalcogène ou de l'état de protonation des groupements carboxyliques est faible sur les propriétés structurales de ces complexes. Cependant, la nature du chalcogène influence nettement le GAP, par contre, la nature du métal n'a pas d'effet sur ce GAP, pour tous les complexes considérés.

Les orbitales moléculaires HOMO, HOMO-1 ou HOMO-2, correspondent à une interaction antiliante entre les orbitales t_{2g} de Ru et π du ligand donneur $X_2C_2N_2$, tandis que la HOMO-3, résulte d'une combinaison non liante des doublets libres de X et de N

pour tous les complexes envisagés. Enfin, les LUMO sont de type π^* , localisées sur les bpy.

D'un point de vue énergétique, quel que soit le métal et quel que soit le ligand R, les mêmes tendances peuvent être observées lorsque le chalcogène passe de S à Se puis à Te : la HOMO est déstabilisée alors que la LUMO est stabilisée conduisant à une diminution du gap dans ce sens.

Les complexes de ruthénium et du fer présentent deux bandes notées, bande (I) et bande (II), dans le spectre UV-Visible. La première est dominée par la transition HOMO-2 \rightarrow LUMO assignée au caractère MLCT, la deuxième bande est attribuée au caractère mixte MLCT et LLCT. Par ailleurs l'étude spectrale UV-vis des complexes à base d'Iridium, donne deux bandes aussi, toutes deux correspondent à des transitions assignées au caractère mixte, MLCT et LLCT. Selon la littérature le transfert de charge de type LLCT est primordial pour un bon fonctionnement des cellules solaires à base des complexes d'Iridium.

Les groupements fonctionnels interviennent dans l'adsorption du colorant sur la surface du semi-conducteur. Un effet bathochrome est mis en évidence, certainement dû à une augmentation de la délocalisation du système d'électrons π entre la bipyridine et ces fonctions d'ancrages (COOH, COOEt). Le même effet est observé lorsque l'on passe de S à Se puis à Te.

Concernant les paramètres photovoltaïques calculés, la nature du métal influe sur ces derniers différemment. En effet si pour l'iridium, les ΔG^{inject} calculés, sont favorables à l'efficacité du colorant, la tension du court circuit V_{oc} et l'efficacité de la récolte des photons LHE, sont plutôt favorables avec les complexes à base de fer. L'ensemble de ces paramètres sont moyennement bons avec ceux du ruthénium, et demeurent des paramètres calculés qui peuvent être validés par des mesures expérimentales.

Enfin, en termes d'applications potentielles d'un point de vue expérimental, pour ces complexes étudiés, les complexes fonctionnalisés pourraient être de bons candidats pour améliorer la réponse au spectre solaire.

Comme perspectives nous envisageons d'étudier ces complexes au moyen du code ADF afin de faire introduire l'effet du couplage spin-orbite qui n'est pas négligeable lorsqu'on s'élève en couche de valence, comme dans le cas de l'iridium.

Reprendre cette étude, en modélisant une surface semi conductrice différente de TiO_2 et voir l'effet du semi conducteur sur l'efficacité du colorant.

Mener d'autres études théoriques avec des ligands tout terpyridinique, ou bipyridinique qui selon la littérature, les complexes à base de ces ligands sont des colorants très prometteurs pour les cellules solaires.

