



Faculty of Sciences and Technology  
Department of Process Engineering  
Ref :...../U.M/F.S.T/2024

كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم هندسة الطرائق  
رقم :..... / ج م ك.ع.ت//2024

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : GÉNIE DES PROCÉDÉS**

**Option : GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX**

### THÈME

**Etude par DFT des propriétés photovoltaïques  
d'un nouveau matériau azoïque**

**Présenté par**

LAKEHAL Souhila

Soutenu le 26 /06 / 2024 devant le jury composé de :

|                        |                         |     |                          |
|------------------------|-------------------------|-----|--------------------------|
| <b>Présidente :</b>    | MEKIBES Zohra           | MCB | Université de Mostaganem |
| <b>Examinatrice :</b>  | BOUBEGRA Naima          | MCA | Université de Mostaganem |
| <b>Encadrante :</b>    | BELKAFOUF Nour El Houda | MAB | Université de Mostaganem |
| <b>Co- Encadrant :</b> | CHOUAIIH Abdelkader     | Pr  | Université de Mostaganem |

Année Universitaire 2023/2024

## Remerciement

*Le mémoire présenté est le résultat du travail effectué au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.*

*Je tiens à remercier le directeur du laboratoire  
Monsieur BOUADJEMI Bouabdellah.*

*Je tiens aussi à adresser mes vifs remerciements à mon encadrante  
BELKAFOUF Nour El Houda qui par ses conseils, sa disponibilité, et son soutien qui ne m'ont jamais fait défaut, j'ai pu achever mon travail de recherche dans les meilleures conditions.*

*Je remercie en particulier Monsieur CHOUAÏH Abdelkader professeur à l'Université de Mostaganem de m'avoir poussé à réaliser mon travail par ses remarques pertinentes, et ses encouragements renouvelés.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à Madame MEKIBES Zohra de m'avoir honorées par sa présence en tant que présidente du jury.*

*Je remercie Madame BOUBEGRA Naima qui, m'a fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail.*

*Je remercie, également, l'ensemble des enseignants qui ont assuré ma formation tout au long de mon cursus universitaire.*

## **Dédicaces**

*Je dédie ce travail à mes chers parents*

*A mon frère et mes sœurs*

*A mes amis*

*A tous mes proches.*

## Résumé

La présente étude concerne la détermination des propriétés structurales et électroniques d'un nouveau matériau azoïque synthétisé, de formule chimique  $C_{18}H_{18}Cl_2N_2$  et d'acronyme AZ1. Tout d'abord, des calculs théoriques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémenté sous le logiciel Gaussian 09, ont été effectués pour modéliser le système moléculaire, composant le matériau azoïque étudié. Les résultats des paramètres géométriques (distances interatomiques, angles de valence, angles dièdre), obtenus précédemment par la résolution structurale à partir des données de la diffraction des rayons X, sont compatibles avec les résultats générés par l'optimisation moléculaire en utilisant la B3LYP/6-31G (d, p). Ces calculs sont effectués essentiellement pour déterminer les propriétés photovoltaïques du matériau considéré. Cela en étudiant le transfert de charge entre la structure moléculaire azoïque, de type D- $\pi$ -A, et le tétracène. Ce mécanisme de transfert de charge entre ces deux matériaux est déterminé par la localisation des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), la valeur de gap énergétique ( $E_g$ ) ainsi que la surface de potentiel électrostatique moléculaire (MEP). Les performances photovoltaïques de matériau analysé sont interprétées par la tension de circuit ouvert ( $V_{OC}$ ), le facteur de forme (FF) et l'efficacité de la conversion énergétique (PCE).

**Mots clés :** Photovoltaïque, semi-conducteur, azoïque, DFT, transfert de charge.

## Abstract

The present study concerns the determination of the structural and electronic properties of a new synthesized azo material, with chemical formula  $C_{18}H_{18}Cl_2N_2$  and acronym AZ1.

First, theoretical calculations using the density functional theory (DFT), implemented under the Gaussian 09 software, were performed to model the molecular system, composing the azo material studied. The results of geometric parameters (interatomic distances, valence angles, dihedral angles) obtained previously by the structural resolution from the X-ray diffraction data, are compatible with results generated by molecular optimization using B3LYP/6-31G (d, p).

These calculations are carried out mainly to determine the photovoltaic properties of the material under consideration, this by studying the charge transfer between the azo molecular structure, type D- $\pi$ -A, and tetracene. This mechanism of charge transfer between these two materials is determined by the localization of molecular orbitals (HOMO and LUMO), the energy gap value ( $E_g$ ) and the molecular electrostatic potential surface (MEP). The photovoltaic performances of the analyzed material are interpreted by the open circuit voltage ( $V_{OC}$ ), the form factor (FF) and the energy conversion efficiency (PCE).

**Keywords:** Photovoltaic, semiconductor, azo, DFT, charge transfer.

## المخلص

تتعلق هذه الدراسة بتحديد الخصائص الهيكلية والإلكترونية لمادة أزو جديدة مصنعة، ذات الصيغة الكيميائية  $C_{18}H_{18}Cl_2N_2$  و الاختصار AZ1. أولاً، تم إجراء حسابات نظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، التي تم تنفيذها بموجب برنامج Gaussian 09، لنمذجة النظام الجزيئي، المكون لمادة الأزو المدروسة. تتوافق نتائج المعايير الهندسية (المسافات بين الذرات، زوايا التكافؤ، زوايا الالتواء)، التي تم الحصول عليها سابقاً عن طريق الحل الهيكلي من بيانات حيود الأشعة السينية، مع النتائج الناتجة عن التحسين الجزيئي باستخدام B3LYP/6-31G (d, p). تتم هذه الحسابات بشكل أساسي لتحديد الخصائص الكهروضوئية للمادة قيد النظر. هذا من خلال دراسة نقل الشحنة بين بنية الأزو الجزيئية، من نوع D- $\pi$ -A، والتتراسين. يتم تحديد آلية نقل الشحنة بين هاتين المادتين من خلال توطين المدارات الجزيئية (HOMO و LUMO)، قيمة فجوة الطاقة ( $E_g$ ) وسطح الجهد الكهروستاتيكي الجزيئي (MEP). يتم تفسير الأداء الكهروضوئي للمادة المحللة عن طريق جهد الدائرة المفتوحة ( $V_{OC}$ ) وعامل الشكل (FF) وكفاءة تحويل الطاقة (PCE).

**الكلمات المفتاحية:** كهروضوئية، أشباه الموصلات، الأزو، DFT، نقل الحمل.

# Sommaire

|                                                                                                                                            |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| <b>Introduction générale</b> .....                                                                                                         | 1      |
| <b>Références bibliographiques</b> .....                                                                                                   | 2      |
| <br><i>Partie 1. Matériaux organiques semi-conducteurs et méthode de calcul</i>                                                            |        |
| <b>I.1. Introduction</b> .....                                                                                                             | 4      |
| <b>I.2. Matériaux organiques semi-conducteurs</b> .....                                                                                    | 4      |
| I.2.1. Matériaux à caractère donneur d'électrons .....                                                                                     | 5      |
| I.2.2. Matériaux à caractère accepteur d'électrons.....                                                                                    | 6      |
| I.2.3. Description structurale des semi-conducteurs moléculaires azoïques .....                                                            | 7      |
| <b>I.3. Panorama des semi-conducteurs moléculaires azoïques</b> .....                                                                      | 7      |
| <b>I.4. Méthode de calcul</b> .....                                                                                                        | 9      |
| I.4.1. Théorèmes de base de la DFT.....                                                                                                    | 9      |
| I.4.2. Application de la DFT au système moléculaire.....                                                                                   | 10     |
| <b>Références bibliographiques</b> .....                                                                                                   | 12     |
| <br><i>Partie 2. Résultats et discussion</i>                                                                                               |        |
| <b>II.1. Introduction</b> .....                                                                                                            | 15     |
| <b>II.2. Méthodologie de calcul théorique</b> .....                                                                                        | 15     |
| <b>II.3. Propriétés structurales et électroniques de la molécule azoïque C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub></b> ..... | 16     |
| II.3.1. Description structurale moléculaire.....                                                                                           | 16     |
| II.3.2. Potentiel électrostatique moléculaire.....                                                                                         | 21     |
| II.3.3. Orbitales moléculaires frontières.....                                                                                             | 22     |
| <b>II.4. Propriétés photovoltaïques de la molécule azoïque C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub></b> .....               | 24     |
| II.4.1. Transition électronique.....                                                                                                       | 24     |
| II.4.2. Mécanisme de transfert de charge interfacial.....                                                                                  | 26     |
| II.4.3. Performances photovoltaïques.....                                                                                                  | 27     |
| <b>Références bibliographiques</b> .....                                                                                                   | 30     |
| <br><b>Conclusion générale</b> .....                                                                                                       | <br>34 |

## Liste des figures

|                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I.1.</b> Exemple de petites molécules à caractère donneur d'électrons.....                                                                          | 5  |
| <b>Figure I.2.</b> Exemple de polymères conjugués à caractère donneur d'électrons.....                                                                        | 6  |
| <b>Figure I.3.</b> Exemples de matériaux à caractère accepteur d'électrons.....                                                                               | 6  |
| <b>Figure I.4.</b> Structure chimique de l'azobenzène.....                                                                                                    | 7  |
| <b>Figure II.1.</b> Structure moléculaire AZ1 obtenue par DRX (a) et par modélisation moléculaire (b) en utilisant la DFT/B3LYP/6-31G (d, p).....             | 16 |
| <b>Figure II.2.</b> Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule AZ1 en utilisant la DFT/B3LYP/6-31G (d, p).....                                      | 21 |
| <b>Figure II.3.</b> Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule AZ1 en utilisant la DFT/B3LYP/6-31G (d, p).....                       | 23 |
| <b>Figure II.4.</b> Transitions électroniques principales formant les bandes d'absorption dans le spectre UV Visible de AZ1 .....                             | 25 |
| <b>Figure II.5.</b> Représentation des niveaux énergétiques de la molécule AZ1 (accepteur d'électrons) et de la molécule tétracène (donneur d'électrons)..... | 26 |
| <b>Figure II.6.</b> Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO de l'interface Tétracène / AZ1.....                                                        | 27 |

## Liste des tableaux

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau I.1.</b> Panorama des semi-conducteurs moléculaires azoïques .....                                                                                     | 8  |
| <b>Tableau II.1.</b> Energie totale de la molécule AZ1 déterminée par les fonctionnelles de la DFT .....                                                          | 15 |
| <b>Tableau II.2.</b> Comparaison entre les distances interatomiques de la molécule AZ1 obtenues par la DRX et celles calculées par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p)..... | 17 |
| <b>Tableau II.3.</b> Comparaison entre les angles de valence de la molécule AZ1 obtenus par la DRX et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p) .....           | 18 |
| <b>Tableau II.4.</b> Comparaison entre les angles dièdres de la molécule AZ1 obtenus par la DRX et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p).....               | 19 |
| <b>Tableau II.5.</b> Caractéristiques des transitions électroniques dans le matériau AZ1 en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (d, p) .....        | 24 |
| <b>Tableau II.6.</b> Paramètres photovoltaïques de la structure (AZ1/tétracène) .....                                                                             | 28 |

