
	الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية	
	People's Democratic Republic of Algeria	
	وزارة التعليم العالي والبحث العلمي	
	Ministry of Higher Education and Scientific Research	
	جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم	
	Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem	
	كلية العلوم والتكنولوجيا	
	Faculty of Sciences and Technology	
قسم هندسة الطرائق	Department of Process Engineering	

N° d'ordre : M2...../GP/2025

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

**Analyse computationnelle de l'efficacité de la récupération lumineuse
par de nouveaux matériaux organiques à base de nitrothiophène**

Présenté par :

1-ZAITI Khadidja

2-NAFLI Newal

Soutenu le 01/07/ 2025 devant le jury composé de :

Présidente :	BOUBEGRA Naima	Maitre de Conférences "A"	Université de Mostaganem
Examineur :	SAIDJ Merzouk	Maitre de Conférences "A"	Université de Mostaganem
Encadrante :	BELKAFOUF Nour El Houda	Maitre de Conférences "B"	Université de Mostaganem

Année universitaire 2024 / 2025

Remerciements

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.

Nous tenons à remercier le directeur du laboratoire, Monsieur BOUADJEMI Bouabdellah.

Nous adressons également nos vifs remerciements à notre encadrante, Madame BELKAFOUF Nour El Houda, dont les conseils avisés, la disponibilité constante et le soutien indéfectible nous ont permis d'achever notre travail de recherche dans les meilleures conditions.

Nous remercions tout particulièrement à Monsieur CHOUAÏH Abdelkader, professeur à l'Université de Mostaganem, pour ses remarques pertinentes et ses encouragements renouvelés qui nous ont motivés à mener à bien ce travail.

Nos remerciements chaleureux s'adressent aussi à Madame BOUBEGRA Naima pour nous avoir honorés par sa présence en tant que présidente du jury.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur SAIDJ Merzouk pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner et d'évaluer ce travail.

Enfin, nous remercions l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation tout au long de notre parcours universitaire.

Dédicaces

Nous dédions ce travail à nos chers parents

À notre frère et nos sœurs

À nos amis

Ainsi qu'à tous nos proches.

Résumé

Dans cette étude, les propriétés structurales, électroniques et photophysiques de trois composés organiques à base de nitrothiophène ont été analysées : NTH1 et NTH2 de formule $C_{11}H_7ClN_2O_2S$ et NTH3 de formule $C_{17}H_{10}Cl_2N_2O_3S$. Les calculs théoriques ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode MPW1PW91/6-311G.

Une bonne corrélation a été observée entre les paramètres géométriques calculés et ceux déterminés expérimentalement par la diffraction de rayons X. L'étude s'est ensuite concentrée sur les orbitales frontières HOMO-LUMO, le gap énergétique (E_g), l'efficacité de la récupération de la lumière (LHE) ainsi que l'énergie de liaison électron-trou (E_b). Les résultats obtenus ont montré que ces composés appartiennent à la famille des semi-conducteurs organiques, capables de convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique. Parmi eux, NTH3 a montré les meilleures performances, avec une efficacité de récupération lumineuse dépassant 73 % en présence du solvant. Cette forte capacité d'absorption lumineuse indique que NTH3 est particulièrement bien adapté pour les applications optoélectroniques, notamment dans les cellules solaires organiques.

Mots-clés : semi-conducteurs organiques, nitrothiophène, DFT, orbitales frontières, récupération lumineuse.

Abstract

In this study, the structural, electronic, and photophysical properties of three organic compounds based on nitrothiophene were analyzed: NTH1 and NTH2 with formula $C_{11}H_7ClN_2O_2S$ and NTH3 with formula $C_{17}H_{10}Cl_2N_2O_3S$. The theoretical calculations were performed using the density functional theory (DFT), employing the MPW1PW91/6-311G method.

A good correlation was observed between the calculated geometric parameters and those determined experimentally by X-ray diffraction. The study then focused on the frontier orbitals HOMO-LUMO, the energy gap (E_g), the light harvesting efficiency (LHE) as well as the electron-hole binding energy (E_b). The results obtained showed that these compounds belong to the family of organic semiconductors, capable of converting light energy into electrical energy. Among them, NTH3 showed the best performance, with a light harvesting efficiency exceeding 73% in the presence of the solvent. This high light absorption capacity indicates that NTH3 is particularly well suited for optoelectronic applications, particularly in organic solar cells.

Keywords: Organic semiconductor, nitrothiophene, DFT, frontier orbitals, light harvesting efficiency

المخلص

في هذه الدراسة، تم تحليل الخصائص الهيكلية، الإلكترونية والظرفية الفيزيائية لثلاثة مركبات عضوية قائمة على النيتروثيوفين NTH1 و NTH2 ذات الصيغة الكيميائية $C_{11}H_7ClN_2O_2S$ و NTH3 ذات الصيغة الكيميائية $C_{17}H_{10}Cl_2N_2O_3S$. تم إجراء الحسابات النظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، وبالاعتماد على طريقة MPW1PW91/6-311G.

لوحظ وجود ارتباط جيد بين المعايير الهندسية المحسوبة وتلك المحددة تجريبياً عن طريق حيود الأشعة السينية. ركزت الدراسة بعد ذلك على المدارات الجزيئية (HOMO-LUMO)، الفجوة الطاقية (E_g)، كفاءة استعادة الضوء (LHE) وكذلك طاقة ربط الإلكترون-الثقب (E_b). أظهرت النتائج أن هذه المركبات تنتمي إلى فئة أشباه الموصلات العضوية، القادرة على تحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية. من بينها، أظهر المركب NTH3 أفضل أداء، حيث تجاوزت كفاءة استعادة الضوء 73 % في وجود المذيب. تشير هذه القدرة العالية على امتصاص الضوء إلى أن NTH3 مناسب بشكل خاص للتطبيقات الإلكترونية الضوئية، وخاصة في الخلايا الشمسية العضوية.

الكلمات المفتاحية: أشباه الموصلات العضوية، نيتروثيوفان، نظرية الكثافة الوظيفية، المدارات الجزيئية، كفاءة استعادة الضوء.

Sommaire

Introduction Générale..... - 1 -

Références bibliographiques..... - 3 -

partie I Semi-conducteurs organiques à base de thiophène et théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1 Introduction..... - 5 -

I.2 Matériaux semi-conducteurs organiques..... - 5 -

I.2.1 Matériaux à caractère donneur d'électrons..... - 6 -

I.2.2 Matériaux à caractère accepteur d'électrons..... - 7 -

I.2.3 Description structurale des semi-conducteurs moléculaires à base de thiophène..... - 8 -

I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)..... - 9 -

I.3.1 Théorèmes de la DFT - 10 -

I.3.2 Mise en œuvre de la DFT au système moléculaire - 12 -

I.4 Panorama des semi-conducteurs moléculaires à base de thiophène étudiés par la DFT..... - 13 -

Références bibliographiques - 16 -

partie II Résultats et discussion

II.1 Introduction..... - 19 -

II.2 Choix de la méthode de calcul théorique..... - 19 -

II.3 Propriétés structurales et électroniques des cristaux moléculaires organiques NTH..... - 20 -

II.3.1 Description cristallographique - 20 -

II.3.2	Description structurale moléculaire	- 21 -
II.3.3	Orbitales moléculaires frontières	- 23 -
II.4	Propriétés photophysiques des cristaux moléculaires organiques NTH	- 25 -
II.4.1	Transitions électroniques	- 25 -
II.4.2	Efficacité de la récupération de la lumière	- 31 -
II.4.3	Energie de liaison électron-trou	- 33 -
	Références bibliographiques	- 36 -
	Conclusion générale	- 40 -

Annexes

Annexe A . Paramètres géométriques de structures NTH1, NTH2 et NTH3

Annexe B . Caractéristiques des transitions électroniques dans les matériaux NTH1, NTH2 et NTH3

Liste des figures

Figure I.1. Exemples des matériaux donneurs d'électrons à base de P3HT	- 7 -
Figure I.2. Exemples des matériaux accepteurs d'électrons	- 8 -
Figure I.3. Structures de thiophène	- 8 -
Figure I.4. Exemples de structure moléculaire des matériaux à base de thiophène	- 9 -
Figure II.1. Spectres d'absorption UV-visible de la molécule NTH1, obtenus avec quatre fonctionnelles différentes, en utilisant l'éthanol comme solvant.....	- 20 -
Figure II.2. Structures moléculaires des NTH1, NTH2 et NTH3.....	- 21 -
Figure II.3. Représentation des orbitales moléculaires frontières de NTH1, NTH2 et NTH3...	- 24 -
Figure II.4. Les spectres UV Visible de structures NTH1, NTH2 et NTH3, avec et sans solvation	- 31 -
Figure II.5. Efficacité de la récupération de la lumière de structure NTH1, NTH2 et NTH3, en fonction de la permittivité relative.....	- 33 -
Figure II.6. Energie de liaison électron-trou de structures NTH1, NTH2 et NTH3, en fonction de la permittivité relative	- 34 -

Liste des tableaux

Tableau I.1. Panorama des semi-conducteurs moléculaires à base de thiophène.....	- 14 -
Tableau II.1. Comparaison entre λ_{\max} expérimentale et λ_{\max} théorique, en utilisant l'éthanol comme solvant.....	- 20 -
Tableau II.2. Paramètres cristallographiques de composés NTH1, NTH2 et NTH3.....	- 21 -
Tableau II.3. Energie du gap (E_g) de molécules NTH1, NTH2 et NTH3, avec et sans solvation	- 24 -
Tableau II.4. Caractéristiques des transitions électroniques les plus probables de structures NTH1, NTH2 et NTH3, avec et sans solvation	- 26 -
Tableau II.5. Efficacité de la récupération de la lumière de structures NTH1, NTH2 et NTH3	- 32 -
Tableau II.6. Energie de liaison électron-trou de structures NTH1, NTH2 et NTH3	- 33 -

Liste des abréviations et symboles

A	Matériaux accepteur d'électrons
B3LYP	Becke 3-paramètres Lee-Yang-Parr
D	Matériaux donneur d'électrons
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DRX	Diffraction de rayons X
E_{ex}	Energie d'excitation électronique
E_g	Bande interdite
<i>f</i>	Forces oscillation
FMO	Frontier Molecular Orbital
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LHE	Light-harvesting efficiency
NTH1	(E)-2-chloro-N-((4-nitrocyclopenta-1,3-dienyl) methylene) benzenamine,
NTH2	(E)-3-Chloro-N-((5-nitrothiophen-2-yl) methylene) aniline
NTH3	3-Chloro-4-(4-chlorophenoxy)-N-[(Z)-(5-nitrothiophen-2-yl) methylidene] aniline
SCO	Semi-conducteurs organiques
TD-DFT	Time-dependent density functional theory
UV	Ultraviolet

Introduction Générale

Introduction Générale

Les matériaux peuvent être classés selon différentes propriétés. D'un point de vue chimique, on distingue : les matériaux organiques, composés principalement de carbone et d'hydrogène, et les matériaux inorganiques, constitués d'autres éléments (comme les métaux, les céramiques ou les oxydes). D'un point de vue physique, les matériaux se répartissent en trois grandes familles : les conducteurs, les isolants et les semi-conducteurs. Chaque classe de matériaux possède des caractéristiques spécifiques qui déterminent ses applications dans divers domaines : électronique, énergie, construction, etc.