SOMMAIRE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1: Schéma générale d'une cellule photovoltaïque	17
Figure 2: Chromophore de référence N3(Grätzel) et N719 (Nazeeruddin)	18
Figure 3: Structure Moléculaire du complexe de ruthénium réf [5]	20
Figure 4: Structure de la molécule du colorant Z907 réf [7, 8]	20
Figure 5: Structure de la molécule des: complexe I ($n = 13$) et complexe II ($n = 11$) réf [9]	21
Figure 6: Structure moléculaire des colorants K51, K60, K68	22
Figure 7: Structure moléculaire des colorants D5 et D6 réf [11]	23
Figure 8: Structure moléculaire des colorants C101 ($X = S$) et C102 ($X = O$) réf [12]	23
Figure 9: Structure moléculaire du colorant $Ru(R_2bpy)_2S_2N_2C_2$; $R=H, COOH, COOEt$ [13]	24
Figure 10: Structure géométrique des colorants d'Iridium réf [14]	25
Figure 11: Structure moléculaire d'un colorant à base de Fer réf [16]	25
Figure 12 : Schéma des complexes de ruthenium	58
Figure 13: Structures des géométries optimisées des neufs complexes étudiés calculés au niveau de B3LYP/LANL2DZ.	60
Figure 14: Structure de la géométrie optimisée du Ru1.	61
Figure 15: Structure de la géométrie optimisée de Ru 4	62
Figure 16: Structure de la géométrie optimisée du Ru 7	63
Figure 17: Distribution de la HOMO et LUMO sur les complexes Ru1 - Ru3 calculés au niveau M06/LANL2DZ	66
Figure 18: Distribution de la HOMO et LUMO sur les complexes Ru4 - Ru6 calculés au niveau M06/LANL2DZ	67
Figure 19: Distribution de la HOMO et LUMO sur les complexes Ru7 - Ru9 calculés au niveau de M06/LANL2DZ.	67
Figure 20 : Spectre d'absorption UV-vis des complexes Ru1, Ru2 et Ru3 calculé au niveau M06/LANL2DZ	70
Figure 21 : Spectre d'absorption UV-vis des complexes Ru4 , Ru5 et Ru6 calculé au niveau M06/LANL2DZ.	71
Figure 22: Spectre d'absorption UV-vis des complexes Ru7, Ru8, Ru9 calculé au niveau M06/LANL2DZ.	71
Figure 23 : Schéma des complexes d'Iridium	80
Figure 24: Structure de la géométrie optimisée du complexe $Ir(bpy)_2S_2C_2N_2$;	82
Figure 25: Structure de la géométrie optimisée des complexes $Ir((COOH)_2bpy)_2S_2C_2N_2$	83
Figure 26: Structure de la géométrie optimisée des complexes $Ir((COOEt)_2bpy)_2S_2C_2N_2$	83
Figure 27: Distribution des OM HOMO-HOMO-6 des complexes Ir1-Ir3 calculés au niveau M06/LANL2DZ.	85

Figure 28: Distribution des OM LUMO-LUMO+6 des complexes Ir1-Ir3 calculés au niveau M06/LANL2DZ.	86
Figure 29: Spectre d'absorption UV-vis des complexes Ir1, Ir2 et Ir3 calculé au niveau M06/LANL2DZ	89
Figure 30: Spectre d'absorption UV-vis des complexes Ir4, Ir5 et Ir6 calculé au niveau M06/LANL2DZ	90
Figure 31: Spectre d'absorption des complexes Ir7, Ir8 et Ir9 calculé au niveau M06/LANL2DZ	91
Figure 32: Géométrie de l'état fondamental optimisée de Fe 1	101
Figure 33 : Géométrie optimisée de l'état fondamental des complexes Ru4, Fe1, Ru7, Fe2 calculée au niveau B3LYP/LANL2DZ.	102
Figure 34 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (contours d'iso-densité = 0,02a.u.) des complexes Ru4 et Fe1 au niveau B3LYP / LANL2DZ	105
Figure 35 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (contours d'iso-densité = 0,02a.u.) des complexes Ru7 et Fe2 au niveau B3LYP / LANL2DZ	106
Figure 36 : Spectre d'absorption UV-vis dans le DMF pour les complexes Fe1, Fe2, Ru4 et Ru7 au niveau M06 / LANL2DZ	109