## Liste des abréviations et symboles

|                        |                                                                    |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| <b>A</b>               | Matériaux accepteur d'électrons                                    |
| <b>AZ1</b>             | (E)-1-[1-(4-tert-Butylphenyl)-2,2-dichloroethenyl]-2-phenyldiazene |
| <b>B3LYP</b>           | Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr                                   |
| <b>D</b>               | Matériaux donneur d'électrons                                      |
| <b>DFT</b>             | Théorie de la fonctionnelle de la densité                          |
| <b>DRX</b>             | Diffraction de rayons X                                            |
| <b>E<sub>ex</sub></b>  | Energie d'excitation électronique                                  |
| <b>E<sub>g</sub></b>   | Bande interdite                                                    |
| <b>F</b>               | Forces d'oscillateur                                               |
| <b>FF</b>              | Facteur de forme                                                   |
| <b>HOMO</b>            | Highest Occupied Molecular Orbital                                 |
| <b>ICT</b>             | Transfert de charge intramoléculaire                               |
| <b>j<sub>sc</sub></b>  | Courant de court-circuit                                           |
| <b>LUMO</b>            | Lowest Unoccupied Molecular Orbital                                |
| <b>MEP</b>             | Potentiel électrostatique moléculaire                              |
| <b>PCE</b>             | Efficacité de conversion énergétique                               |
| <b>P<sub>in</sub></b>  | Puissance lumineuse incidente                                      |
| <b>SCF</b>             | Self consistent field                                              |
| <b>TD-DFT</b>          | Time-dependent density functional theory                           |
| <b>V<sub>oc</sub></b>  | Tension de circuit ouvert                                          |
| <b>λ<sub>abs</sub></b> | Longueur d'onde absorbée                                           |

# **INTRODUCTION**

## **GENERALE**

### Introduction générale

Au cours des dernières années, les matériaux moléculaires azoïques ont marqué une importance accrue dans la recherche scientifique des nouveaux matériaux fonctionnels. Ces matériaux possèdent non seulement un large spectre d'activité pharmacologique pour la conception des nouvelles molécules médicamenteuses, [1-4] mais ils peuvent aussi être actifs dans le domaine optoélectronique pour l'élaboration des matériaux à propriétés optique non linéaire, [5] des matériaux électroluminescents organiques [6] et des matériaux d'activité photovoltaïque. [7-14] cette diversité d'activités et d'applications de ce type de matériau revient essentiellement à leurs structures moléculaires et leurs propriétés physicochimiques.

Généralement, les matériaux azoïques sont des structures moléculaires organiques composées de 3 parties : un groupe électrodonneur D, un groupe électroattracteur A et un lien  $\pi$ -conjugué, entre ces deux groupes, contenant le groupe azo  $-N=N-$ . Il s'agit d'un modèle noté D- $\pi$ -A. [15] les groupes D sont constitués de groupes riches en électrons  $\pi$ , alors que les groupes A en sont plutôt déficitaires. Le transfert de charge intramoléculaire (ICT) a lieu entre les groupes D et A au moyen d'un lien  $\pi$ -conjugué. [16] Ces structures azoïques appartiennent à la classe des matériaux moléculaires semi-conducteurs organiques.

Le travail présenté dans ce mémoire concerne la détermination des propriétés structurales, électroniques et optoélectroniques d'un nouveau matériau azoïque synthétisé, de formule chimique  $C_{18}H_{18}Cl_2N_2$  et d'acronyme AZ1, avec une emphase particulière sur sa structure moléculaire afin de déterminer la relation structure-activité photovoltaïque de ce matériau. Dans ce contexte, Nous nous sommes particulièrement intéressés à étudier le transfert de charge entre une structure moléculaire azoïque, de type D- $\pi$ -A, et le tétracène, de la famille des acènes, qui est considéré comme un matériau donneur de référence.

Ce mémoire est structuré en deux parties.

La première partie présente un aperçu général sur les matériaux semi-conducteurs organiques étudiés par la DFT.

La seconde partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus par la modélisation moléculaire d'un nouveau matériau azoïque d'activité photovoltaïque.

Et nous finirons ce travail de fin d'étude par une conclusion générale et des perspectives.

### Références bibliographiques

- [1] A. Demirçali, T. Topal, Synthesis, theoretical calculations, X-ray, HS and energy framework analysis, molecular docking of amino pyrazole containing azo dye and its inhibition activity of COVID-19 main protease, *Journal of Molecular Structure*. 1288 (2023) 135782.
- [2] R.B. Shakuntala, J. Keshavayya, K.M. Mussuvir pasha, N.D. Satyanarayan, B.N. Nippu, B. Thippeswamy, Synthesis, Spectroscopic, Computational, and Biological Evaluation of Pyrazole mono azo dyes, *Journal of Molecular Structure*. 1309 (2024) 138045.
- [3] T.H. Maruthi Nayaka, I. Pushpavathi, R.S. Vishwanath, B.E. Kumar Swamy, K. Upendranath, G.B. Ashoka, Synthesis, characterization of new electrochemical activated sulfadiazine azo dyes and its theoretical studies with LFPs, antioxidant application, *Materials Science and Engineering: B*. 305 (2024) 117400.
- [4] Z. Ngaini, M. A. Hissam, N. A. Mortadza, A. N. Abd Halim, A. I. Daud, In vitro antimicrobial activities, molecular docking and density functional theory (DFT) evaluation of natural product-based vanillin derivatives featuring halogenated azo dyes, *Natural Product Research*, (2023) 1-11.
- [5] M. F. Asif, R. Bano, R. Farooq, S. Muhammad, T. Mahmood, K. Ayub, S. Tabassum, M. A. Gilani, Shedding light on the second order nonlinear optical responses of commercially available acidic azo dyes for laser applications, *Dyes and Pigments*. 202 (2022) 110284.
- [6] B. K. Jeon, S. H. Jang, S. H. Kim, C. Yoon, J.E. An, D. H. Kim, W. Lee, B. S. Lee, J. Choi, Intermolecular interaction-controlled novel azo dyes for use in the high-performance color conversion layers of microdisplays, *Optical Materials*. 147 (2024) 114676.
- [7] M. Jadhav, A. Mendhe, T. Deshmukh, C. Sarode, S. Yeole, G. Gupta, M. Sudewad, P. Jadhav, A. Suryawanshi, B. Sankapal, K. Tayade, Metal-free azo dyes anchored on CdS nanowires: Subtle solar cell exploration through experimental and DFT studies, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*. 448 (2024) 115303.
- [8] S. Neghabi, R. Ghadari, Enhanced efficiency of the azo dye-sensitized solar cell via the cooperation of graphene oxide and graphene oxide/polypyrrole: Experimental and computational studies, *Electrochimica Acta*. 479 (2024) 143865.

- [9] S. J. Sharma, N. Sekar, Impact of  $\pi$ -spacer on dye-sensitized solar cells and non-linear optical performance: Styryl vs imine vs azo, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry*. 452 (2024) 115543.
- [10] S. J. Sharma, N. Sekar, Exploration of 4-substituted thiophene-based azo dyes for Dye-sensitized solar cells and non-linear optical material: Synthesis and an in-silico approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 26 (2024) 16646-16663.
- [11] B. Seyednoruziyan, M. R. Zamanloo, M. D. Esrafil, A. N. Shamkhali, T. Alizadeh, S. Noruzi, Y-shape structured azo dyes with self-transforming feature to zwitterionic form as sensitizer for DSSC and DFT investigation of their photophysical and charge transfer properties, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 261 (2021) 120062.
- [12] N. Akdogan, M. Alp, A. Atilgan, A. Disli, Y. Erdogdu, A. Yildiz, An AZO dye with nitril anchoring to dye-sensitized solar cell performance: A theoretical and experimental investigation, *Materials Letters*. 351 (2023) 135075.
- [13] D. Biswal, A. Jha, A. Sen, Screening donor and acceptor groups for organic azo-based dyes for dye sensitized solar cells, *Journal of Molecular Structure*. 1228 (2021) 129776.
- [14] P. Prajongtat, S. Suramitr, S. Nokbin, K. Nakajima, K. Mitsuke, S. Hannongbua, Density functional theory study of adsorption geometries and electronic structures of azo-dye-based molecules on anatase TiO<sub>2</sub> surface for dye-sensitized solar cell applications, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 76 (2017) 551-561.
- [15] M. Yaman, C. Renklitepe, G. Kaplan, Y. Sakalli, N. Seferoğlu, E. Şahin, Z. Seferoğlu, D-  $\pi$ -A azo dyes bearing thiazole-diphenylamine units: Synthesis, photophysical and molecular structure properties, and use for dyeing of polyester fabrics, *Dyes and Pigments*. 222 (2024) 111840.
- [16] R. Durand, Synthèse de complexes organométalliques de type Push-Pull et étude de leurs propriétés optiques et électroniques, Thèse de doctorat, Université de Rennes, France, 2018.

# **PARTIE 1**

**Matériaux organiques**

**semi-conducteurs**

**et méthode de calcul**

## I.1. Introduction

L'analyse computationnelle des systèmes moléculaires semi-conducteurs organiques joue un rôle crucial en illustrant l'importance de ces matériaux dans la conversion photovoltaïque au sein des cellules solaires organiques. Cette méthode permet de prédire le comportement structural, électronique et optoélectronique des systèmes étudiés. Pour cela, plusieurs méthodes théoriques ont été développées, la plus utilisée étant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui relie l'énergie totale d'un système moléculaire à la densité électronique afin de décrire l'état fondamental d'un matériau.

## I.2. Matériaux organiques semi-conducteurs

Un semi-conducteur organique est un matériau dont la conductivité électrique se situe entre celle d'un isolant et celle d'un conducteur. [1] Ce caractère semi-conducteur est dû à l'alternance de liaisons simples ( $\sigma$ ) et doubles ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) dans le squelette carboné.

Selon la théorie des bandes, ces matériaux possèdent un gap énergétique, appelé bande interdite du matériau, qui sépare la bande de valence et la bande de conduction. Cette bande interdite varie généralement entre 0,5 et 4 eV. [2] Lorsque cette énergie est fournie aux électrons, ils peuvent franchir cette barrière et passer dans la bande de conduction. Cet apport énergétique peut être réalisé par chauffage, ou par application d'un champ électromagnétique.

Selon la théorie des orbitales moléculaires, Lorsque les orbitales atomiques s'associent, elles forment des orbitales moléculaires liantes  $\pi$  et des orbitales moléculaires antiliante  $\pi^*$ . Les orbitales moléculaires liantes ( $\pi$ ) sont associées à l'orbitale moléculaire de plus haute énergie, appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), tandis que les orbitales moléculaires antiliantes ( $\pi^*$ ) sont associées à l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie, appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'intervalle énergétique entre les orbitales moléculaires liantes  $\pi$  et antiliantes  $\pi^*$  correspond à la bande interdite, notée  $E_g$ . Cette grandeur est très importante pour déterminer la nature du matériau considéré (conducteur, semi-conducteur ou isolant), et elle est calculée par :

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (I.1)$$

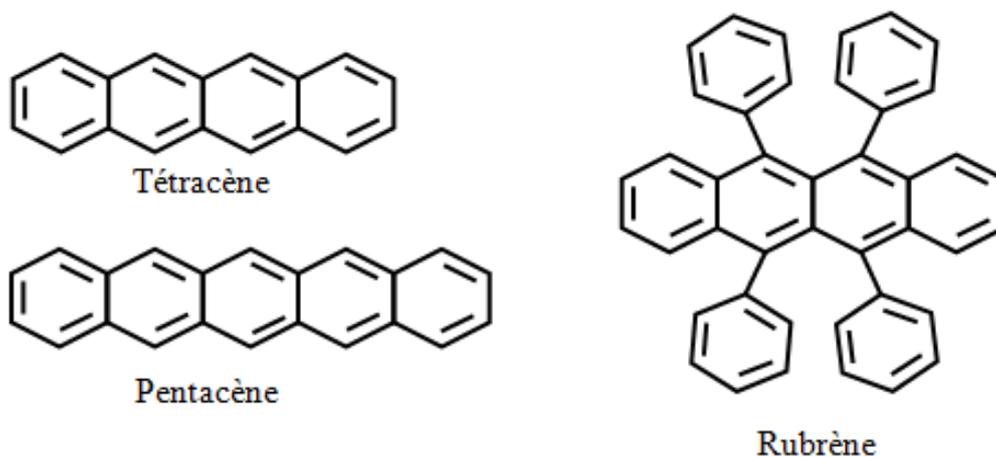
Selon la position relative des niveaux HOMO et LUMO, les matériaux organiques peuvent être classés en deux catégories : donneurs (D) ou accepteurs (A) d'électrons. La présence de ces deux types de matériaux dans la couche active est indispensable au bon fonctionnement d'un dispositif pour une application en photovoltaïque organique.