Traditionnellement, les matériaux organiques étaient considérés comme des isolants, contrairement aux composés inorganiques, tels que les métaux, qui sont de bons conducteurs. Cependant, une découverte majeure au début du XX^e siècle a bouleversé cette perception : certains composés organiques contenant des systèmes π -conjugués (comme le benzène ou le graphite) se sont révélés capables de permettre une certaine mobilité électronique, à l'image des semi-conducteurs classiques. Ce phénomène a conduit, dans les années 1940, à l'émergence d'un nouveau domaine de recherche : celui des semi-conducteurs organiques [1]. En s'inspirant des méthodes utilisées pour les semi-conducteurs inorganiques, les chercheurs ont pu développer ces nouveaux matériaux organiques, ouvrant ainsi la voie à des applications innovantes dans de nombreux domaines. L'intérêt de cette nouvelle génération de composants réside dans l'utilisation de matériaux organiques, qui permettent la fabrication de dispositifs légers, flexibles, de grande surface, et potentiellement peu coûteux à produire.

Dans ce cadre, les thiophènes substitués comptent parmi les dérivés hétérocycliques aromatiques les plus importants. En effet, de nombreuses molécules contenant un noyau thiophène ont montré une activité pharmacologique significative [2-4]. En outre, les dérivés du thiophène trouvent de larges applications en science des matériaux [5-12], en chimie de coordination [13-14] ainsi qu'en tant qu'intermédiaires en synthèse organique [15-16].

Introduction générale

Le thiophène est un petit cycle aromatique contenant un atome de soufre, qui possède déjà de bonnes capacités d'acceptation électronique. Toutefois, l'introduction d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) modifie profondément ses interactions électroniques, permettant ainsi de régler avec précision ses propriétés optoélectroniques [17].

Dans ce contexte, les travaux réalisés dans le cadre de ce mémoire ont porté sur la caractérisation et la modélisation de trois nouveaux matériaux à base de nitrothiophène, récemment synthétisés. Il s'agit des composés de formules $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$, désignés par les acronymes NTH1 et NTH2, et de $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$, désigné par NTH3.

Ce mémoire est structuré en deux parties principales :

La première partie présente un aperçu général sur les matériaux semi-conducteurs organiques, en mettant l'accent sur leur étude par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La seconde partie est dédiée à la présentation et à l'analyse des résultats issus de la modélisation moléculaire des composés étudiés, en particulier leur efficacité dans la récupération de la lumière.

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

Références bibliographiques

- [1] Okazaki Japan, Molecular crystals and liquid crystals incorporating nonlinear optics, Gordon and Breach Science Publishers, 171, New-York, 1988.
- [2] Mishra R. et al, Synthesis, properties and biological activity of thiophene, A review Der Pharma Chemica. 3 (2001) 38–54.
- [3] Mohareb. R.M, Abdallah A.E.M et Abdelaziz, M.A, New approaches for the synthesis of pyrazole, thiophene, thieno[2,3-b]pyridine, and thiazole derivatives together with their anti-tumor evaluation, Medicinal Chemistry Research. 23 (2014) 564–579.
- [4] Sperry J.B, et Wright D.L, Furans, thiophenes and the related heterocycles in drug discovery, Current Opinion in Drug Discovery & Development. 8 (2005) 723–740.
- [5] Abdou. M.M, Thiophene-based azo dyes and their applications in dyes chemistry, Am, J. Chem. 3 (2013) 126–135.
- [6] Mishra.A et Ma. C-Q et Bäuerle. P, Functional oligothiophenes: Molecular design for multidimensional nanoarchitectures and their applications. Chem. Rev. 109 (2009)1141–1276.
- [7] Ong. B.S, Wu. Y, Li.Y, Liu, P et Pan. H, Thiophene polymer semiconductors for organic thin-film transistors. Chemistry. 14 (2008) 4766–4778.
- [8] Osaka. I, McCullough et R.D, Advances in molecular design and synthesis of regioregular polythiophenes. Acc. Chem. Res. 41 (2008) 1202–1214.

- [9] Barbarella. G, Melucci. M et Sotgiu. G, The versatile thiophene: An overview of recent research on thiophene-based materials. *Adv. Mater.* 17 (2005) 1581–1593.
- [10] Guernion N.J.L et Hayes W, 3- and 3,4-substituted pyrroles and thiophenes and their corresponding polymers—A review. *Curr. Org. Chem.* 8 (2004) 637–651.
- [11] McCullough, R.D. Hotta S, Ito K, Bäuerle P, Fichou D, Ziegler C, Horowitz G, Delannoy P, Cornil J, Beljonne D, et al. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Fichou D, Ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999
- [12] Chan H.S.O et Ng S.C. Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers. *Prog. Polym. Sci.* 23(1998) 1167–1231.
- [13] Angelici R.J, Thiophenes in organotransition metal chemistry: Patterns of reactivity. *Organometallics.* 20 (2001) 1259–1275.
- [14] Rauchfuss. T.B, The coordination chemistry of thiophenes. *Prog. Inorg. Chem.* 39 (1991) 259–329.
- [15] Roman. G, Advances in the chemistry of Mannich bases of thiophenes and furans. *Mini-Rev. Org. Chem.* 10 (2013) 27–39.
- [16] Rassa. G, Zanardi F, Battistini L et Casiraghi G. The synthetic utility of furan-, pyrrole- and thiophene-based 2-silyloxy dienes. *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 109–118.
- [17] N. Boukhabcha, A. Feddag, RRahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui. Molecular structure, multipolar charge density study and nonlinear optical properties of 4-methyl-N-[(5-nitrothiophen-2-ylmethylidene)] aniline. *Journale of optoelectronics and advanced materials.* 20 (2018) 140-148

partie I

Semi-conducteurs organiques à base de
thiophène et théorie de la fonctionnelle de
la densité

I.1 Introduction

Semi-conducteur organique (SCO) est un terme dès 1948 par D.D. Eley, à partir de l'observation d'une variation de la résistivité des phtalocyanines avec la température. Les matériaux à base de thiophène occupent une place essentielle grâce à leur stabilité chimique et leur structure facilement modifiable, ce qui permet d'ajuster leurs propriétés électroniques selon les besoins des applications. Pour mieux comprendre le comportement de ces matériaux à l'échelle moléculaire, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est aujourd'hui l'un des outils de calcul les plus utilisés par rapport aux autres méthodes de calcul, en raison de la qualité et de la fiabilité des résultats qu'elle fournit dans ce domaine. Elle permet de donner des informations détaillées sur la structure électronique des molécules, en particulier l'écart énergétique entre les orbitales frontières (HOMO-LUMO). Cette étude se concentre sur la modélisation à série des matériaux semi-conducteurs organiques à base de thiophène.

I.2 Matériaux semi-conducteurs organiques

Un semi-conducteur organique est un composé organique, sous la forme d'un cristal ou d'un polymère amorphe, qui montre des propriétés similaires aux semi-conducteurs inorganiques [1]. Il est donc la conductivité électrique entre celle d'un isolant et celle d'un conducteur. Ce caractère semi-conducteur est dû à l'alternance de liaisons simples (σ) et doubles (σ, π) dans le squelette carboné on parle alors de conjugaison. Cette notion est synonyme d'une délocalisation des électrons des orbitales Pz, par recouvrement de ces dernières, le long de la chaîne conjuguée [2].

Tout comme dans les semi-conducteurs inorganiques, les interactions entre les molécules dans les matériaux organiques induisent un élargissement des niveaux électroniques, donnant naissance à des bandes d'énergie. Ainsi, les orbitales moléculaires liantes de type π forment la bande de valence, représentée par l'orbitale moléculaire occupée la plus haute, appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). De même, les orbitales antiliantes π^* constituent la bande de conduction, représentée par l'orbitale moléculaire vacante la plus basse,

appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Ces deux niveaux sont séparés par une bande interdite, appelée gap électronique, qui correspond à l'énergie nécessaire pour exciter un électron de l'HOMO vers la LUMO [3]. Dans les SCO, la largeur de la bande interdite, notée E_g , est généralement inférieure à 4 eV. Lorsque cette énergie est apportée aux électrons, ceux-ci peuvent franchir cette barrière énergétique et être excités de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui permet la conduction électrique au sein du matériau [2]. Cet apport énergétique peut être réalisé par chauffage, ou par application d'un champ électromagnétique.

Les SCO se répartissent en deux grandes catégories : les petites molécules et les polymères conjugués. Par ailleurs, ils peuvent également être classés selon leur capacité à donner ou à accepter un électron. Autrement dit, certains d'entre eux présentent à la fois des caractéristiques de type p et de type n, ce qui signifie qu'ils sont ambipolaires [4].

I.2.1 Matériaux à caractère donneur d'électrons

Les matériaux de type p, qui sont des donneurs d'électrons, se comportent comme des conducteurs de trous et contiennent des électrons π dans la bande HOMO. Un matériau donneur, riche en électrons, se laisse facilement dépouiller à cause de son potentiel d'ionisation bas. Les matériaux donneurs peuvent être des petites molécules ou des polymères [5-6] comme le poly(3-hexylthiophène) et P3HT.

Un matériau donneur efficace doit satisfaire à un certain nombre de critères. Tout d'abord, pour une dissociation efficace d'excitons, la différence entre les niveaux HOMO du donneur et de l'accepteur doit être supérieure à 0,3 eV [7]. De plus, le niveau HOMO du donneur doit être le plus bas possible par rapport au niveau LUMO de l'accepteur. Le matériau donneur assure également le transport de trous et leur mobilité doit être suffisante pour permettre une collecte efficace à l'anode. Finalement, le matériau doit former avec l'accepteur un ensemble aussi homogène que possible pour optimiser les dissociations de charges aux interfaces.

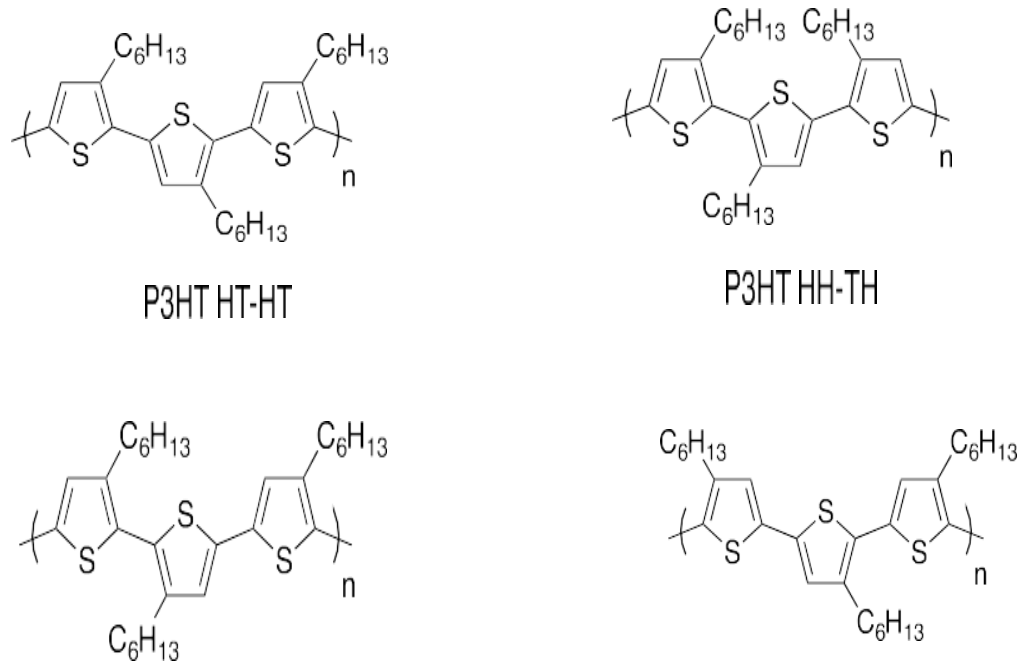


Figure I.1. Exemples des matériaux donneurs d'électrons à base de P3HT

I.2.2 Matériaux à caractère accepteur d'électrons

Les matériaux accepteurs d'électrons agissent en tant que conducteurs d'électrons grâce à leur orbitale LUMO énergétiquement basse. Avec son faible nombre d'électrons et sa haute affinité électronique, ce matériau pourra facilement en accepter davantage. Ils existent deux types de matériaux accepteurs d'électrons [7] :

- Fullerènes : le fullerène C₆₀ et ses dérivés constituent les matériaux accepteurs les plus employés. Leur principal avantage est d'une part une conductivité élevée qui favorise le transport de charges, et d'autre part, leur capacité à recevoir les électrons du matériau donneur qui favorise le transfert de charges dans le processus de dissociation d'excitons.
- Non-fullerènes : les matériaux accepteurs non-fullerènes, accepteurs à base de pérylène diimide (PDI) ou pérylène-3,4,9,10-tetracarboxyl diimides et ses dérivés. Pour

renforcer le caractère accepteur du matériau, des groupes électroattracteurs peuvent être ajoutés aux périphéries des parties aromatiques.