SOMMAIRE DES TABLEAUX

Tableau 1: les maxima d'absorptions (nm), les forces d'oscillateur entre parenthèses, des trois systèmes synthétisés (a), (b) et (c).	49
Tableau 2: Longueurs de liaison (d (Å)), Angle de valence (°) et Angle dièdre (°) des complexes Ru1-Ru3 calculer au niveau de B3LYP/LANL2DZ.	59
Tableau 3: Longueurs de liaison (d(Å)), Angle de valence (°), et Angle dièdre (°) des complexes Ru4-Ru6, calculés au niveau B3LYP/LANL2DZ.	64
Tableau 4: Longueurs de liaison (d(Å)), Angle de valence (°), et Angle dièdre (°) des complexes Ru7-Ru9, calculer au niveau B3LYP/LANL2DZ.	64
Tableau 5: La HOMO, la LUMO et le gap (en e.V) calculés au niveau B3LYP/LANL2DZ.	66
Tableau 6: Energie des transitions (eV), λ_{max} (nm), force d'oscillateur, les maxima d'absorbances expérimentaux entre parenthèses.	69
Tableau 7: Estimation de E_{ox}^{dye} , E_{ox}^{dye*} , LHE , $-\Delta G^{inject}$ et V_{OC} (eV) des complexes Ru1- Ru9 dans le DMF calculé au niveau M06/LANL2DZ	72
Tableau 8: Paramètres structurales des complexes Ir1-Ir3 calculé au niveau B3LYP/LANL2DZ	81
Tableau 9: Paramètres structurales des complexes Ir4-Ir5 calculé au niveau B3LYP/LANL2DZ	81
Tableau 10: Paramètres structurales des complexes Ir7-Ir9 calculé au niveau B3LYP/LANL2DZ	82
Tableau 11: les énergies HOMO, LUMO et les gaps associés en (eV) calculés au niveau B3LYP/LANL2DZ	84
Tableau 12 : Energie des transitions, les maxima d'absorbances en (nm), force d'oscillateur, le % des contributions et l'assignement des différentes transitions calculés au niveau M06/LANL2DZ.	88
Tableau 13 : Paramètres photovoltaïques calculés au niveau M06/LANL2DZ.	91
Tableau 14 : Paramètres structurales des complexes Ru4, Fe1, Ru7, Fe2 dans la géométrie de l'état fondamentale au niveau B3LYP/LANL2DZ	99
Tableau 15 : Les niveaux d'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO et les écarts énergétiques Gap en eV calculés à B3LYP / LANL2DZ	103
Tableau 16 : Les longueurs d'ondes (nm), (λ_{max} (bande I) et λ_{max} (bande II), les transitions dominantes des complexes Ru4,Fe1, Ru7, Fe2 calculés au niveau M06/LANL2DZ, et leurs attributions, avec les données expérimentales disponibles des colorants à base de Ru (complexes Ru4 et Ru7)	108
Tableau 17 : Potentiel redox calculé à l'état fondamental et à l'état excité, force d'injection électronique ΔG^{inject} , rendement de récolte de la lumière LHE et la tension de circuit ouvert V_{oc} au niveau M06 / LANL2DZ.	110

LISTE DES ABREVIATIONS

AM1.5.G :	Spectre solaire global de référence
bpy:	Bipyridyl
CPC:	Cellule Photovoltaïque à Colorant
DSSC:	Cellule solaire a colorant sensibilisateur (Dye-sensitized Solar Cell)
DFT:	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
TD-DFT:	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité dépendante du temps
HF:	Hartree-Fock
HOMO:	Plus haute orbitale moléculaire occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
IR:	Infra Rouge
LUMO:	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).
OM:	Orbitales Moléculaires.
OF:	Orbitales Frontières
IPCE:	Efficacité quantique (incident photon-to-current conversion efficiency)
J_{sc}:	Densité de courant de court-circuit (short-circuit photocurrent)
FF:	Facteur de forme (fill factor)
LHE:	Rendement de la récolte de la lumière (light harvesting efficiency)
ΔG^{inject}:	Force d'injection d'électron
V_{oc}:	Tension en circuit -ouvert (open-circuit photovoltage)
η:	Rendement de la photoconversion de la cellule.
Gap :	Différence d'énergie des OM HOMO et LUMO

- MLCT:** Transfert de charge métal ligand (metal to ligand charge transfer)
- LLCT:** Transfert de charge ligand ligand (ligand to ligand charge transfer)
- ILCT:** Transfert de charge dans le même ligand (Intra ligand charge transfer)
- DMF :** N,N-diméthylformamide