### I.2.1. Matériaux à caractère donneur d'électrons

Les matériaux donneur d'électrons, également appelé de type p, sont des conducteurs de trous et se caractérisent par la présence d'électrons  $\pi$  dans la bande HOMO qui peuvent être excités pour observer une transition électronique vers la bande LUMO. Ce phénomène est appelé transition  $\pi$ -  $\pi^*$ . Un matériau donneur est riche en électrons et aura tendance à en céder facilement en raison de son faible potentiel d'ionisation.

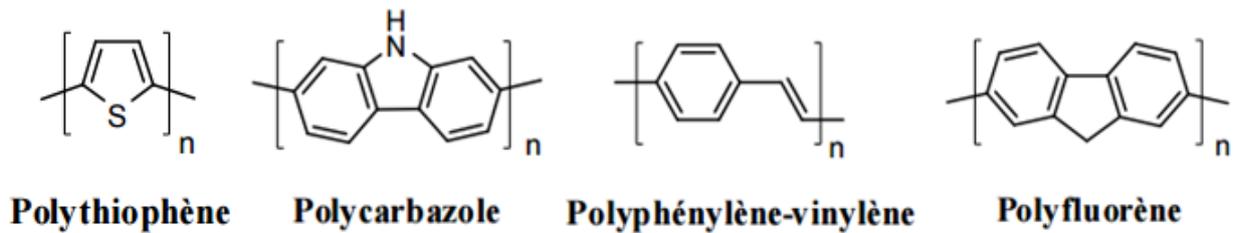
On distingue deux familles de matériaux donneurs : les semi-conducteurs moléculaires [3] et les polymères semi-conducteurs. [4]

- Les semi-conducteurs moléculaires (ou "petites molécules") sont formés par des molécules de faibles masses molaires (généralement inférieure à  $1000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et caractérisés par un enchaînement limité d'unités conjuguées. Généralement, ces matériaux s'organisent plus aisément et mieux que les polymères, ce qui semble favoriser le transport de charges intramoléculaires. Parmi les semi-conducteurs moléculaires, nous distinguons notamment la famille des acènes comme le tétracène, le pentacène et le rubrène [5] représentés dans la figure I.1. [6,7]



**Figure I.1.** Exemple de petites molécules à caractère donneur d'électrons

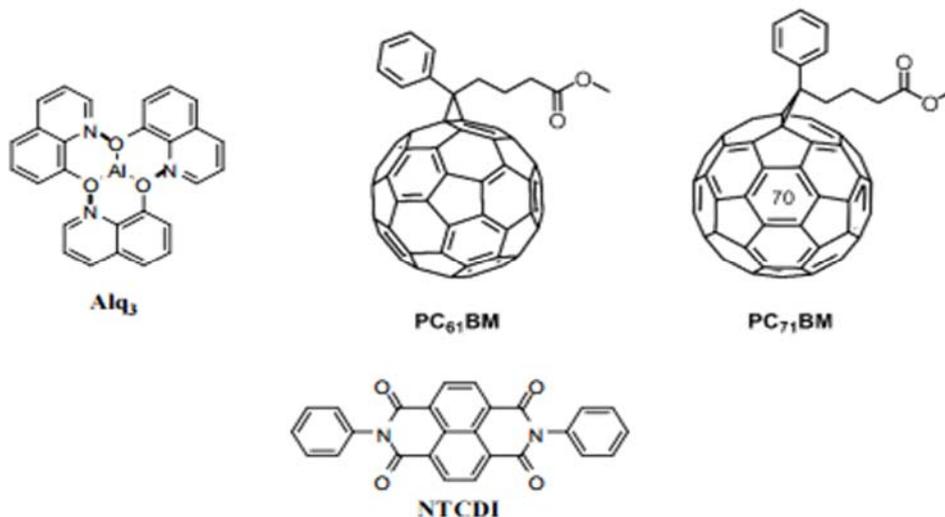
- Les polymères semi-conducteurs possédant une masse moléculaire supérieure à 5000 g.mol<sup>-1</sup> sont formés par un enchaînement covalent d'un grand nombre d'unités répétitives (monomères). Parmi les polymères utilisés dans le domaine du photovoltaïque organique, nous pouvons citer les polymères conjugués à base de thiophènes (PT), carbazoles (PCz), phénylène-vinylènes [8] (PPV) ou fluorènes [9] (PF) représentés dans la figure I.2. [6]



**Figure I.2.** Exemple de polymères conjugués à caractère donneur d'électrons

### I.2.2. Matériaux à caractère accepteur d'électrons

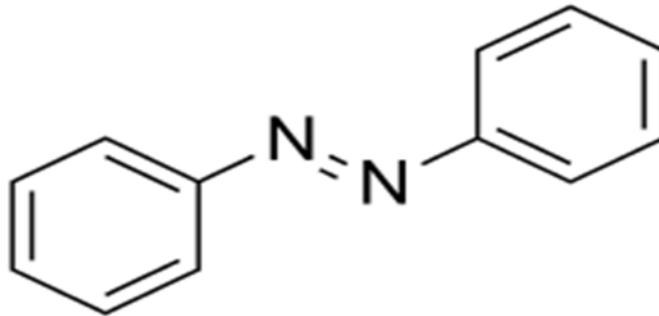
Les matériaux accepteur d'électrons, également appelé de type n, sont des conducteurs d'électrons caractérisés par une orbitale LUMO basse en énergie. Ce type de matériau est pauvre en électrons et, ayant une affinité électronique élevée, pourra en accepter facilement. Parmi les semi-conducteurs à caractère accepteur, nous distinguons, Alq<sub>3</sub>, les dérivés de naphthalène diimide (DP-NTCDI), certains polymères ou encore les dérivés de fullerène [10], dont les deux dérivés de fullerène, le PC<sub>61</sub>BM et le PC<sub>71</sub>BM sont actuellement les accepteurs les plus utilisés en photovoltaïque organique. [6]



**Figure I.3.** Exemples de matériaux à caractère accepteur d'électrons

### I.2.3. Description structurale des semi-conducteurs moléculaires azoïques

Les semi-conducteurs moléculaires azoïques sont des structures moléculaires organiques contenant le groupe fonctionnel chromophore azo, constitué de deux atomes d'azote liés par une double liaison ( $-N=N-$ ) (liaison azoïque), [11] unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). [12] Ces structures reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène.



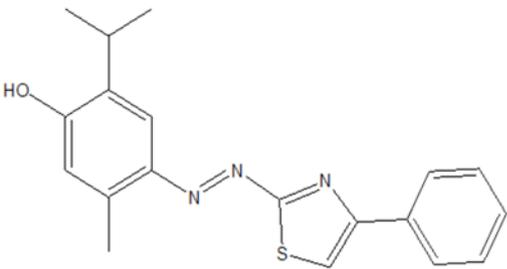
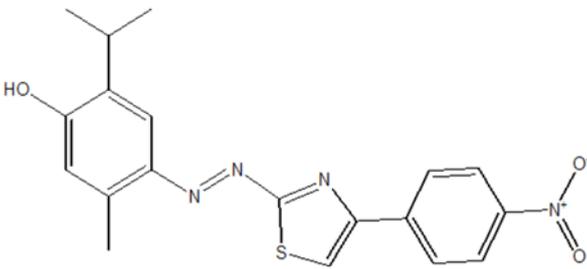
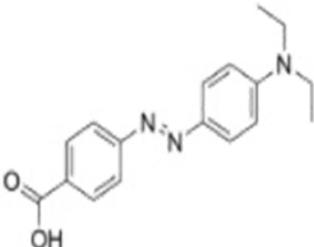
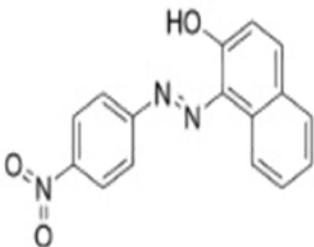
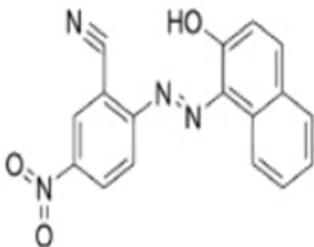
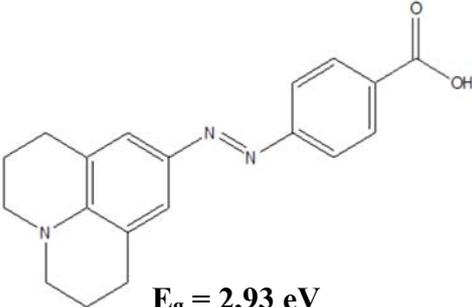
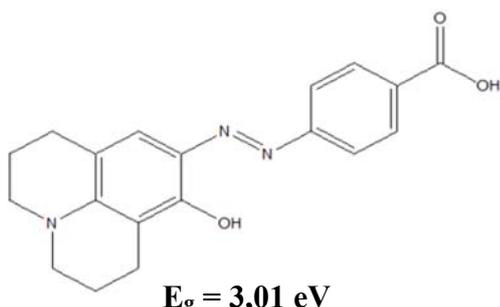
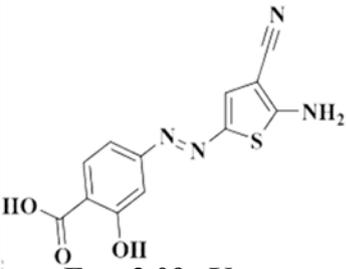
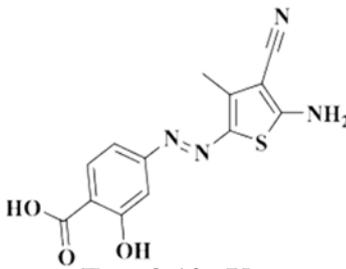
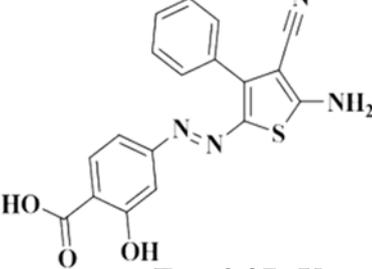
**Figure I.4.** Structure chimique de l'azobenzène

Les matériaux azoïques sont largement utilisés dans les domaines de la pharmacie, des plastiques, de la médecine hypnotique, [13] et également dans les industries cosmétiques, textile et alimentaire à grande échelle, en tant que colorants, additifs alimentaires et agents biomédicaux. [14]

### I.3. Panorama des semi-conducteurs moléculaires azoïques

Le tableau I.1 illustre un panorama des semi-conducteurs moléculaires azoïques étudiés récemment. Ces matériaux montrent qu'un changement ou un ajout d'un substituant à leurs structures moléculaires pourrait provoquer une diminution du gap énergétique.