Les polymères conjugués de type n offrent une large possibilité d'ingénierie moléculaire pour les adapter aux niveaux énergétiques dans les mélanges donneur/accepteur.

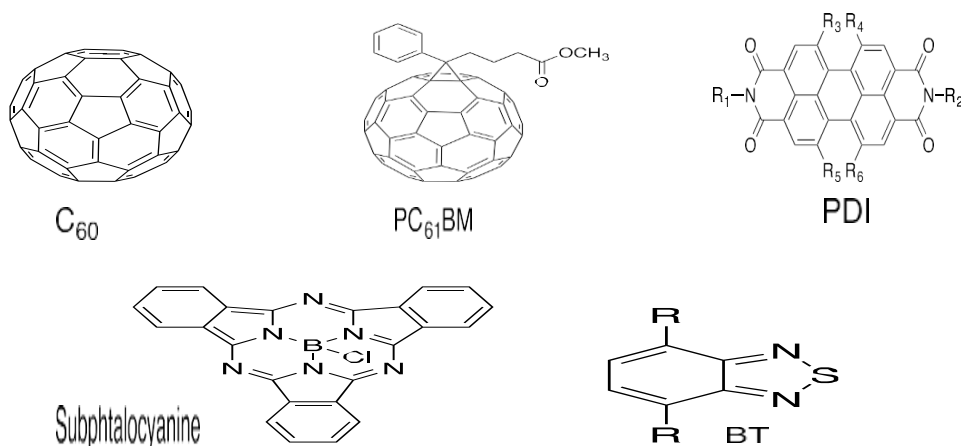


Figure I.2. Exemples des matériaux accepteurs d'électrons

I.2.3 Description structurale des semi-conducteurs moléculaires à base de thiophène

Le thiophène est un composé cyclique, parfois appelé thiofurane [8]. Il s'agit d'un composé hétérocyclique de formule C₄H₄S. Cet anneau aromatique à cinq chaînons est constitué de quatre atomes de carbone (C) et d'un atome de soufre (S) (**figure I.3**). Le soufre apporte une polarisabilité élevée et favorise les interactions intermoléculaires (effet de conjugaison). Les dérivés du thiophène sont des matériaux organiques dont la structure de base repose sur l'unité de thiophène (C₄H₄S).

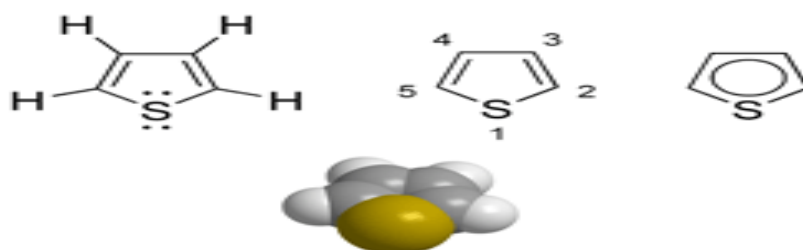


Figure I.3. Structures de thiophène

Le thiophène et ses dérivés présentent une grande variété de propriétés et d'applications. En chimie industrielle et en science des matériaux, les dérivés thiophéniques sont notamment utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Sur le plan technologique, les molécules basées sur le thiophène jouent un rôle central dans le développement des semi-conducteurs organiques, des transistors à effet de champ organiques (OFET), ainsi que dans la fabrication des diodes électroluminescentes organiques (OLED). Par ailleurs, les composés contenant un cycle thiophène présentent de nombreuses activités pharmacologiques, notamment anticancéreuses, anti-inflammatoires, antimicrobiennes, antihypertensives, ainsi que des propriétés anti-athérosclérotiques [9].

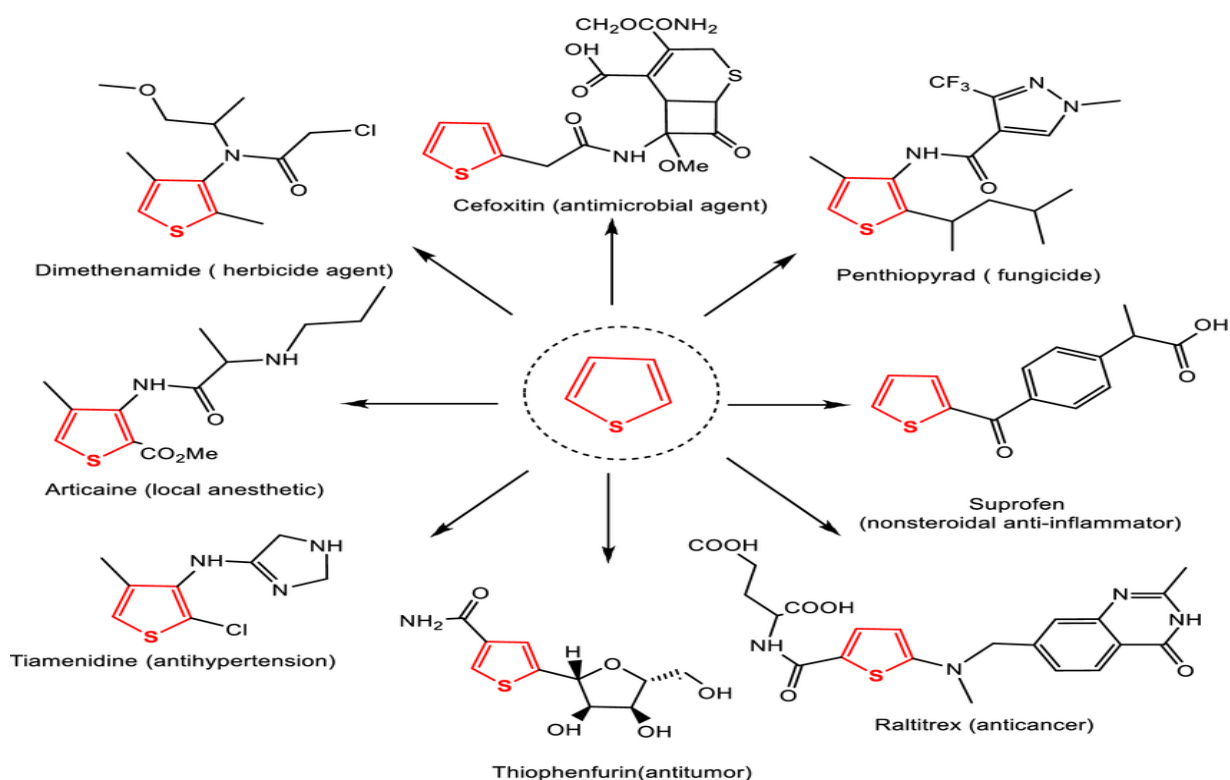


Figure I.4. Exemples de structure moléculaire des matériaux à base de thiophène

I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

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

l'état stationnaire. Son principal avantage réside dans sa capacité à modéliser les matériaux de manière à la fois réaliste et efficace sur le plan computationnel. Ainsi, lorsque l'on parle de modélisation DFT, on fait référence à un ensemble de techniques issues des travaux fondateurs de Hohenberg et Kohn (1964), qui ont depuis fait l'objet d'une évolution continue, visant à accroître la précision des résultats tout en réduisant les temps de calcul [10].

I.3.1 Théorèmes 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 donnée par [11-12] :

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

Où :

H : est l'Hamiltonien du système.

Ψ : la fonction d'onde du système (fonction propre).

E : l'énergie totale du système.

L'hamiltonien d'un système, qui tient compte des forces électrostatiques d'interaction (répulsives ou attractives selon la charge des particules — ions et électrons), est exprimé par la relation suivante :

$$H_M = T_n + T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} \quad (I.3)$$

Soit :

$$H_M = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}$$

i et j : indicent les électrons,

A et B : indicent les noyaux,

M_A et Z_A : sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré,

R_{Aj} , r_{ij} , R_{AB} : Sont respectivement les distances : noyau/électron, électron/électron et noyau/noyau.

Ces formules utilisées sont exprimées en unité atomiques (u.a). L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

$$T_e = - \sum_{k=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_K^2 : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

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

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

$$V_{ee} = \sum_{K=1}^n \sum_{L>K}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{KL}} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} : \text{L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

Où \hbar désigne la constante de Planck réduite, A et B représentent deux noyaux, et M_A est la masse du noyau A. Les symboles m_e et e désignent respectivement la masse et la charge de l'électron. r_{KA} est la distance entre le $K^{\text{ième}}$ électron et le noyau $A^{\text{ième}}$, tandis que r_{KL} correspond à la distance entre les électrons $K^{\text{ième}}$ et $L^{\text{ième}}$. R_{AB} est la distance séparant les noyaux A et B, et Z_A et Z_B représentent leurs charges nucléaires respectives. Enfin, ∇_K^2 désigne le laplacien appliqué du $K^{\text{ième}}$ électron.

L'une des approximations les plus fondamentales utilisées pour simplifier l'équation de Schrödinger est l'approximation de Born-Oppenheimer [13] Celle-ci repose sur l'hypothèse que la masse des noyaux est très largement supérieure à celle des électrons [14], ce qui permet de considérer les électrons comme évoluant dans un champ de noyaux fixes. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée. Dans le cadre du système d'unités atomiques (où $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = 1$, et $4\pi\epsilon_0 = 1$), l'Hamiltonien s'exprime alors comme :

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

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

Pour simplifier les notations, l'Hamiltonien peut désormais être exprimé sous la forme suivante:

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

Sachant que le terme représente le potentiel externe exercé sur les électrons du système moléculaire.

I.3.2 Mise en œuvre de la DFT au système moléculaire

La résolution des équations de Kohn-Sham pour un système chimique se fait de manière itérative selon un algorithme rigoureux visant à minimiser au maximum l'énergie totale du système étudié. Cette approche est connue sous le nom de méthode du champ auto-cohérent (self-consistent field, SCF) [15]. Elle débute à partir d'une densité électronique initiale, généralement obtenue par la superposition des densités atomiques correspondant à une structure géométrique donnée. Le processus est ensuite répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la densité électronique calculée converge, c'est-à-dire devienne identique ou très proche de la densité précédente [16].

En réalité, la densité électronique de l'état fondamental d'un système chimique est exprimée à partir des orbitales naturelles de spin occupées.

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

N représente le nombre d'électrons dans le système. Les orbitales correspondent aux solutions du système effectif.

Tel que décrit par l'équation de Schrödinger :

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

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

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

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

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

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

Les équations (I.7) et (I.8) sont appliquées de manière itérative en partant d'une densité électronique initiale. Leur résolution permet d'obtenir une nouvelle densité, qui sert ensuite de base à une nouvelle itération, et ainsi de suite [17].