Tableau I.1. Panorama des semi-conducteurs moléculaires azoïques

| Semi-conducteurs moléculaires azoïques                                                                                        |                                                                                                                                | Réf                                                                                                                            |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
|  <p><math>E_g = 3,004 \text{ eV}</math></p>  |  <p><math>E_g = 3,105 \text{ eV}</math></p>  | [15]                                                                                                                           |      |
|  <p><math>E_g = 3,07 \text{ eV}</math></p>   |  <p><math>E_g = 2,89 \text{ eV}</math></p>    |  <p><math>E_g = 2,78 \text{ eV}</math></p>   | [16] |
|  <p><math>E_g = 2,93 \text{ eV}</math></p> |  <p><math>E_g = 3,01 \text{ eV}</math></p> | [17]                                                                                                                           |      |
|  <p><math>E_g = 3,09 \text{ eV}</math></p> |  <p><math>E_g = 3,10 \text{ eV}</math></p>  |  <p><math>E_g = 2,97 \text{ eV}</math></p> | [18] |

## I.4. Méthode de calcul

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de la mécanique quantique permettant l'étude des propriétés de l'état fondamental d'un système moléculaire à l'état stationnaire.

### I.4.1. Théorèmes de base de la DFT

L'équation fondamentale pour décrire les caractéristiques physicochimiques à l'échelle quantique d'un système à plusieurs noyaux et électrons, ainsi que l'énergie totale du système étudié à l'état stationnaire, est l'équation de Schrödinger [19-20] donnée par :

$$H_M \Psi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_j) = E_M \Psi_M(\vec{r}_i, \vec{R}_j) \quad (I.2)$$

Où  $H_M$  désigne l'Hamiltonien moléculaire,  $E_M$  l'énergie moléculaire totale,  $\Psi_M$  la fonction d'onde moléculaire,  $\vec{r}_i$  et  $\vec{R}_j$  sont les coordonnées spatiales des électrons et des noyaux, respectivement.

L'Hamiltonien moléculaire, pour un système de  $n$  électrons et  $N$  noyaux en interaction électrostatique, est donné par :

$$H_M = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (I.3)$$

Avec :

$$T_N = - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_A} \nabla_A^2, \text{ énergie cinétique des } N \text{ noyaux ;}$$

$$T_e = - \sum_{k=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_K^2, \text{ énergie cinétique des } n \text{ électrons ;}$$

$$V_{Ne} = - \sum_{A=1}^N \sum_{K=1}^n \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{KA}}, \text{ énergie d'attraction électrons-noyaux ;}$$

$$V_{ee} = \sum_{K=1}^n \sum_{L>K}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{KL}}, \text{ énergie de répulsion électron-électron ;}$$

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}}, \text{ énergie de répulsion noyau-noyau.}$$

Où  $\hbar$  correspond à la constante réduite de Planck, A et B les noyaux,  $M_A$  est la masse du noyau A,  $m_e$  et  $e$  désignent respectivement la masse et la charge de l'électron,  $r_{KA}$  est la distance entre le K<sup>ième</sup> électron et le A<sup>ième</sup> noyau,  $r_{KL}$  est la distance entre le K<sup>ième</sup> électron et le

$L^{\text{ième}}$  électron,  $R_{AB}$  est la distance entre le noyau A et le noyau B,  $Z_A$  et  $Z_B$  sont les charges nucléaires du noyau A et B respectivement, et  $\nabla_K^2$  représente le laplacien du  $K^{\text{ème}}$  électron.

Une des approximations les plus importantes appliquées à l'équation de Schrödinger est l'approximation de Born Oppenheimer. [21] cette approximation considère que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, [22] ce qui permet de considérer les électrons comme se déplaçant dans un champ des noyaux immobiles, rendant ainsi négligeable l'énergie cinétique des noyaux. De cette manière, et selon le système d'unités atomiques ( $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ,  $e = 1$ ,  $4\pi\epsilon_0 = 1$ ), l'expression de l'Hamiltonien s'écrit sous la forme :

$$H_M = T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (I.4)$$

$$H_M = - \sum_{k=1}^n \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{K=1}^n \frac{Z_A}{r_{KA}} + \sum_{K=1}^n \sum_{L>K}^n \frac{1}{r_{KL}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

Pour simplifier les notations, l'expression de l'Hamiltonien devient :

$$H_M = T_e + V_{ee} + V_{ext} \quad (I.5)$$

Sachant que le terme  $V_{ext}$  représente le potentiel externe exercé sur les électrons du système moléculaire.

#### I.4.2. Application de la DFT au système moléculaire

Pour minimiser l'énergie totale du système étudié, il faut résoudre les équations de Kohn et Sham d'un système chimique de manière itérative selon un algorithme précis. Cette procédure de calcul s'appelle la méthode du champ auto cohérent (self consistent field SCF). [23]

La densité électronique de l'état fondamental d'un système chimique est développée sur des spin orbitales naturelles occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (I.6)$$

$N$  désigne le nombre d'électrons du système, ces orbitales sont les solutions du système effectif décrit par l'équation de Schrödinger :

$$\left[ T_{eff}[\rho(\vec{r})] + v_{eff}[\rho(\vec{r})] \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (I.7)$$

Où  $\epsilon_i$  désigne la valeur propre de l'énergie associée à l'état  $i$ , et  $v_{eff}[\rho(\vec{r})]$  représente le potentiel effectif, il est exprimé par :

$$v_{eff}[\rho(\vec{r})] = v_{ext}[\rho(\vec{r})] + v_H[\rho(\vec{r})] + v_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I.8)$$

Avec,  $v_H[\rho(\vec{r})]$  et  $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$  sont respectivement le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange corrélation, ils sont exprimés par les relations suivantes :

$$v_H[\rho(\vec{r})] = \int_{\vec{r}'} \frac{\rho(\vec{r}')}{r - r'} d\vec{r}' \quad (I.9)$$

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I.10)$$

Les équations I.7 et I.8 sont utilisées de façon répétitive à partir d'une densité électronique d'essai. Par la résolution de ces équations, cette méthode répétitive permet de donner une nouvelle densité et ainsi de suite.

## Références bibliographiques

- [1] M. Mainville, Conception de matériaux pi-conjugués pour des applications en dispositifs optoélectroniques organiques, Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, Canada, 2022.
- [2] N. T. Kalyani, H. Swart, S. J. Dhoble, Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs), Woodhead Publishing, 2017, 39-64.
- [3] Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics, Chemical Society Reviews. 41 (2012) 4245-4272.
- [4] Y. J. Cheng, S. H. Yang, C. S. Hsu, Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications, Chemical Reviews. 109 (2009) 5868-5923.
- [5] T. Hasegawa, J. Takeya, Organic field-effect transistors using single crystals, Science and Technology of Advanced Materials, 10 (2009) 024314.
- [6] P-O. SCHWARTZ, Oligomères donneur/accepteur nanostructurés et à séparation de charges optimisée pour la conversion photovoltaïque, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2013.
- [7] P. Josse, Matériaux dérivés de colorants pour le photovoltaïque organique, Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2018.
- [8] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, Nature. 347 (1990) 539-541.
- [9] O. Inganas, M. Svensson, F. Zhang, A. Gadisa, N. K. Persson, X. Wang, M. R. Andersson, Low bandgap alternating polyfluorene copolymers in plastic photodiodes and solar cells, Applied Physics A: Materials Science & Processing. 79 (2004) 31-35.
- [10] P. Hudhomme, J. Cousseau, Fullerene principles and applications, Fullerene derivatives for organic photovoltaics, RSC publishing, 2011, 416-461.
- [11] N. Delorme, Elaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable, Thèse de doctorat, Université du Maine, 2004.

- [12] K. McLaren, *The Colour Science of Dyes and Pigments*, Bristol Adam Hilger Ltd, 1983, 186.
- [13] IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk to human, International Agency for research on cancer, 97, Lyon, France, 1993, 525.
- [14] H. Zollinger, *Color chemistry : Syntheses, properties and applications of organic Dyes and Pigments*, Illustrée, Switzerland, 2003, 637.
- [15] M. Jadhav, A. Mendhe, T. Deshmukh, C. Sarode, S. Yeole, G. Gupta, M. Sudewad, P. Jadhav, A. Suryawanshi, B. Sankapal, K. Tayade, Metal-free azo dyes anchored on CdS nanowires: Subtle solar cell exploration through experimental and DFT studies, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 448 (2024) 115303.
- [16] S. Neghabi, R. Ghadari, Enhanced efficiency of the azo dye-sensitized solar cell via the cooperation of graphene oxide and graphene oxide/polypyrrole: Experimental and computational studies, *Electrochimica Acta*. 479 (2024) 143865.
- [17] S.J. Sharma, N. Sekar, Impact of  $\pi$ -spacer on dye-sensitized solar cells and non-linear optical performance: Styryl vs imine vs azo, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 452 (2024) 115543.
- [18] S.J. Sharma, N. Sekar, Exploration of 4-substituted thiophene-based azo dyes for dye-sensitized solar cells and non-linear optical materials: synthesis and an in silico approach, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 26 (2024) 16646-16663.
- [19] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Physical Review*. 28 (1926) 1049.
- [20] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen Der Physik*. 384 (1926) 361–376.
- [21] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der Physik*. 389 (1927) 457-484.

[22] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, A Clarendon Press Publication, 1988, 420.

[23] D. A. Liberman, Self-consistent field model for condensed matter, Physical Review B. 20 (1979) 4981.

# **PARTIE 2**

## **Résultats et discussion**

## II.1. Introduction

La synthèse de nouveau matériaux organiques pour les cellules photovoltaïques, dont la couche active est à base de semi-conducteurs organiques, constitue une véritable innovation en permettant de réduire les coûts de fabrication, qui sont en général assez élevés dans le domaine du photovoltaïque. Dans ce chapitre, nous allons discuter quelques propriétés moléculaires caractérisant un nouveau matériau azoïque synthétisé, de formule chimique  $C_{18}H_{18}Cl_2N_2$  et d'acronyme AZ1, avec une emphase particulière sur sa structure moléculaire électronique afin de déterminer la relation structure-activité photovoltaïque de ce matériau.

## II.2. Méthodologie de calcul théorique

La modélisation moléculaire de la structure AZ1 a été réalisée sous le logiciel Gaussian 09, [1] en optimisant la structure moléculaire obtenue à partir des données de la diffraction de rayons X. [2] Cela a été effectuée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la base 6-31G (d, p).

Six fonctionnelles d'échange corrélation ont été utilisées afin de déterminer la structure moléculaire optimale du système étudié. Le tableau II.1 représente les résultats de l'énergie totale, de la molécule AZ1, déterminés en utilisant les fonctionnelles suivantes : B3LYP, CAM-B3LYP, PBEPBE, MPW1PW91, WB97XD et B3PW91.