I.4 Panorama des semi-conducteurs moléculaires à base de thiophène étudiés par la DFT

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les composés à base de thiophène ont suscité un intérêt croissant et font l'objet de nombreuses recherches dans divers domaines. En particulier, ils présentent une grande diversité, résultant de la variation des groupements attachés à leur structure de base. Ces modifications structurales entraînent des variations notables de l'énergie de gap, comme l'illustre le **tableau I.1**.

Tableau I.1. Panorama des semi-conducteurs moléculaires à base de thiophène

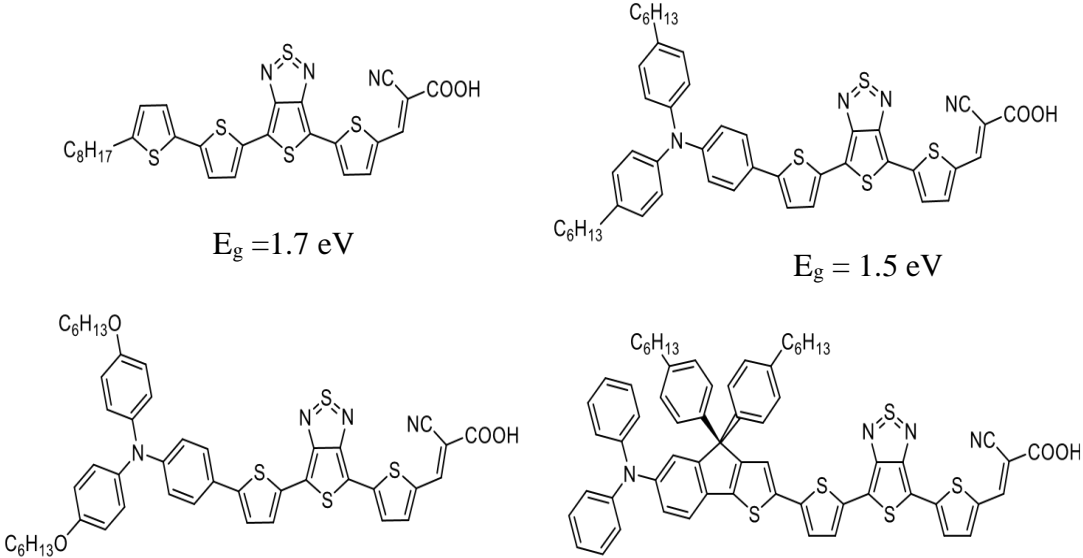
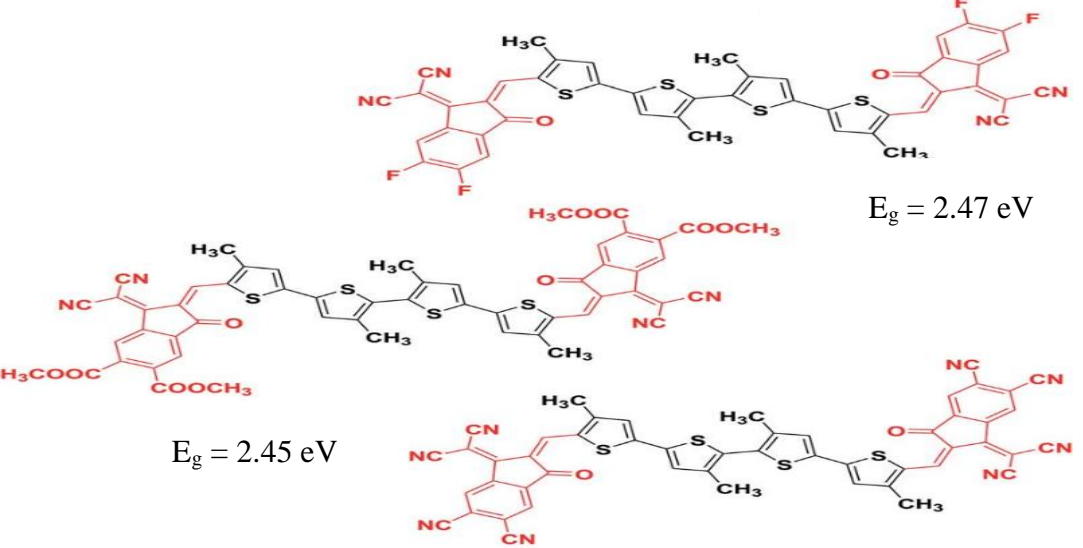
Semi-conducteurs moléculaires à base de thiophène	Réf
 <p>$E_g = 1.7 \text{ eV}$</p> <p>$E_g = 1.5 \text{ eV}$</p> <p>$E_g = 1.4 \text{ eV}$</p> <p>$E_g = 1.3 \text{ eV}$</p>	[18]
 <p>$E_g = 2.47 \text{ eV}$</p> <p>$E_g = 2.45 \text{ eV}$</p> <p>$E_g = 2.34 \text{ eV}$</p>	[19]

Tableau I.1. (Suite)

Semi-conducteurs moléculaires à base de thiophène	Réf
<p>$E_g = 1.94 \text{ eV}$</p> <p>$E_g = 1.76 \text{ eV}$</p> <p>$E_g = 1.89 \text{ eV}$</p>	<p>[20]</p>

Références bibliographiques

- [1] Marco. Pereira, Etude des propriétés électromécaniques de semi-conducteurs organiques, Thèse doctorat, Université de Bordeaux, France 2018.
- [2] Bulut. Ibrahim, Synthèse et caractérisation de matériaux semi-conducteurs pour la conversion photovoltaïque, These doctorat, Université de Strasbourg, France 2015.
- [3] Nouha. Mastour et Ridene, Effet de la concentration des nanoparticules sur la fluorescence et l'électroluminescence de nanocomposites organiques-inorganiques, connaissances et savoirs, France, 2016.
- [4] Sabry. Fouad, Électronique moléculaire, Un Milliard De Personnes Informées, France , 2025.
- [5] Yuze. Lin, yongfang. Li et Chuanlang. Zhan, Small-Molecule Semiconductors for High-Efficiency Organic Solar Cells, Media SA, lausanne, 2019. 987-2-88945-980-3.
- [6] Christoph Brabe, Ullrich Scherf et Vladimir Dyakono, Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies 2nd Edition, Wiley-VCH, Allemagne, 2014. 978-3-527-32320-4.
- [7] Thien-Phap et Nguyen, Introduction à l'électronique organique – Tome 2 : Applications et commercialisation. ISTE Éditions, London. 2020, 987-1-78406-698-7.
- [8] Donald Mackay, Wan-Ying Shiu, Kuo-Ching Ma, et Subhas C. Lee, Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals Secon Edition. CRC Press / Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2006. 978-1-56670-687-2.
- [9] Fahimeh Abedinifar, Mohammad Ali Bodaghifard, Hassan Zali-Boeini et Amirhossein Heravi, Recent strategies in the synthesis of thiophene derivatives: highlights from the 2012–2020 literature, Molecular Diversity, Heidelberg. 25 (2020) 2571-2604.

- [10] Giustino. Feliciano, *Materials modelling using density functional theory : Properties and Predictions*, Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 2014. 978-0-19-966243-2.
- [11] E. Schrödinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Journale physical Review*. 28 (1962) 1049-1053.
- [12] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Journale annalen Der Physik*. 384 (1926) 361-376.
- [13] M. Born et R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Journale annalen der Physik*. 389 (1927) 489-527.
- [14] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, A Clarendon Press, Oxford, 1988, 0-19-850369-5.
- [15] David A. Liberman, Self-consistent field model for condensed matter, *journale physical Review B*. 20 (1979) 4981.
- [16] Peter. Atkins et Julio. de. Paula, *Chimie Physique. De Boeck Supérieur*, Bruxelles, 2013. 978-2-8041-6651-9.
- [17] Eric. Brémond, *Simulation ab initio de spectres UV-visibles*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2012.
- [18] Cyril. Aumaitre, *Synthèse et études de matériaux organiques absorbeurs. Biotechnologies*, Thèse doctorat. Université Grenoble Alpes, France, 2017.
- [19] Ehsan Ullah Rashid, Javed Iqbal, Muhammad Imran Khan, Yaser A. El-Badry, Khurshid Ayub et Rasheed Ahmad Khera. Synergistic end-capped engineering on non-fused thiophene ring-based acceptors to enhance the photovoltaic properties of organic solar cells. *Journale RSC Advances*. 12 (2022) 12321–12334.

- [20] Areeba Asif, Nirma Maqsood, Sahar Javaid, Muhammad Nouman, Abraham Elmushyahi, Ahmed M. Shawky et Javed Iqbal. Efficient side-chain engineering of thieno-imidazole salt-based molecule to boost the optoelectronic attributes of organic solar cells: A DFT approach. *Journal of molecular graphics and modelling*. 121 (2023) 108428.

partie II

Résultats et discussion

II.1 Introduction

L'analyse computationnelle de nouveaux matériaux organiques s'est récemment imposée comme un outil essentiel pour la compréhension et la détermination de diverses propriétés moléculaires, fondamentales pour leur caractérisation et leur fonctionnalisation. Cette approche joue un rôle déterminant dans de nombreux domaines scientifiques, tout en réduisant le recours à une expérimentation physique coûteuse.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude computationnelle détaillée des propriétés structurales, électroniques et photophysiques de nouveaux matériaux organiques à base de nitrothiophène, désignés par les acronymes NTH1, NTH2 et NTH3, dans le but d'identifier le composé le plus performant pour la récupération de l'énergie lumineuse.

II.2 Choix de la méthode de calcul théorique

Le choix de la méthode de calcul théorique constitue une étape cruciale en chimie computationnelle. Dans cette étude, tous les calculs computationnels des structures NTH1, NTH2 et NTH3 ont été effectués sous le logiciel Gaussian 09 [1], en combinaison avec l'interface graphique GaussView [2], en utilisant la DFT ainsi que la TD-DFT. Seule la structure NTH1 a été analysée expérimentalement par la spectroscopie UV-Visible. Le choix de la fonctionnelle la plus appropriée a été effectué en comparant la longueur d'onde d'absorption maximale calculée à l'aide des fonctionnelles suivantes : TD-DFT/B3LYP [3], TD-DFT/CAM-B3LYP [4], TD-DFT/MPW1PW91[5] et TD-DFT/WB97XD[6], à celle obtenue expérimentalement ($\lambda_{\text{exp}}(\text{NTH1}) = 376 \text{ nm}$) [7] Après avoir comparé les résultats illustrés dans la **figure II.1** et le **tableau II.1** une bonne corrélation a été observée entre λ_{exp} et celle obtenue par la fonctionnelle MPW1PW91. Par conséquent, tous les calculs des propriétés moléculaires présentés dans cette étude ont été réalisés à l'aide de la DFT et de la TD-DFT, en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G (d, p).