**Tableau II.1.** Energie totale de la molécule AZ1 déterminée par les fonctionnelles de la DFT

| AZ1                          | B3LYP    | CAM-B3LYP | PBEPBE   | MPW1PW91 | WB97XD   | B3PW91   |
|------------------------------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|
| <b>Energie totale ( ua )</b> | -1726,62 | -1726,15  | -1725,19 | -1726,45 | -1726,32 | -1726,21 |

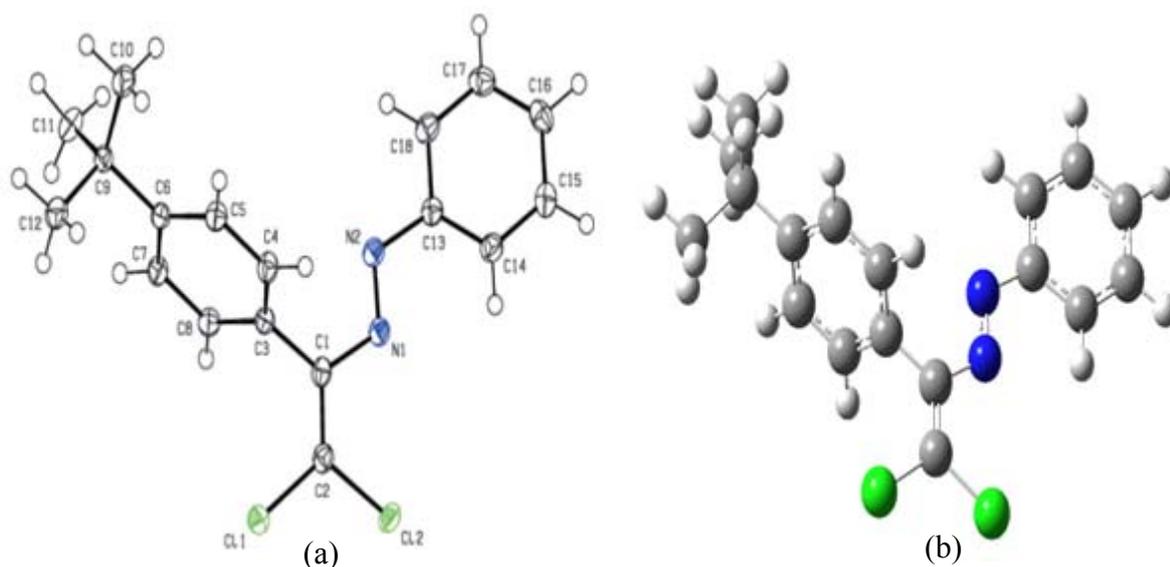
Selon les principes fondamentaux de la thermodynamique et de la mécanique quantique, la structure moléculaire présentant l'énergie totale minimale est considérée comme la plus stable. Après avoir comparé les résultats du tableau II.1, la fonctionnelle hybride B3LYP est considérée comme étant la fonctionnelle la plus appropriée pour déterminer les propriétés moléculaires de la structure AZ1. Cette fonctionnelle est largement utilisée dans les calculs théoriques des matériaux azoïques d'intérêt photovoltaïque étudiés précédemment. [3-8]

Tous les calculs de ces propriétés moléculaires ont été effectués à l'aide de l'interface graphique Gauss View. [9]

### II.3. Propriétés structurales et électroniques de la molécule azoïque $C_{18}H_{18}Cl_2N_2$

#### II.3.1. Description structurale moléculaire

La structure moléculaire, déterminée par la diffraction de rayons X, du cristal moléculaire organique AZ1 a été numérotée et insérée à côté de celle optimisée par le calcul théorique effectué à l'aide de la DFT, dans la figure II.1.



**Figure II.1.** Structure moléculaire AZ1 obtenue par DRX (a) et par modélisation moléculaire (b) en utilisant la DFT/B3LYP/6-31G (d, p)

La structure moléculaire du matériau AZ1 est construite par deux cycles organiques, un cycle de benzène et un cycle de tert-butylbenzène, liés par un groupement central de dichloro-éthényldiazène. Dans cette partie, on va discuter certaines valeurs des paramètres géométriques caractérisant cette structure moléculaire déterminée par la modélisation moléculaire en comparant ces valeurs avec celles obtenues par la diffraction de rayons X. Les détails sur les valeurs des distances interatomiques, des angles de valence et des angles dièdres sont indiqués dans les tableaux II.2, II.3 et II.4, respectivement.

**Tableau II.2.** Comparaison entre les distances interatomiques de la molécule AZ1 obtenues par la DRX et celles calculées par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p)

| <b>Distances interatomiques (Å)</b> | <b>DRX</b> | <b>DFT/B3LYP</b> |
|-------------------------------------|------------|------------------|
| C1—C2                               | 1,344      | 1,358            |
| C1—N1                               | 1,4205     | 1,4080           |
| C1—C3                               | 1,4886     | 1,4921           |
| C2—C11                              | 1,7146     | 1,7348           |
| C2—C12                              | 1,7240     | 1,7354           |
| C3—C8                               | 1,388      | 1,400            |
| C3—C4                               | 1,396      | 1,397            |
| C4—C5                               | 1,391      | 1,395            |
| C5—C6                               | 1,395      | 1,402            |
| C6—C7                               | 1,396      | 1,405            |
| C6—C9                               | 1,5381     | 1,539            |
| C7—C8                               | 1,393      | 1,391            |
| C9—C11                              | 1,532      | 1,547            |
| C9—C10                              | 1,532      | 1,540            |
| C9—C12                              | 1,536      | 1,547            |
| C13—C18                             | 1,394      | 1,402            |
| C13—C14                             | 1,398      | 1,407            |
| C13—N2                              | 1,4269     | 1,4157           |
| C14—C15                             | 1,383      | 1,389            |
| C15—C16                             | 1,390      | 1,401            |
| C16—C17                             | 1,391      | 1,396            |
| C17—C18                             | 1,388      | 1,393            |
| N1—N2                               | 1,2628     | 1,2650           |

**Tableau II.3.** Comparaison entre les angles de valence de la molécule AZ1 obtenus par la DRX et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p)

| Angles de valence (°) | DRX    | DFT/B3LYP |
|-----------------------|--------|-----------|
| C2—C1—N1              | 115,21 | 115,74    |
| C2—C1—C3              | 123,29 | 122,17    |
| N1—C1—C3              | 121,45 | 122,09    |
| C1—C2—C11             | 122,94 | 122,48    |
| C1—C2—C12             | 123,42 | 123,65    |
| C11—C2—C12            | 113,64 | 113,87    |
| C8—C3—C4              | 118,41 | 118,43    |
| C8—C3—C1              | 122,15 | 120,86    |
| C4—C3—C1              | 119,42 | 120,69    |
| C5—C4—C3              | 120,69 | 120,70    |
| C4—C5—C6              | 121,41 | 121,52    |
| C5—C6—C7              | 117,28 | 117,11    |
| C5—C6—C9              | 121,94 | 122,96    |
| C7—C6—C9              | 120,78 | 119,93    |
| C8—C7—C6              | 121,63 | 121,71    |
| C3—C8—C7              | 120,55 | 120,53    |
| C11—C9—C10            | 107,75 | 108,18    |
| C11—C9—C12            | 109,54 | 109,33    |
| C10—C9—C12            | 108,60 | 108,14    |
| C11—C9—C6             | 110,65 | 109,42    |
| C10—C9—C6             | 111,93 | 112,35    |
| C12—C9—C6             | 108,33 | 109,37    |
| C18—C13—C14           | 120,28 | 119,96    |
| C18—C13—N2            | 115,83 | 115,07    |
| C14—C13—N2            | 123,75 | 124,97    |
| C15—C14—C13           | 119,32 | 119,51    |
| C14—C15—C16           | 120,54 | 120,44    |
| C15—C16—C17           | 120,12 | 120,10    |
| C18—C17—C16           | 119,81 | 119,81    |

**Tableau II.3.** (Suite)

| Angles de valence (°) | DRX    | DFT/B3LYP |
|-----------------------|--------|-----------|
| C17—C18—C13           | 119,91 | 120,18    |
| N2—N1—C1              | 113,43 | 114,11    |
| N1—N2—C13             | 113,31 | 114,44    |

**Tableau II.4.** Comparaison entre les angles dièdres de la molécule AZ1 obtenus par la DRX et ceux calculés par la DFT/B3LYP/6-31G (d, p)

| Angles dièdres (°) | DRX     | DFT/B3LYP |
|--------------------|---------|-----------|
| N1—C1—C2—C11       | -179,36 | -178,02   |
| C3—C1—C2—C11       | 3,2     | 1,8       |
| N1—C1—C2—C12       | -0,05   | -1,59     |
| C3—C1—C2—C12       | -177,52 | -178,61   |
| C2—C1—C3—C8        | -67,0   | -75,13    |
| N1—C1—C3—C8        | 115,67  | 105,08    |
| C2—C1—C3—C4        | 114,42  | 106,51    |
| N1—C1—C3—C4        | -62,90  | -73,28    |
| C8—C3—C4—C5        | -1,2    | -0,73     |
| C1—C3—C4—C5        | 177,40  | 179,13    |
| C3—C4—C5—C6        | -0,2    | -0,5      |
| C4—C5—C6—C7        | 1,7     | 0,005     |
| C4—C5—C6—C9        | -179,38 | -179,99   |
| C5—C6—C7—C8        | -1,8    | -0,23     |
| C9—C6—C7—C8        | 179,25  | 179,75    |
| C4—C3—C8—C7        | 1,1     | 0,50      |
| C1—C3—C8—C7        | -177,48 | -178,89   |
| C6—C7—C8—C3        | 0,4     | 0,018     |
| C5—C6—C9—C11       | 143,50  | 120,24    |
| C7—C6—C9—C11       | -37,58  | -59,78    |
| C5—C6—C9—C10       | 23,30   | 0,067     |
| C7—C6—C9—C10       | -157,77 | -179,95   |

Tableau II.4. (Suite)

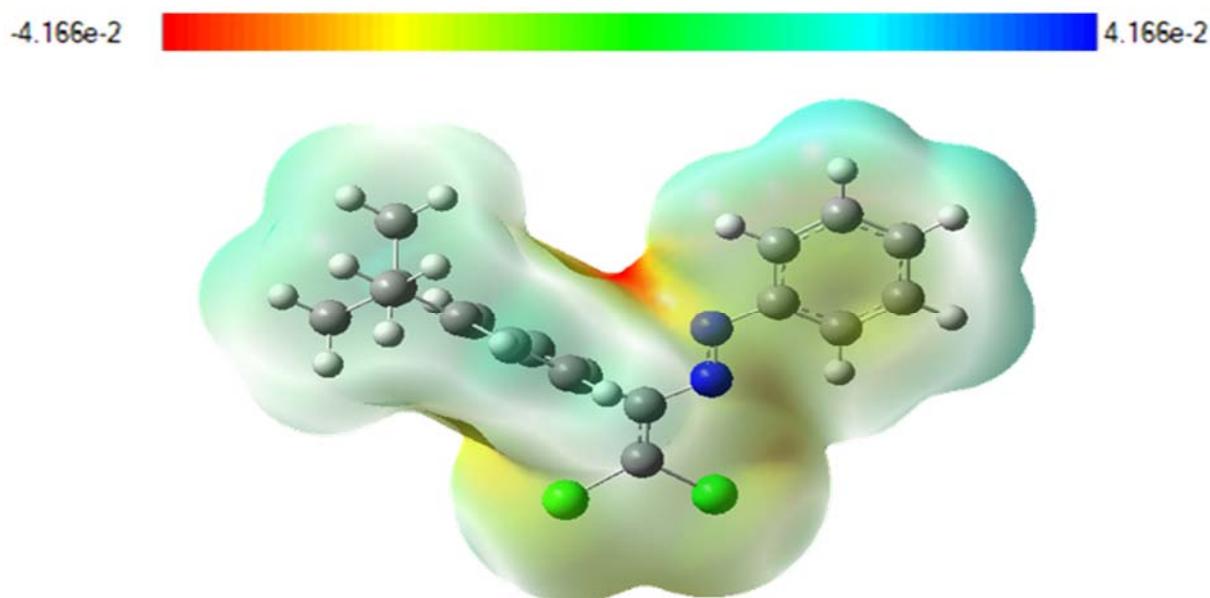
| Angles dièdres (°) | DRX     | DFT/B3LYP |
|--------------------|---------|-----------|
| C5—C6—C9—C12       | -96,41  | -120,02   |
| C7—C6—C9—C12       | 82,52   | 59,96     |
| C18—C13—C14—C15    | 1,1     | 0,06      |
| N2—C13—C14—C15     | -174,40 | -179,95   |
| C13—C14—C15—C16    | -0,8    | -0,035    |
| C14—C15—C16—C17    | -0,6    | -0,052    |
| C15—C16—C17—C18    | 1,6     | 0,027     |
| C16—C17—C18—C13    | -1,3    | -0,122    |
| C14—C13—C18—C17    | -0,1    | -0,139    |
| N2—C13—C18—C17     | 175,75  | 179,96    |
| C2—C1—N1—N2        | 169,00  | 178,45    |
| C3—C1—N1—N2        | -13,47  | -1,751    |
| C1—N1—N2—C13       | 177,31  | 179,61    |
| C18—C13—N2—N1      | 168,30  | 178,60    |
| C14—C13—N2—N1      | -16,0   | -1,514    |