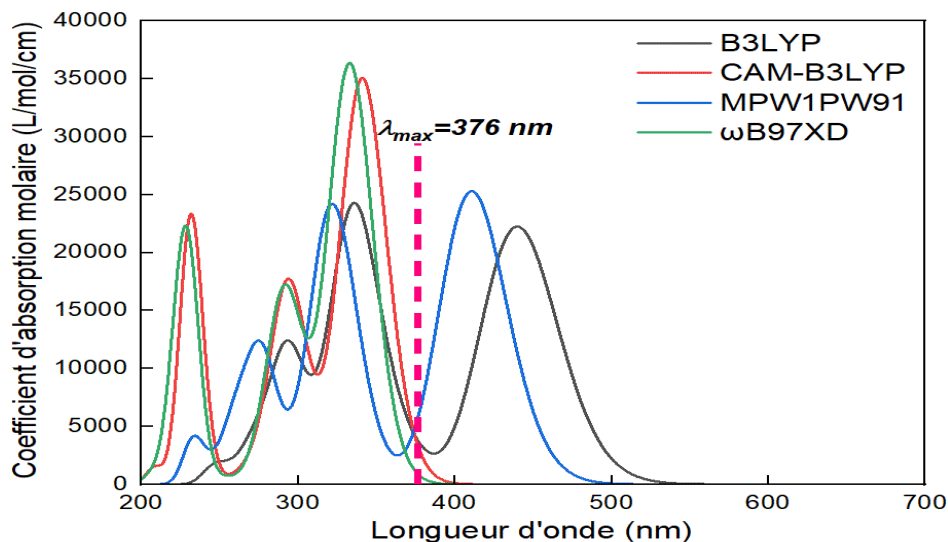


Figure II.1. Spectres d'absorption UV-visible de la molécule NTH1, obtenus avec quatre fonctionnelles différentes, en utilisant l'éthanol comme solvant

Tableau II.1. Comparaison entre λ_{max} expérimentale et λ_{max} théorique, en utilisant l'éthanol comme solvant

	EXP	B3LYP	CAM-B3LYP	MPW1PW91	ω B97XD
λ_{max} (expérimentale)	376				
λ_{max} (théorique)		335,7	340,6	410,5	332,5
$\Delta\lambda$		40,3	35,4	34,5	43,5

II.3 Propriétés structurales et électroniques des cristaux moléculaires organiques NTH

II.3.1 Description cristallographique

La structure cristalline des composés NTH1, NTH2 et NTH3 a été déterminée par diffraction de rayons X, à l'aide d'un diffractomètre à plaque image STOE IPDS II, en utilisant un rayonnement Mo-K α monochromatisé par graphite ($\lambda = 0,71077 \text{ \AA}$), à 296 K pour NTH1 et à 293K pour NTH2 et NTH3 [7-9]. Les trois composés cristallisent dans un système monoclinique, appartenant au groupe d'espace P2₁/c. Les données cristallographiques de ces composés sont présentées dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2. Paramètres cristallographiques de composés NTH1, NTH2 et NTH3

	NTH1	NTH2	NTH3
Formule brute	C ₁₁ H ₇ ClN ₂ O ₂ S	C ₁₁ H ₇ ClN ₂ O ₂ S	C ₁₇ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₃ S
Masse molaire (g/mol)	266,7	266,7	393,23
Volume (Å ³)	1139,18	2340,9	1708,47
Nombre de molécules/maille Z	4	8	4
Paramètres de maille (Å)	a	12,022	22,003
	b	7,169	7,457
	c	15,434	15,089
Densité calculée (mg/m ³)	1,555	1,513	1,529
Indices de Miller		-14 ≤ h ≤ 14	-27 ≤ h ≤ 27
		-8 ≤ k ≤ 7	-9 ≤ k ≤ 9
		-18 ≤ l ≤ 18	-19 ≤ l ≤ 16
Réf	[7]	[8]	[9]

II.3.2 Description structurale moléculaire

Les géométries moléculaires des composés NTH1, NTH2 et NTH3 optimisées par la DFT/ MPW1PW91/6-311G (d, p) sont représentées dans la **Figure II.2**.

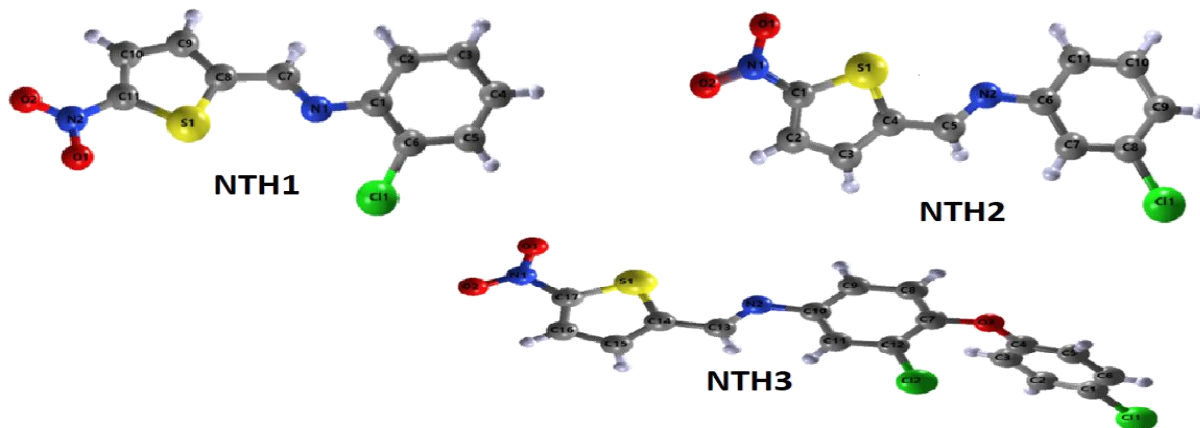


Figure II.2. Structures moléculaires des NTH1, NTH2 et NTH3

Les trois structures moléculaires sont constituées d'un nitrothiophène lié à un chlorobenzène par un groupement imine (-CH=N-). Le composé NTH1 est substitué en position

ortho par un atome de chlore, tandis que les deux composés NTH2 et NTH3 sont substitués en position méta. De plus, la structure de NTH3 comporte, en position para, un groupe chloromethoxybenzene. Les détails des paramètres géométriques de ces structures sont présentés dans l'**annexe 1**. Selon les résultats trouvés, les distances interatomiques, les angles de valence et les angles dièdres obtenus par la modélisation moléculaire sont en bon accord avec ceux déterminés par la résolution structurale à l'aide des données de la diffraction des rayons X [7-9].

Dans les trois structures, les longueurs des liaisons C–C et C–S dans le cycle thiophène sont intermédiaires entre des liaisons simples et doubles. La longueur moyenne des liaisons C–C est d'environ 1,38 Å, tandis que les liaisons C–S mesurent environ 1,70 Å et 1,719 Å. La planéité du cycle thiophène est confirmée par des angles dièdres proches de 0° ou 180°. A titre d'exemple, dans la molécule NTH1, les angles dièdres suivants ont été calculés : C11–S1–C8–C9 = 0,13, S1–C8–C9–C1 = -0,3, C8–C9–C10–C11 = 0,4.

La liaison chimique C–N entre le cycle thiophène et le groupe nitro est mesurée à 1,43 Å, une valeur intermédiaire entre une liaison simple C–N (1,47 Å) et une liaison double C=N (1,27 Å) [10]. Cette différence suggère l'existence d'une délocalisation électronique dans le groupement NO₂.

Concernant le cycle chlorobenzène, les longueurs des liaisons C–C sont en moyenne de 1,39 Å, ce qui est intermédiaire entre les longueurs typiques d'une liaison simple (1,54 Å) et d'une liaison double (1,33 Å) [11]. Cela indique une délocalisation électronique dans le cycle aromatique. Les angles de valence entre les atomes de carbone sont d'environ 120°, en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature [12-13]. La longueur de la liaison C–Cl, évaluée à environ 1,73 Å dans les trois structures, est en bon accord avec les valeurs typiquement rapportées pour les liaisons covalentes C–Cl dans les composés aromatiques chlorés [14].

Le cycle thiophène et le cycle benzénique sont reliés par un groupement imine, dont la liaison C=N présente une longueur de 1,26 Å. Les angles dièdres C9–C8–C7–N1 = -179,1° et S1–C8–C7–N1 = 0,9° indiquent que le cycle thiophène et le groupement imine sont coplanaires,

dans la structure NTH1. En revanche, le dièdre $C2-C1-N1-C7 = 44,8^\circ$ (déterminé par DRX) révèle une torsion significative entre le plan du cycle benzénique et celui du fragment imine-thiophène. Ce comportement a également été observé dans les molécules NTH2 et NTH3.

Concernant la molécule NTH3, les deux cycles benzéniques chlorés sont reliés par un groupe éther ($-O-$), formant une structure non plane. Cela est confirmé par les angles dièdres suivants : $C5-C4-O3-C7 = -163,4^\circ$, $C8-C7-O3-C4 = -114,7^\circ$, $C12-C7-O3-C4 = 70,5^\circ$.

En conclusion, les structures globales des composés NTH1, NTH2 et NTH3 ne sont pas complètement planes. Toutefois, chaque cycle aromatique pris individuellement présente une planéité confirmée par des angles dièdres proches de 0° ou 180° . L'alternance des liaisons simples et doubles dans ces structures traduit une forte conjugaison électronique, typique des systèmes aromatiques conjugués.

II.3.3 Orbitales moléculaires frontières

Les orbitales moléculaires frontières, caractérisant un système moléculaire organique, jouent un rôle fondamental pour déterminer la nature et le type du matériau. Ces orbitales comprennent l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO). L'écart entre ces deux niveaux énergétiques est appelé gap énergétique. Plus ce gap est faible, plus le transfert des électrons de l'HOMO vers le LUMO est facile [15-16].

La **figure II.3** illustre la distribution des orbitales moléculaires dans les structures NTH1, NTH2 et NTH3, ainsi que leurs valeurs du gap énergétique, avec et sans solvation. Selon les calculs réalisés avec la méthode DFT/ MPW1PW91/6-311G (d, p), l'utilisation de l'éthanol comme solvant induit une légère diminution du gap énergétique des structures NTH1 et NTH2 (environ 0,09 eV), tandis qu'une augmentation de l'ordre de 0,1 eV est observée pour la structure NTH3. Les résultats présentés dans le **tableau II.3** montrent une tendance similaire avec d'autres solvants, qu'ils soient faiblement ou fortement polaire.

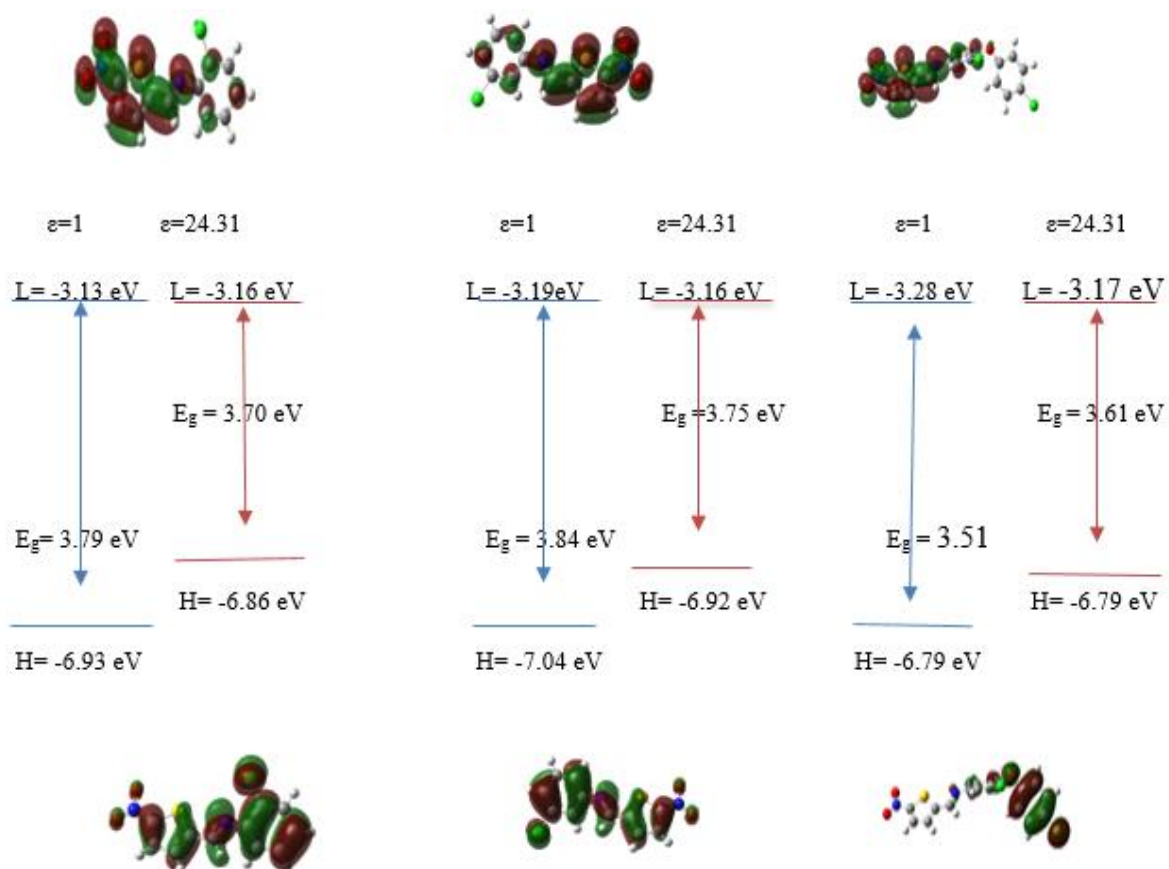


Figure II.3. Représentation des orbitales moléculaires frontières de NTH1, NTH2 et NTH3