Les paramètres géométriques (distances interatomiques, angles de valence et angles dièdres) des cycles aromatiques associés à la structure moléculaire AZ1 sont en bon accord avec ceux déterminés par la résolution structurale à l'aide des données de la DRX. [2] Les angles de valence résultent entre chaque trois atomes de carbone, dans les deux cycles aromatiques, sont de l'ordre de 120°. De plus, Les deux cycles aromatiques possèdent une structure plane, leur planéité est confirmée par les angles dièdres créés entre chaque quatre atomes de carbone, à titre d'exemple, l'angle dièdre C13-C14-C15-C16 du cycle benzénique et l'angle C3-C4-C5-C6 du cycle tert-butylbenzène. Les autres angles dièdres de cycles aromatiques numérotés sont illustrés dans le tableau II.4 Concernant les distances interatomiques, la valeur moyenne de la longueur de liaison créée entre chaque deux atomes carboniques est de l'ordre de 1,39 Å. Cette valeur est intermédiaire entre la valeur d'une liaison simple (1,54 Å) et celle d'une liaison double (1,33 Å), cela veut dire qu'il y a une délocalisation électronique au niveau de ces deux cycles aromatiques (systèmes conjugués). [10] En outre, le tert-butylbenzène est caractérisé par la liaison chimique C-C, de l'ordre de 1,53 Å, liée le cycle benzénique au groupe tert-butyle (-C(CH<sub>3</sub>)). Cette distance interatomique est de l'ordre de celle qui a été rapportée dans la littérature. [11]

Et concernant le groupement central de dichloro-éthényldiazène, la planéité de ce groupement est validée par les angles dièdres suivantes :  $N1-C1-C2-C11$ ,  $C3-C1-C2-C11$ ,  $N1-C1-C2-C12$ ,  $C3-C1-C2-C12$ ,  $C2-C1-N1-N2$ ,  $C3-C1-N1-N2$  et  $C1-N1-N2-C13$ . Cette planéité a été bien discutée dans l'étude expérimentale effectuée précédemment, qui s'est montrée que le fragment  $C1/C2/N1/N2/C3/C13/C11/C12$  est plane. [2] Ce fragment est caractérisé par une alternance des liaisons simples et doubles suivantes :  $N=N$  de l'ordre de 1,26 Å,  $N-C$  de l'ordre de 1,42 Å,  $C-C$  de l'ordre de 1,49 Å,  $C=C$  de l'ordre de 1,34 Å et  $Cl-C$  de l'ordre de 1,72 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec celles déterminés expérimentalement par la DRX et même dans celles qui ont été rapportées dans littérature. [2, 12-14]

### II.3.2. Potentiel électrostatique moléculaire

La surface du potentiel électrostatique moléculaire, représentée par un diagramme tridimensionnel formé selon la taille et la forme de la molécule, permet de désigner les sites réactifs favorables pour une attaque électrophile ou nucléophile au niveau de la structure moléculaire. [10] La figure II.2 représente le graphique du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de la molécule AZ1.



**Figure II.2.** Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule AZ1 en utilisant la DFT/B3LYP/6-31G (d, p)

Les valeurs du potentiel électrostatique de la structure moléculaire AZ1 ont été représentées par des couleurs situées entre deux limites extrêmes, ou la région rouge indique un potentiel négatif élevé, tandis que la région bleue indique un potentiel positif.

La limite inférieure est  $-4,166 \cdot 10^{-2}$  et la limite supérieure est  $4,166 \cdot 10^{-2}$ . L'analyse de la carte du potentiel électrostatique de la molécule AZ1 montre que :

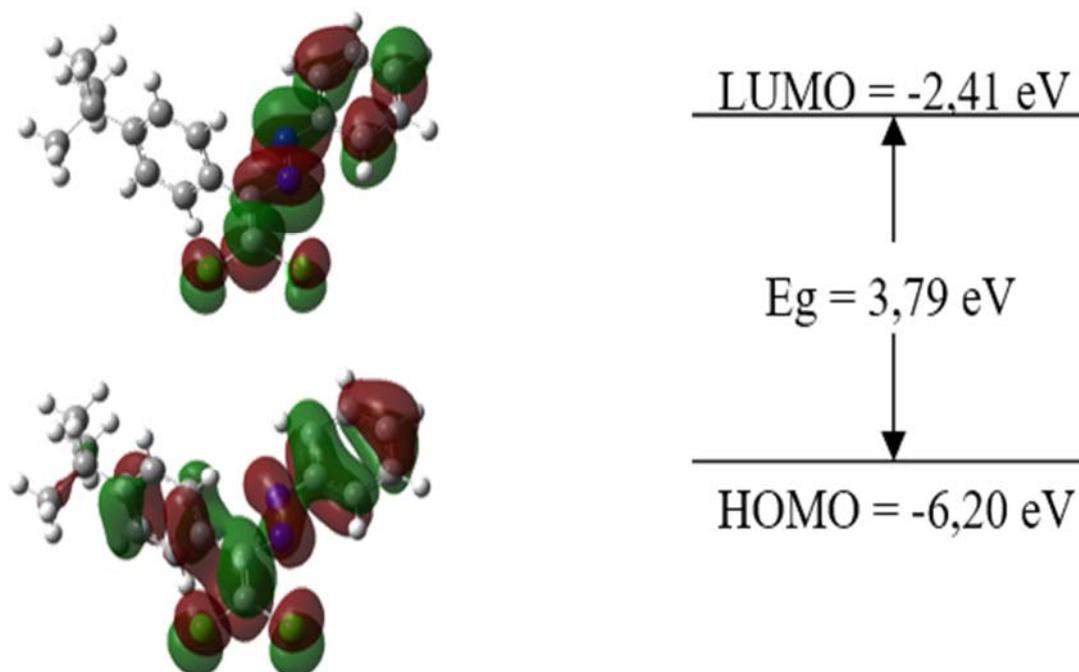
- Les régions moléculaires polarisées négativement sont schématisées en rouge et en jaune, ces deux couleurs ont été localisées dans l'espace entourant le groupement azoïque et les atomes de chlores, respectivement. Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Donc ces parties sont des sites électrophiles.
- Les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu, ces régions sont localisées sur les atomes d'hydrogène liées au cycle benzénique et au cycle tert-butylbenzène. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire. Donc elles sont des sites nucléophiles.
- Les zones proches de la neutralité sont apparues en vert au sein de la structure moléculaire étudiée.

Ces résultats montrent que la molécule AZ1 peut interagir par des interactions intermoléculaires au niveau du groupement azoïque et du groupement dichlorocarbène (accepteur d'électrons) et aux atomes d'hydrogène des deux cycles benzéniques ainsi qu'au groupe tert-butyle du cycle benzénique (donneurs d'électrons).

### II.3.3. Orbitales moléculaires frontières

Les orbitales moléculaires frontières, caractérisant un système moléculaire organique, donne des résultats fructueux pour déterminer la nature et le type du matériau. Ces orbitales sont : l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale la plus basse vacante (LUMO). L'écart entre ces deux orbitales moléculaires s'appelle le gap énergétique. [10]

La structure moléculaire AZ1 possède 87 orbitales moléculaires occupées, l'énergie du niveau HOMO est de  $-6,20$  eV et l'énergie du niveau LUMO est de  $-2,41$  eV. L'écart énergétique entre ces deux orbitales moléculaires est de  $3,79$  eV. Ces orbitales moléculaires sont illustrées dans la figure II.3.



**Figure II.3.** Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule AZ1 en utilisant la DFT/B3LYP/6-31G (d, p)

L'orbitale moléculaire HOMO est absolument localisée sur les cycles benzéniques ainsi que le fragment central dichloro-éthényldiazène, tandis que l'orbitale moléculaire LUMO est nettement localisée sur le fragment central dichloro-éthényldiazène, et le cycle benzène. Ce qui confirme que la molécule AZ1 est de type D- $\pi$ -A, où le tert-butylbenzène est le groupement donneur d'électrons et le benzène est le groupement accepteur d'électrons, et donc elle appartient à la classe des matériaux moléculaires semi-conducteurs organiques. [15-16] De plus, le caractère semi-conducteur de la structure AZ1 a été estimé par la valeur du gap énergétique qui est de l'ordre de 3,79 eV.

Ces résultats obtenus par l'analyse structurale et électronique d'un nouveau matériau azoïque, AZ1, nous ont poussé à déterminer leurs propriétés optoélectroniques et photovoltaïques.

## II.4. Propriétés photovoltaïques de la molécule azoïque $C_{18}H_{18}Cl_2N_2$

### II.4.1. Transition électronique

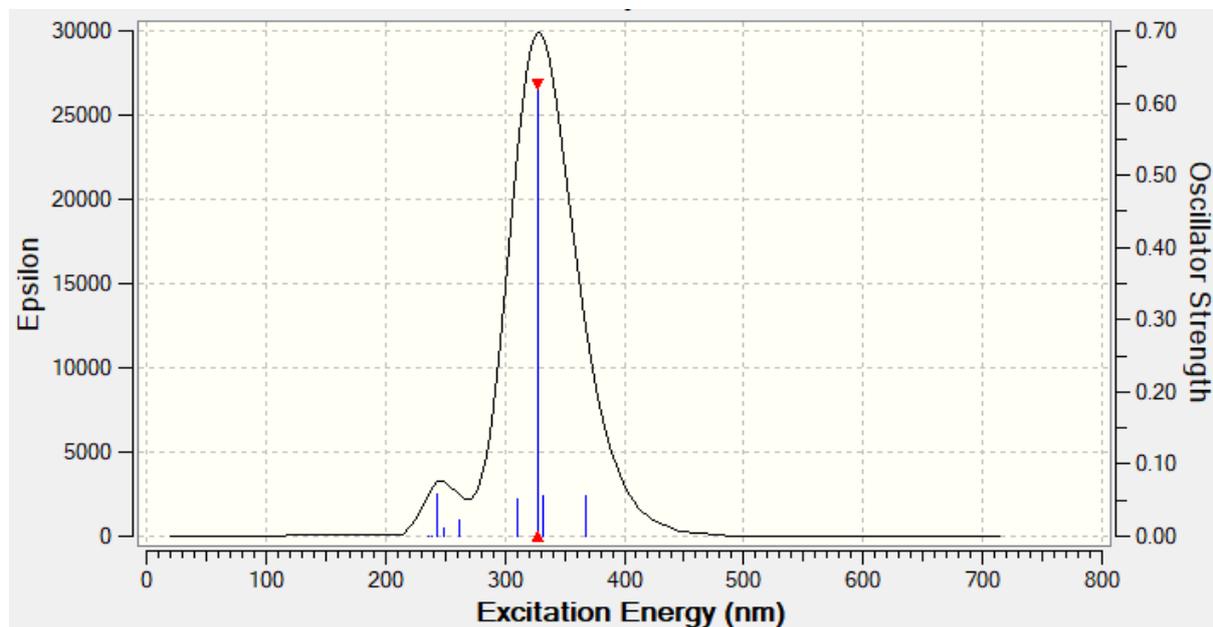
L'interaction d'un rayonnement électromagnétique UV-Visible avec la matière induit des transitions électroniques entre leurs orbitales moléculaires liantes et anti-liantes. Les dix transitions électroniques les plus probables dans le matériau AZ1 sont regroupées dans le tableau II.5 en fonction de l'énergie d'excitation électronique, la longueur d'onde absorbée, la forces d'oscillateur et le pourcentage de contribution de chaque passage électronique effectué entre les orbitales moléculaires liantes et anti-liantes.