Tableau II.3. Energie du gap (E_g) de molécules NTH1, NTH2 et NTH3, avec et sans solvation

E_g (eV)	Sans solvant ($\epsilon=1$)	Chloroforme ($\epsilon=4,9$)	Ethanol ($\epsilon=24,31$)	Méthanol ($\epsilon=32,63$)	DMSO ($\epsilon=46,83$)	Eau ($\epsilon=78,3$)
NTH1	3,798	3,727	3,727	3,709	3,708	3,707
NTH2	3,848	3,778	3,778	3,760	3,758	3,757
NTH3	3,511	3,590	3,590	3,616	3,617	3,619

Que ce soit avec ou sans solvant (l'éthanol, dans ce cas), les gaps énergétiques de structures NTH1, NTH2 et NTH3 sont classés dans l'ordre suivant : E_g (NTH2 : 3,848 eV/3,778 eV) > E_g (NTH1 : 3,798 eV/3,727 eV) > E_g (NTH3 : 3,511 eV/3,590 eV). Ces valeurs indiquent que ces structures à base de nitrothiophène appartiennent à la famille des semi-conducteurs organique [17]. Et donc, elles pourront être utilisées pour convertir l'énergie solaire en énergie électrique dans les cellules solaires organiques. De plus, le transfert de charge dans NTH3 s'avère être le plus important parmi les trois structures, cela s'explique par son plus faible gap énergétique et par la distribution spécifique de ces orbitales moléculaires frontières : L'HOMO est absolument localisée sur le fragment chloromethoxybenzene, tandis que le LUMO est principalement réparti sur le fragment iminonitrothiophène et sur le groupement imine. Cet arrangement d'orbitales moléculaires met en évidence que la structure NTH3 est de type D- π -A, ou le chloromethoxybenzene agit comme donneur d'électrons et le cycle nitro thiophène comme accepteur d'électrons.

II.4 Propriétés photophysiques des cristaux moléculaires organiques NTH

II.4.1 Transitions électroniques

La spectroscopie UV-Visible Contribue à l'étude des interactions entre la lumière ultraviolette et visible du spectre solaire et la matière, ce qui est essentiel pour évaluer l'efficacité de la récupération de la lumière dans les matériaux fonctionnels. Cette lumière, en particulier, provoque l'excitation des électrons de matériaux semi-conducteurs, ce qui induit des transitions électroniques entre l'état fondamental et les états excité [17-18]. La différence d'énergie entre l'état fondamental et les états excités détermine à la fois la longueur d'onde d'absorption et l'énergie nécessaire pour l'excitation. Les transitions électroniques principales formants les bandes d'absorption des spectres UV-Visibles des molécules NTH1, NTH2 et NTH3 sont regroupés dans le **Tableau II.4**. De plus, Les détails des dix transitions électroniques les plus probables associées aux structures NTH sont regroupés dans **l'annexe 2**.

Tableau II.4. Caractéristiques des transitions électroniques les plus probables de structures NTH1, NTH2 et NTH3, avec et sans solvation

		NTH1					
	Transitions électroniques	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Contribution (%)	MO/Caractère	
Sans solvant $\epsilon=1$	S0→S1	398,52	3,111	0,261	92	HOMO→LUMO	
	S0→S4	310,29	3,996	0,309	74	HOMO-2→LUMO	
	S0→S7	271,86	4,561	0,144	10	HOMO-5→LUMO	
Chloroforme $\epsilon=4.9$	S0→S1	410,40	3,021	0,356	95	HOMO → LUMO	
	S0→S3	320,26	3,871	0,242	11	HOMO-4→LUMO	
					71	HOMO-2→LUMO	
	S0→S7	276,30	4,487	0,152	13	HOMO-4→LUMO	
				67	HOMO→LUMO+1		
Ethanol $\epsilon=24.31$	S0→S1	410,43	3,021	0,349	95	HOMO→LUMO	
	S0→S3	320,41	3,87	0,264	79	HOMO-2→LUMO	
					13	HOMO-7→LUMO	
	S0→S7	276,45	4,485	0,128	14	HOMO-4→LUMO	
				57	HOMO→LUMO+1		
Méthanol $\epsilon=32.63$	S0→S1	410,07	3,024	0,344	95	HOMO→LUMO	
	S0→S3	320,23	3,872	0,264	79	HOMO-2→LUMO	
					15	HOMO-7→LUMO	
	S0→S7	276,39	4,486	0,125	14	HOMO-4→LUMO	
				56	HOMO→LUMO+1		
DMSO $\epsilon=46.83$	S0→S1	441,18	3,015	0,359	95	HOMO →LUMO	
	S0→S3	320,87	3,864	0,264	80	HOMO-2→LUMO	
					19	HOMO-7→LUMO	
	S0→S7	276,52	4,484	0,120	12	HOMO-4→LUMO	
				54	HOMO→LUMO+1		
Eau $\epsilon=78.39$	S0→S1	410,20	3,023	0,346	95	HOMO→LUMO	
	S0→S3	320,34	3,870	0,265	79	HOMO-2→LUMO	
	S0→S7	276,37	4,486	0,118	19	HOMO-7→LUMO	

Partie II. Résultats et discussion

Tableau II.4. (Suite)

	Transitions électroniques	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Contribution (%)	MO/Caractère
					13	HOMO-4→LUMO
					53	HOMO→LUMO+1
NTH2						
	Transitions électroniques	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Contribution (%)	MO/Caractère
Sans solvant $\epsilon=1$	S0→S1	384,10	3,228	0,36	9	HOMO→LUMO
	S0→S4	309,68	4,0036	0,25	12	HOMO-5→LUMO
					71	HOMO-2→LUMO
	S0→S7	270,39	4,585	0,144	13	HOMO-5→LUMO
					16	HOMO-4→LUMO
					12	HOMO-2→LUMO
					45	HOMO→LUMO+1
Chloroforme $\epsilon=4.9$	S0→S1	397,71	3,117	0,475	95	HOMO→LUMO
	S0→S3	319,14	3,885	0,143	17	HOMO-5→LUMO
					14	HOMO-4→LUMO
					58	HOMO-2→LUMO
	S0→S7	274,98	4,509	0,151	28	HOMO-4→LUMO
					10	HOMO-2→LUMO
					50	HOMO→LUMO+1
Ethanol $\epsilon=24.31$	S0→S1	397,91	3,116	0,463	95	HOMO→LUMO
	S0→S3	319,12	3,885	0,172	12	HOMO-4→LUMO
					71	HOMO-2→LUMO
	S0→S7	275,50	4,500	0,139	29	HOMO-4→LUMO
					10	HOMO-2→LUMO
					46	HOMO→LUMO+1
Méthanol $\epsilon=32.63$	S0→S1	397,50	3,119	0,456	95	HOMO→LUMO
	S0→S3	318,99	3,887	0,174	12	HOMO-4→LUMO
					71	HOMO-2→LUMO
	S0→S7	275,47	4,501	0,138	29	HOMO-4→LUMO
				10	HOMO-2→LUMO	

Partie II. Résultats et discussion

Tableau II.4. (Suite)

	Transitions électroniques	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Contribution (%)	MO/Caractère
DMSO $\epsilon=46.83$					45	HOMO→LUMO+1
	S0→S1	398,81	3,109	0,474	95	HOMO→LUMO
	S0→S3	319,44	3,881	0,172	12	HOMO-4→LUMO
					73	HOMO-2→LUMO
	S0→S7	275,64	4,498	0,136	28	HOMO-4→LUMO
Eau $\epsilon=78.39$					45	HOMO→LUMO+1
	S0→S1	397,69	3,118	0,458	95	HOMO→LUMO
	S0→S3	319,07	3,886	0,175	12	HOMO-4→LUMO
					72	HOMO-2→LUMO
	S0→S7	275,52	4,500	0,135	29	HOMO-4→LUMO
				10	HOMO-2→LUMO	
				44	HOMO→LUMO+1	
NTH3						
	Transitions électronique	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Contribution (%)	MO/Caractère
Sans solvant $\epsilon=1$	S0→S1	401,83	3,086	0,144	90	HOMO→LUMO
	S0→S2	383,10	3,236	0,373	86	HOMO-1→LUMO
	S0→S5	308,70	4,016	0,21	12	HOMO-7→LUMO
Chloroforme $\epsilon=4.9$					69	HOMO-4→LUMO
	S0→S1	404,65	3,064	0,546	47	HOMO-1→LUMO
					49	HOMO→LUMO
	S0→S3	321,86	3,852	0,203	14	HOMO-4→LUMO
					68	HOMO-2→LUMO
Ethanol $\epsilon=24.31$					20	HOMO-6→LUMO
	S0→S9	279,14	4,442	0,185	25	HOMO-1→LUMO+1
					26	HOMO→LUMO+1
				40	HOMO-1→LUMO	
	S0→S1	404,44	3,066	0,556	56	HOMO→LUMO

Partie II. Résultats et discussion

Tableau II .4. (Suite)

	Transitions électroniques	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Contribution (%)	MO/Caractère
	S0→S3	322,47	3,845	0,208	15	HOMO-4→LUMO
					72	HOMO-2→LUMO
	S0→S8	279,95	4,429	0,18	24	HOMO-6→LUMO
					10	HOMO-4→LUMO
					20	HOMO1→LUMO+1
					26	HOMO→LUMO+1
Méthanol $\epsilon=32.63$	S0→S1	404,04	3,069	0,550	39	HOMO-1→LUMO
					57	HOMO→LUMO
	S0→S3	322,38	3,846	0,206	14	HOMO-4→LUMO
					72	HOMO-2→LUMO
	S0→S8	279,91	4,43	0,181	24	HOMO-6→LUMO
					11	HOMO-4→LUMO
					20	HOMO-1→LUMO+1
					26	HOMO→LUMO+1
DMSO $\epsilon=46.83$	S0→S1	405,27	3,059	0,571	39	HOMO-1→LUMO
					57	HOMO→LUMO
	S0→S3	322,85	3,840	0,212	16	HOMO-4→LUMO
					70	HOMO-2→LUMO
	S0→S8	280,07	4,427	0,186	25	HOMO-6→LUMO
					11	HOMO-4→LUMO
					20	HOMO1→LUMO+1
					27	HOMO→LUMO+1
Eau $\epsilon=78,39$	S0→S1	404,21	3,067	0,554	38	HOMO-1→LUMO
					58	HOMO→LUMO
	S0→S3	322,52	3,844	0,207	14	HOMO-4→LUMO
					72	HOMO-2→LUMO
	S0→S8	279,95	4,429	0,185	25	HOMO-6→LUMO