Ces transitions électroniques ont été déterminées par la méthode TD-DFT, sous le logiciel Gaussian 09, en utilisant la même procédure du calcul effectuée durant l'optimisation moléculaire.

**Tableau II.5.** Caractéristiques des transitions électroniques dans le matériau AZ1 en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (d, p)

| Transitions électroniques | $\lambda_{\text{abs}}$ (nm) | $E_{\text{ex}}$ (eV) | F      | Contribution% | Caractère/OM  |
|---------------------------|-----------------------------|----------------------|--------|---------------|---------------|
| S0→S1                     | 496,94                      | 2,4950               | 0,0002 | 92            | HOMO-1→LUMO   |
| S0→S2                     | 367,38                      | 3,3748               | 0,0554 | 57            | HOMO-2→LUMO   |
|                           |                             |                      |        | 38            | HOMO→LUMO     |
| S0→S3                     | 332,54                      | 3,7284               | 0,0554 | 89            | HOMO-3→LUMO   |
| S0→S4                     | 328,11                      | 3,7788               | 0,6249 | 37            | HOMO-2→LUMO   |
|                           |                             |                      |        | 47            | HOMO→LUMO     |
| S0→S5                     | 311,04                      | 3,9861               | 0,0521 | 93            | HOMO-4→LUMO   |
| S0→S6                     | 262,49                      | 4,7233               | 0,0223 | 82            | HOMO-5→LUMO   |
| S0→S7                     | 248,42                      | 4,9910               | 0,0112 | 81            | HOMO-1→LUMO+1 |
| S0→S8                     | 243,75                      | 5,0865               | 0,0585 | 79            | HOMO→LUMO+1   |
| S0→S9                     | 238,41                      | 5,2004               | 0,0009 | 83            | HOMO-1→LUMO+2 |
| S0→S10                    | 236,39                      | 5,2449               | 0,0005 | 90            | HOMO-6→LUMO   |

Ces transitions électroniques sont responsables de l'apparition des bandes d'absorption dans les spectres UV-visible. [10] La figure II.4 représente les transitions électroniques essentielles formant les bandes d'absorption dans le spectre UV-Visible du matériau AZ1.



**Figure II.4.** Transitions électroniques principales formant les bandes d'absorption dans le spectre UV Visible de AZ1

La bande d'absorption la plus intense centrée à  $\lambda=328,11$  nm a été générée par les quatre transitions électroniques suivantes :  $S_0 \rightarrow S_2$ ,  $S_0 \rightarrow S_3$ ,  $S_0 \rightarrow S_4$ ,  $S_0 \rightarrow S_5$ . Les énergies d'excitations correspondantes sont : 3,3748 eV, 3,7284 eV, 3,7788 eV et 3,9861 eV respectivement. Les contributions majoritaires accordées à ces transitions électroniques ont résulté essentiellement du passage électronique entre les orbitales moléculaires suivantes : HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO (57%), HOMO-3  $\rightarrow$  LUMO (89%), HOMO  $\rightarrow$  LUMO (47%) et HOMO-4  $\rightarrow$  LUMO (93%).

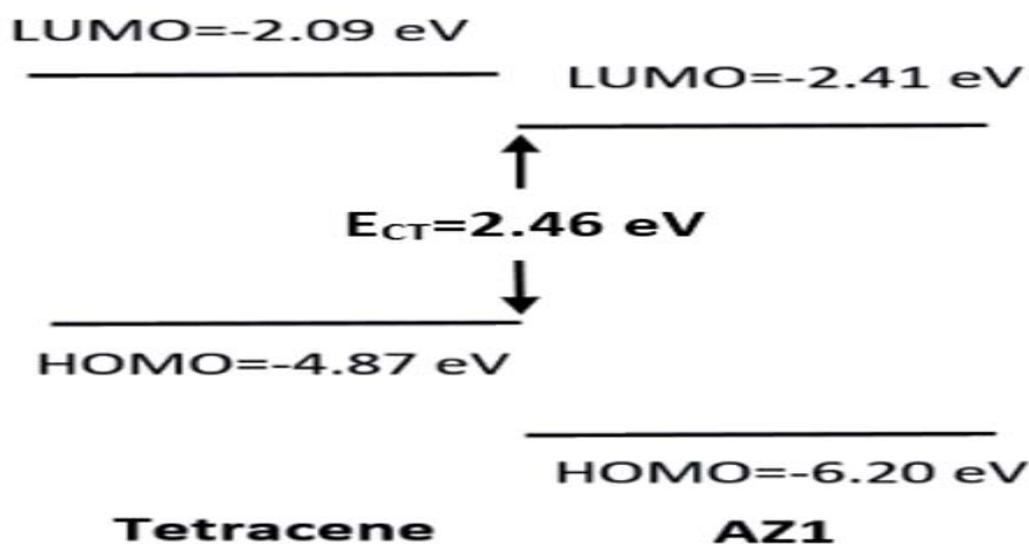
La seconde bande d'absorption située à  $\lambda=243,75$  nm a été créée par les cinq transitions électroniques suivantes :  $S_0 \rightarrow S_6$ ,  $S_0 \rightarrow S_7$ ,  $S_0 \rightarrow S_8$ ,  $S_0 \rightarrow S_9$  et  $S_0 \rightarrow S_{10}$ . Le transfert électronique prépondérant dans ces transitions électroniques a été attribué par les énergies d'excitation et les contributions majoritaires suivantes : 4,7233 eV entre HOMO-5  $\rightarrow$  LUMO (82%), 4,9910 eV entre HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+1 (81%), 5,0865 eV entre HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 (79%), 5,2004 eV entre HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO+2 (83%) et 5,2449 eV entre HOMO-6  $\rightarrow$  LUMO (90%).

Ce type d'analyse de transfert de charge est devenu dernièrement très intéressant grâce à leur efficacité pour découvrir les transitions électroniques principales à partir de lesquelles les bandes d'absorption caractérisant les matériaux organiques ou inorganiques sont construites. [10]

#### II.4.2. Mécanisme de transfert de charge interfacial

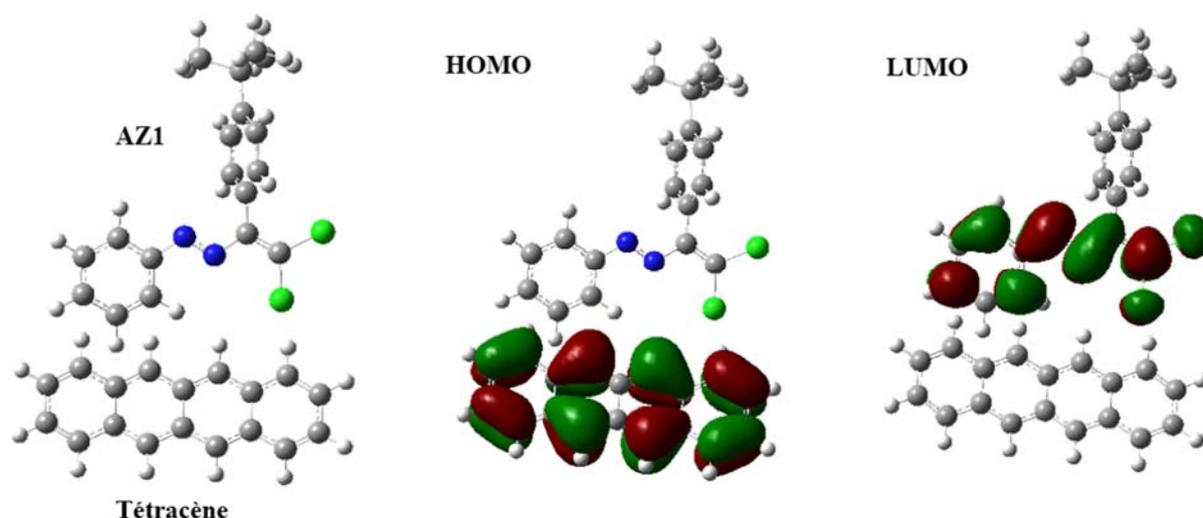
La couche active des cellules solaires organiques se compose, la plupart du temps, d'une combinaison de matériaux donneurs d'électrons (D) et accepteurs d'électrons (A). L'efficacité de la conversion photovoltaïque revient essentiellement à la complexification des matériaux D et A. Pour cela nous avons utilisé des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés photovoltaïques du matériau AZ1 considéré. Nous nous sommes particulièrement intéressés à étudier le transfert de charge entre la structure azoïque étudiée et le tétracène, de la famille des acènes, qui est considéré comme un matériau donneur de référence.

Ce mécanisme de transfert de charge entre ces deux matériaux (dérivé azoïque / tétracène) a été déterminé par le diagramme énergétique en utilisant les valeurs des orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO obtenues à partir de la modélisation moléculaire sous le logiciel Gaussian 09. Les niveaux d'énergie ainsi que le transfert de charge entre les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) de ces deux matériaux étudiés sont illustrés dans la figure II.5 et II.6 respectivement.



**Figure II.5.** Représentation des niveaux énergétiques de la molécule AZ1 (accepteur d'électrons) et de la molécule tétracène (donneur d'électrons)

Le transfert de charge entre les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) ainsi que le diagramme énergétique nous a permis d'estimer le caractère accepteur de la structure azoïque étudiée, une fois couplé à la structure de tétracène, qui est considéré comme un matériau donneur de référence. Selon la figure II.6, l'orbitale moléculaires HOMO est absolument localisée sur la molécule tétracène, tandis que le LUMO est localisée sur la molécule AZ1. Ce qui semble tout à fait logique en comparant avec le transfert de charge, dans les couches actives des cellules photovoltaïques, qui se dirige du matériau donneur d'électrons vers le matériau accepteur d'électrons. [17-19]



**Figure II.6.** Orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO de l'interface Tétracène / AZ1

#### II.4.3. Performances photovoltaïques

Il existe de nombreux paramètres qui permettent de déterminer les performances attendues d'une cellule solaire. Ces paramètres sont appelés paramètres photovoltaïques. Parmi ces paramètres, on a :

- **Tension de circuit ouvert  $V_{oc}$**  : c'est la tension obtenue quand le courant qui traverse la cellule est nul. Dans le cas de cellules solaires organiques, la  $V_{oc}$  est linéairement dépendante du niveau de l'orbitale HOMO du matériau donneur et du niveau de l'orbitale LUMO du matériau accepteur. Ce paramètre est déterminé par la relation suivante :

$$V_{oc} = (|E_{HOMO}^D| - |E_{LUMO}^A|) - 0.3 \quad (II.1)$$

- **Facteur de forme FF** : c'est un indicateur de la qualité et de l'efficacité de la cellule solaire. Il dépend principalement de la tension de circuit ouvert  $V_{oc}$  et calculé par la relation suivante :

$$FF = \frac{\frac{eV_{oc}}{K_B T} - \ln\left(\frac{eV_{oc}}{K_B T} + 0.72\right)}{\frac{eV_{oc}}{K_B T} + 1} \quad (II.2)$$

Où  $\frac{eV_{oc}}{K_B T}$  est la tension de circuit ouvert normalisée, dans laquelle  $e$  est la charge élémentaire,  $K_b$  est la constante de Boltzmann, et  $T$  est la température.

- **Efficacité de conversion énergétique PCE** : c'est un facteur qui désigne la fraction du rayonnement solaire reçu qui peut être convertie en électricité. Ce facteur est calculé par la relation suivante :

$$PCE = \frac{j_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (II.3)$$

Où  $j_{sc}$  est le courant de court-circuit et  $P_{in}$  est la puissance lumineuse incidente.