Tableau II .4. (Suite)

Transitions électronique	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Contribution (%)	MO/Caractère
				11	HOMO-4→LUMO
				20	HOMO-1→LUMO+1
				28	HOMO→LUMO+1

La **figure II.4** représente les spectres d'absorption UV-Visible des structures NTH1, NTH2 et NTH3. Un déplacement des longueurs d'onde d'absorption, vers des longueurs d'onde plus longue (vers le rouge), a été observé en comparant les spectres UV-Visible obtenus avec et sans solvant pour chaque structure étudiée. Ce décalage est influencé par les interactions entre les molécules étudiées et le solvant, un phénomène connu sous le nom d'effet solvatochromique [19]. De plus, Une diminution de l'énergie d'excitation ainsi qu'une augmentation de la force d'oscillateur ont été observées lors de la solvation, ce qui est bien détaillé dans **tableau II.4**. En effet, Dans la structure NTH1, l'énergie d'excitation et la force d'oscillateur calculées sans solvant sont égale à $E_{\text{ex}}=3.9958$ eV et $f=0.3091$, respectivement. Tandis qu'avec de l'éthanol par exemple, elles sont : $E_{\text{ex}}=2.8205$ eV et $f=0.3070$. De même, pour NTH2, $E_{\text{ex}}= 3.2280$ eV et $f=0.3598$ calculés sans solvant, et $E_{\text{ex}}=3.1159$ eV et $f=0.4627$ en présence d'éthanol. Pour NTH3, $E_{\text{ex}}=3.2363$ eV et $f=0.3728$ (sans solvant) et $E_{\text{ex}}=3.0656$ et $f=0.5564$ (avec l'éthanol). Ces résultats mettent en évidence l'amélioration des propriétés d'absorption de ces structures organiques grâce à la solvation. Par conséquent, avec la solvation les trois structures étudiées absorbent dans le visible, ce qui permet à ces molécules d'exploiter l'intensité maximale du spectre solaire.

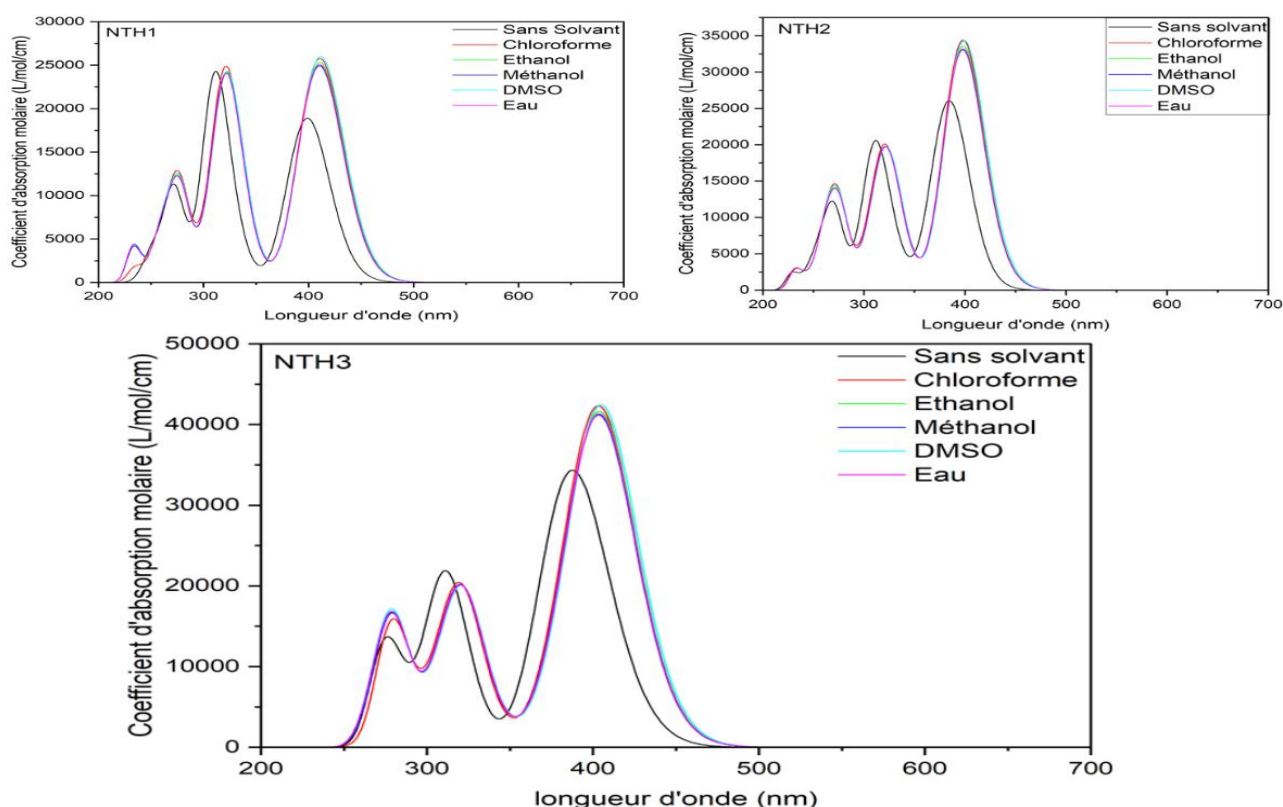


Figure II.4. Les spectres UV Visible de structures NTH1, NTH2 et NTH3, avec et sans solvation

II.4.2 Efficacité de la récupération de la lumière

L'efficacité de la récupération de la lumière (LHE) est considérée comme un paramètre essentiel dans la recherche de niveaux matériaux d'intérêt photovoltaïques. Cette grandeur est principalement liée à la capacité d'un matériau à absorber la lumière solaire et à générer des porteurs de charge [20-22].

En chimie computationnelle, la LHE est calculée à partir du facteur d'oscillateur associé à la bande d'absorption la plus intense du spectre UV-Visible, selon la relation suivante :

$$LHE = 1 - 10^{-f}$$

Les valeurs de LHE pour les structures étudiées sont regroupées dans le **tableau II.5** et illustrées dans la **figure II.5** Selon les valeurs de forces d'oscillateur, les structures NTH1, NTH2 et NTH3 montrent une amélioration de l'efficacité de la récupération de la lumière

Partie II. Résultats et discussion

lorsqu'on tient compte de la solvation. Et que ce soit en présence ou en l'absence du solvant, la structure NTH3 présente une LHE supérieure à celle de NTH2 et NTH1, respectivement. Ce résultat indique que cette structure possède une meilleure capacité à absorber la lumière solaire, ce qui favorise la génération des excitons, ou ce qu'on appelle les paires électron-trou, en plus grande quantité que dans les deux autres structures NTH1 et NTH2.

Tableau II.5. Efficacité de la récupération de la lumière de structures NTH1, NTH2 et NTH3

Molécule	Environnement	f	LHE (%)
NTH1	Sans solvant $\epsilon=1$	0,309	50,921
	Chloroforme $\epsilon=4,9$	0,356	55,924
	Ethanol $\epsilon=24,31$	0,307	50,683
	Méthanol $\epsilon=32,63$	0,344	54,721
	DMSO $\epsilon=46,83$	0,359	56,228
	Eau $\epsilon=78,39$	0,346	54,898
NTH2	Sans solvant $\epsilon=1$	0,360	56,328
	Chloroforme $\epsilon=4,9$	0,475	66,480
	Ethanol $\epsilon=24,31$	0,462	65,541
	Méthanol $\epsilon=32,63$	0,456	65,030
	DMSO $\epsilon=46,83$	0,474	66,426
	Eau $\epsilon=78,39$	0,458	65,158
NTH3	Sans solvant $\epsilon=1$	0,373	57,616
	Chloroforme $\epsilon=4,9$	0,546	71,536
	Ethanol $\epsilon=24,31$	0,556	72,228
	Méthanol $\epsilon=32,63$	0,550	71,842
	DMSO $\epsilon=46,83$	0,571	73,122
	Eau $\epsilon=78,39$	0,554	72,081

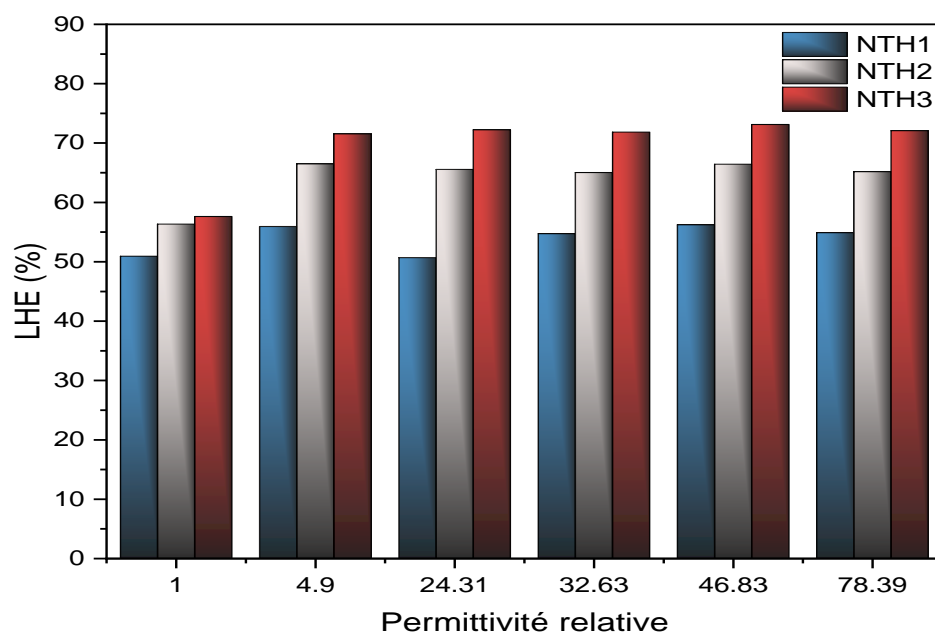


Figure II.5. Efficacité de la récupération de la lumière de structure NTH1, NTH2 et NTH3, en fonction de la permittivité relative

II.4.3 Energie de liaison électron-trou

L'énergie requise pour dissocier les excitons est appelée énergie de liaison électron-trou (E_b). Cette énergie est déterminée en calculant l'écart entre l'énergie du gap, HOMO-LUMO (E_{H-L}), et l'énergie du premier état excité (E_{opt}) [23-26] :

$$E_b = E_{H-L} - E_{opt}$$

Tableau II.6. Energie de liaison électron-trou de structures NTH1, NTH2 et NTH3

Molécule	Environment	E_{opt} (eV)	E_b (eV)
NTH1	Sans solvant $\epsilon=1$	3,111	0,687
	Chloroforme $\epsilon=4,9$	3,021	0,706
	Ethanol $\epsilon=24,31$	2,820	0,888

Tableau II.6. (Suite)