Toutes les relations des paramètres photovoltaïques discutés dans cette partie, sont mentionnées dans ces références. [17-19]

Les paramètres photovoltaïques de la structure (AZ1/tétracène), donnés dans le tableau II.6, ont été calculés en utilisant les relations II.1, II.2 et II.3.

**Tableau II.6.** Paramètres photovoltaïques de la structure (AZ1/tétracène)

|                    |                  | $E_{HOMO}$ | $E_{LUMO}$ | $V_{oc}$ | FF(%) | PCE (%) |
|--------------------|------------------|------------|------------|----------|-------|---------|
| <b>Molécule-A-</b> | <b>AZ1</b>       | -6,20      | -2,41      | 2,16     | 93,57 | 16,94   |
| <b>Molécule-D-</b> | <b>Tétracène</b> | -4,87      | -2,09      |          |       |         |

Les résultats des paramètres photovoltaïques trouvés révèlent la bonne compatibilité entre la structure AZ1 et le tétracène. La valeur élevée de la tension de circuit ouvert montre que la structure (AZ1/tétracène) peut être utilisée pour l'élaboration d'un générateur photoélectrique, convertissant la lumière en électricité via l'effet photovoltaïque, avec une efficacité de conversion énergétique de l'ordre de 16,94% et un facteur de forme de 93,57%. Ces résultats sont en bon accord avec la littérature sur les cellules organiques de même nature. [20-22]

## Références bibliographiques

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01(Computer Software), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, United States. 2013.
- [2] A. Maharramov, N. Q. Shikhaliyev, A. Qajar, G. T. Atakishiyeva, A. Niyazova, V. N. Khrustalev, M. Akkurt, S. Ö. Yıldırım, A. Bhattarai, M. Weil, Crystal structures and Hirshfeld surface analyses of (E)-1-[1-(4-tert-butyl-phen-yl)-2,2-di-chloro-ethen-yl]-2-phenyl-diazene,(E)-1-[1-(4-tert-butyl-phen-yl)-2,2-di-chloro-ethen-yl]-2(4methyl-phen-yl) diazene,(E)-1-[1-(4-tert-butyl-phen-yl)-2,2-di-chloro-ethen-yl]-2-(4meth-oxy-phen-yl)diazene and (E)-1-[1-(4-tert-butyl-phen-yl)-2,2-di-chloro-ethen-yl]-2-(3-methyl-phen-yl)diazene, Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications. 79 (2023) 637-643.
- [3] S. Neghabi, R. Ghadari, Enhanced efficiency of the azo dye-sensitized solar cell via the cooperation of graphene oxide and graphene oxide/polypyrrole: Experimental and computational studies, Electrochimica Acta. 479 (2024) 143865.
- [4] S. J. Sharma, N. Sekar, Impact of  $\pi$ -spacer on dye-sensitized solar cells and non-linear optical performance: Styryl vs imine vs azo, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 452 (2024) 115543.
- [5] B. Seyednoruziyan, M. R. Zamanloo, M. D. Esrafil, A. N. Shamkhali, T. Alizadeh, S. Noruzi, Y-shape structured azo dyes with self-transforming feature to zwitterionic form as sensitizer for DSSC and DFT investigation of their photophysical and charge transfer properties, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 261 (2021) 120062.

- [6] N. Akdogan, M. Alp, A. Atilgan, A. Disli, Y. Erdogdu, A. Yildiz, An AZO dye with nitril anchoring to dye-sensitized solar cell performance: A theoretical and experimental investigation, *Materials Letters*. 351 (2023) 135075.
- [7] D. Biswal, A. Jha, A. Sen, Screening donor and acceptor groups for organic azo-based dyes for dye sensitized solar cells, *Journal of Molecular Structure*. 1228 (2021) 129776.
- [8] P. Prajongtat, S. Suramitr, S. Nokbin, K. Nakajima, K. Mitsuke, S. Hannongbua, Density functional theory study of adsorption geometries and electronic structures of azo-dye-based molecules on anatase TiO<sub>2</sub> surface for dye-sensitized solar cell applications, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 76 (2017) 551-561.
- [9] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, GaussView, Version 4.1.2, Semichem Inc., Shawnee Mission, K.S,2007.
- [10] N. Belkafouf, Analyse structurale et spectroscopique de nouveaux matériaux fonctionnels, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019.
- [11] P. Şen, S. Kansız, Crystal Structure, Spectroscopic and Computational Studies of N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Type Salen-Based Schiff Base and Its Di-boron Complex, *Journal of Chemical Crystallography*. 52 (2022) 1-16.
- [12] T.Tao, Y-G. Wang, Y. Dai, H-F. Qian, W. Huang, Structure–performance relationship for a family of disperse azo dyes having the same D– $\pi$ –A 4-nitro-4'-amino-azobenzene skeleton: Structures, solvatochromism and DFT computations, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 136 (2015) 1001-1009.
- [13] H-F. Qian, T. Tao, Y-N. Feng, Y-G. Wang, W. Huang, Crystal structures, solvatochromisms and DFT computations of three disperse azo dyes having the same azobenzene skeleton, *Journal of Molecular Structure*. 1123 (2016) 305-310.
- [14] M. Yaman, C. Renklitepe, G. Kaplan, Y. Sakalli, N. Seferoğlu, E. Şahin, Z. Seferoğlu, D- $\pi$ -A azo dyes bearing thiazole-diphenylamine units: Synthesis, photophysical and molecular structure properties, and use for dyeing of polyester fabrics, *Dyes and Pigments*. 222 (2024) 111840.

- [15] A. Kargeti, T. Rasheed, S. A. Siddiqui, DFT investigation on D- $\pi$ -A structures for n type semiconducting material for the application in organic field effect transistors, *Materials today: Proceedings*. 57 (2022) 569-576.
- [16] M. Turelli, Protocole combiné DFT/MD pour la simulation des matériaux moléculaires pour le photovoltaïque organique, Université Paris sciences et lettres PSL, 2022.
- [17] M. Ambreen, M. Adnan, R. Hussain, Z. Irshad, J. Yaqoob, M. U. Khan, F. Zafar, Elucidating modelling of C $\equiv$ N-based carbazole-arylamine hole transporting materials for efficient organic and perovskite solar cells, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 182 (2023) 111581.
- [18] M. U. Khan, F. Shafiq, M. R. S. A. Janjua, M. N. Khalid, J. Yaqoob, M. Arshad, S. M. Alshehri, R. A. Khan, Predicting benzodithiophene based donor materials with enhanced 19.09% PCE, open-circuit voltage and optoelectronic attributes for solar cell applications: Photochemical insights from DFT, *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry* 446 (2024) 115115.
- [19] U. Yaqoob, A. R. Ayub, S. Rafiq, M. Khalid, Y. A. El-Badry, Z. M. El-Bahy, J. Iqbal, Structural, optical and photovoltaic properties of unfused Non-Fullerene acceptors for efficient solution processable organic solar cell (Estimated PCE greater than 12.4%): A DFT approach, *Journal of Molecular Liquids* 341 (2021) 117428.
- [20] A. Aboulouard, S. Mtougui, N. Demir, A. Moubarik, M. El idrissi, M. Can, New non-fullerene electron acceptors-based on quinoxaline derivatives for organic photovoltaic cells: DFT computational study, *Synthetic Metals*. 279 (2021) 116846.
- [21] M. Rani, J. Iqbal, R. F. Mehmood, S. J. Akram, K. Ghaffar, Z. M. El-Bahy, R. A. Khera, Engineering of A- $\pi$ -D- $\pi$ -A system based non-fullerene acceptors to enhance the photovoltaic properties of organic solar cells; A DFT approach, *Chemical Physics Letters*. 801 (2022) 139750.
- [22] M. I. Khan, N. M. A. Hadia, J. Iqbal, S. J. Akram, M. M. Hessien, A. M. Shawky, Z. Aloui, N. S. Alatawi, R. A. Khera, Novel A- $\pi$ -D- $\pi$ -A-type non-fullerene acceptors for solution-processed organic photovoltaic cells: A DFT study, *Journal of Solid State Chemistry*. 317 (2023) 123714.

# **CONCLUSION**

## **GENERALE**

## Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail était l'étude des propriétés photovoltaïques d'un nouveau matériau organique par les calculs théoriques de la chimie quantique. Pour cela nous avons choisi une structure moléculaire azoïque, d'acronyme AZ1 et de formule chimique  $C_{18}H_{18}Cl_2N_2$ , obtenue à partir de la littérature. Ensuite, une autre structure organique, de la famille des acènes, a été utilisée comme référence pour déterminer l'activité photovoltaïque de la structure azoïque étudiée.

Nous avons alors commencé par l'étude de la structure géométrique de la molécule AZ1 à l'aide de la DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP. Les résultats des paramètres géométriques (distances interatomiques, angles de valence, angles dièdres) de la structure moléculaire optimisée sont en très bon accord avec ceux déterminés par la résolution structurale à partir des données de la diffraction de rayons X. Certaines différences inévitables des paramètres géométriques moléculaires ont été remarquées, celles-ci reviennent essentiellement à l'état physique de la structure moléculaire analysée : dans le cas du calcul théorique la géométrie moléculaire a été dans une phase gazeuse par contre dans le cas expérimental celle-ci est dans une phase condensée. Les résultats satisfaisants obtenus par l'analyse structurale du matériau AZ1 nous ont poussés à déterminer leurs propriétés électroniques et photovoltaïques.

Le caractère électrophile ou nucléophile des sites réactifs moléculaires caractérisant cette structure a été estimé par : Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) dans lequel les régions électrophiles, colorées en rouge et jaune, sont localisées au niveau du groupement azoïque et les deux atomes de chlores, respectivement, tandis que les régions nucléophiles, colorées en bleu, sont localisées au niveau des atomes d'hydrogène liés au cycle benzénique et au cycle tert-butylbenzène.

Le transfert de charge intramoléculaire a été confirmé par la localisation des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) dans lequel l'orbitale HOMO est localisée sur le fragment tert-butylbenzène (groupement donneur d'électrons) et l'orbitale LUMO sur le fragment benzène (groupements accepteur d'électrons), ce qui confirme que la molécule est de type D- $\pi$ -A donc elle appartient à la classe des matériaux moléculaires semi-conducteurs organiques. Cela a été validé par : la localisation des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO), la valeur du gap énergétique qui est de l'ordre de 3,79 eV et les transitions électroniques générées entre l'HOMO et la LUMO à  $\lambda=328,11$  nm.

De plus, les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) ainsi que le diagramme énergétique nous a permis d'estimer le caractère accepteur de la structure azoïque étudiée, une fois couplé à la structure de tétracène, qui est considéré comme un matériau donneur de référence. Les valeurs des orbitales moléculaires frontières ont été utilisées pour déterminer les paramètres photovoltaïques de la structure AZ1/tétracène. La valeur élevée de la tension de circuit ouvert montre que la structure (AZ1/tétracène) peut être utilisée pour la conception d'une cellule solaire à hétérojonction, convertissant la lumière en électricité via l'effet photovoltaïque, avec une efficacité de conversion énergétique de l'ordre de 16,94% et un facteur de forme de 93,57%.

Dans la continuité de ce travail et afin d'améliorer les résultats trouvés de la structure AZ1, il faut à notre avis s'intéresser à :

- Analyser le comportement électroniques et optoélectroniques en utilisant d'autres paramètres physicochimiques comme l'énergie de réorganisation, densité d'état électronique, moment dipolaire, indices de Fukui...
- Tester la fonctionnalité de la structure AZ1 avec d'autres structures moléculaires de la famille des acènes.
- Etudier les performances photovoltaïques de la structure AZ1 dans le cas de la conception d'une cellule hybride