Molécule	Environnement	E_{opt} (eV)	E_b (eV)
NTH2	Méthanol $\epsilon=32,63$	3,023	0,684
	DMSO $\epsilon=46,83$	3,015	0,691
	Eau $\epsilon=78,39$	3,022	0,683
	Sans solvant $\epsilon=1$	3,228	0,620
	Chloroforme $\epsilon=4,9$	3,117	0,660
	Ethanol $\epsilon=24,31$	3,115	0,643
	Méthanol $\epsilon=32,63$	3,119	0,390
	DMSO $\epsilon=46,83$	3,108	0,648
	Eau $\epsilon=78,39$	3,117	0,638
	Sans solvant $\epsilon=1$	3,085	0,425
	Chloroforme $\epsilon=4,9$	3,06	0,526
	Ethanol $\epsilon=24,31$	3,065	0,550
NTH3	Méthanol $\epsilon=32,63$	3,068	0,548
	DMSO $\epsilon=46,83$	3,059	0,559
	Eau $\epsilon=78,39$	3,067	0,552

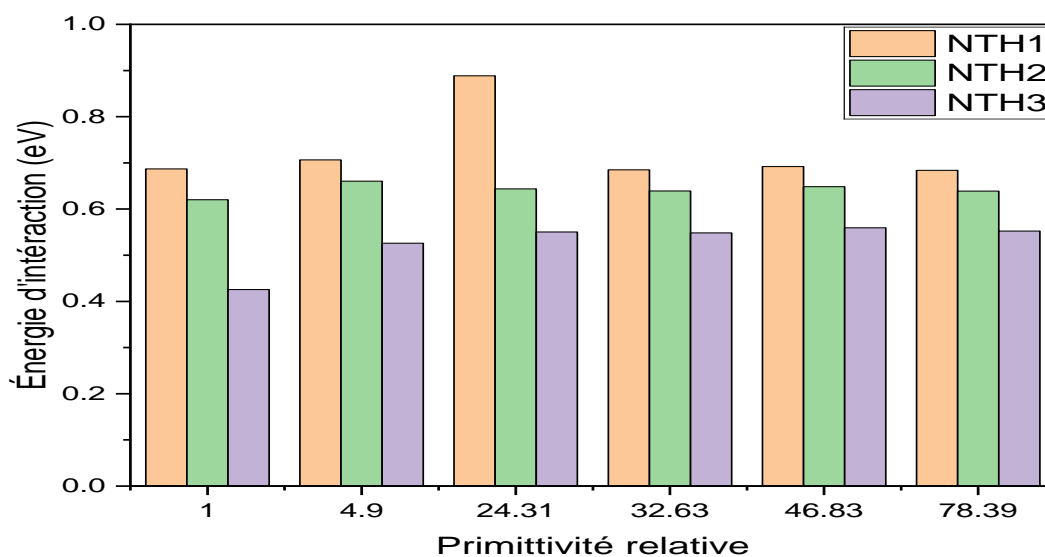


Figure II.6. Energie de liaison électron-trou de structures NTH1, NTH2 et NTH3, en fonction de la permittivité relative

Selon les résultats regroupés dans le **tableau II.6** et illustrées dans la **figure II.6**, avec et sans solvatation, l'énergie de liaison électron-trou des trois structures étudiées suit l'ordre croissant suivant : $E_b(\text{NTH3}) < E_b(\text{NTH2}) < E_b(\text{NTH1})$. Par conséquent, la séparation des paires électron-trou est plus facile dans le composé NTH3, suivie de NTH2, puis de NTH1. Ce résultat suggère que la structure NTH3 présente une meilleure capacité de dissociation des excitons, ce qui en fait la structure la plus prometteuse pour des applications optoélectroniques, telles que les dispositifs photovoltaïques [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] R. Dennington, T. Keith et J. Millam, GaussView, Version 6.1.1. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc, 2016.
- [3] B. Civalleri, C.M. Zicovich-Wilson, L. Valenzano et P. Ugliengo, B3LYP augmented with an empirical dispersion term (B3LYP-D) as applied to molecular crystals, CrstEngComm. 10 (4) (2008) 405–410, <https://doi.org/10.1039/B715018K>.
- [4] T. Yanai, D.P. Tew et N.C. Handy, A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), Chemical physics letters. 393 (1–3) (2004) 51–57, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- [5] C. Adamo et V. Barone, Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The m PW and m PW1PW models, J. Chem. Phys. 108 (2) (1998), 664–675. <https://doi.org/10.1063/1.475428>

- [6] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6615–6620, <https://doi.org/10.1039/B810189B>
- [7] Gonca. Özdemir. Tari, Ümit. Ceylan, Serap. Uzun, Erbil. Agar et Orhan. Büyükgüngör. Synthesis, spectroscopic (FT-IR, UVeVis), experimental (X-Ray) and theoretical (HF/DFT) study of : (E)-2-Chloro-N((4-nitrocyclopenta1,3dienyl)methylene)benzenamine, *Journal of Molecular Structure*. 1174 (2018) 18-24.
- [8] Isıl Yılma, canan. kazak, Sümeyye. Gümüs, Erbil. Agar et Yüksel. Ardalı, (E)-3-Chloro-N-((5-nitrothiophen-2-yl)methylene)aniline: A combined crystallographic, theoretical and antimicrobial activity investigation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 97 (2012) 423–428.
- [9] Gonca. Özdemir. Tari et Samil. Isık, 3-Chloro-4-(4-chlorophenoxy)-N-[(Z)-(5-nitrothiophen-2-yl)methylidene]aniline. *organic compounds. Acta Crystallographica Section E Structure Reports online*. 68 (2012) 1600-5368.
- [10] Belkafouf, N. Analyse structurale et spectroscopique de nouveaux matériaux fonctionnels, Thèse de doctorat. Université de Mostaganem, 2019.
- [11] Marc-Alexander Schott, Julien Valentin, Gurvan Magadur, Sylvan Clede, Anne-Laure Lefevre et Amandine Altmayer-Henzien. *Chimie un accompagnement au quotidien. De boeck supérieur, Louvain-la-neuve* . 2014. 978-2-8041-8811-5.
- [12] J.Sundberg, Francis A. Carey et Richard. *Chimie organique avancée, tome 1. structure moléculaire et mécanisme réactionnels, troisième édition. de boeck et Larcier, Paris, Bruxelles, 1996*. 2-8041-2295-6.
- [13] Griffé. Maurice. *Chimie. Presses universitaires de Namur, Belgique, 1998*. 2-87037-260-4.
- [14] Jonathan, Clayden et Nick. Greeves et Stuart Warren. *Chimie Organique, Second Edition. De boeck Supérieur, Bruxelles* , 2013. 978-2-8041-7441-5.

- [15] W. Taouali, M.E. Casida, A. Aldin M.H.M. Darghouth, K. Alimi, Theoretical design of new small molecules with a low band-gap for organic solar cell applications: DFT and TD-DFT study, *Computational Materials Science*. 150 (2018) 54-61, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.03.038>.
- [16] T. Mestiri, K. Alimi, DFT and TD-DFT design of small π -conjugated molecules with narrow band gap and high efficiency for organic solar cells, *Theoretical Chemistry Accounts*. 137(10) (2018) <https://doi.org/10.1007/s00214-018-2321-1>.
- [17] J. C.S. Costa, R. J.S. Taveira, C. F.R.A.C. Lima, A. Mendes, L. M.N.B.F. Santos, Optical band gaps of organic semiconductor materials, *Optical Materials*. 58 (2016) 51-60, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.03.041>.
- [18] M. Abdelsamie, K. Zhao, M.R. Niazi, K. W. Chou et A. Amassian, In situ UV-visible absorption during spin-coating of organic semiconductors: a new probe for organic electronics and photovoltaics, *Journal of Materials Chemistry C*. 2 (2014) 3373-3381, <http://dx.doi.org/10.1039/C3TC32077D>.
- [19] T. Viswanathan, S. Prabu, E. David, J. Sivanadanam, G. R. Kandregula et N. Palanisami, Ferrocene Appended D- π -A chromophores for Dye-Sensitized Solar Cells: Synthesis, Photophysical, Effect of Co-adsorbent on Photovoltaic Efficiencies and DFT studies, *Journal of Molecular Structure*. 1312 (2024) 138495, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.138495>.
- [20] M.D. Mohammadi, F. Abbas, H. Louis, O.J. Ikenyirimba, G. E. Mathias, F. Shafiq, Advancing optoelectronic performance of organic solar cells: Computational modeling of non-fullerene donor based on end-capped triphenyldiamine (TPDA) molecules, *Computational and Theoretical Chemistry*. 1226 (2023) 114201, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2023.114201>.
- [21] 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, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111581>.

- [22] O. Ouachekradi, M. Elkabous, Y. Karzazi, Triphenylamine-based D-A- π -A dyes for DSSC applications: Theoretical study on the impact of auxiliary acceptor groups and π -bridges on photovoltaic performance using DFT and TD-DFT calculations, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 461 (2025) 116152, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.116152>.
- [23] M-U.Khan, F. Shafiq, M. R. S. A Janjua, M. 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 and Photobiology A: Chemistry*. 446 (2024) 115115, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115115>.
- [24] Pabitra, K. Nayak, Exciton binding energy in small organic conjugated molecule conjugated molecule. *Synthetic Metals*. 174 (2013) 42-45.
- [25] Jui-Che Lee, Jeng-Da Chai et Shiang-Tai Lin, Assessment of density functional methods for exciton binding energies and related exciton binding energies and related, *Journale RSC Advances*, 5 (2015) 101370-101376.
- [26] I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos et R. A. Pascal, Charge-separation energy in films of p-conjugated organic molecules. *Chemical Physics Letters*. 327 (2000) 181-18

Conclusion Générale

Conclusion générale

A l'issue de ce travail, les propriétés structurales, électroniques et optoélectroniques de trois cristaux moléculaires organiques à base de nitrothiophène, NTH1, NTH2 et NTH3, ont été déterminées par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la base 6-311G. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'efficacité de la récupération de la lumière de ces composés, en vue de leur intégration potentielle dans des dispositifs de conversion d'énergie solaire.

Nous avons commencé notre étude par l'analyse de la structure géométrique des molécules NTH1, NTH2 et NTH3. Les paramètres géométriques obtenus (tels que les distances interatomiques, les angles de valence et les angles dièdres) à partir des structures optimisées présentent un très bon accord avec les valeurs expérimentales issues de la diffraction de rayons X. Certaines différences inévitables ont été observées ; celles-ci s'expliquent principalement par la différence d'état physique : les calculs théoriques supposent une géométrie en phase gazeuse, tandis que les données expérimentales sont obtenues en phase condensée. Ces résultats satisfaisants obtenus lors de cette analyse structurale nous ont ensuite conduits à explorer les propriétés électroniques et optoélectroniques de ces matériaux.

La localisation des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) ainsi que la valeur du gap énergétique ont mis en évidence un transfert de charge intramoléculaire efficace, en particulier dans la molécule NTH3. Dans cette dernière, l'orbitale HOMO est localisée sur le fragment chlorométhoxybenzène (groupement donneur d'électrons), tandis que l'orbitale LUMO est située sur le fragment nitrothiophène (groupement accepteur d'électrons). Cela confirme que la molécule NTH3 adopte une architecture de type D- π -A, caractéristique des matériaux semi-conducteurs organiques. Cette configuration est également confirmée par la faible valeur du gap énergétique observée pour la structure NTH3 (3,51 eV) ainsi que par la prédominance des transitions électroniques entre les niveaux HOMO et LUMO.

Conclusion générale

En ce qui concerne NTH1 et NTH2, elles présentent également une structure de type D- π -A, bien que le transfert de charge soit moins marqué que dans NTH3.

Ensuite, une attention particulière a été portée à l'efficacité de la récupération de la lumière (LHE), calculée à partir des forces d'oscillateur des transitions électroniques. La LHE de NTH3 s'est révélée nettement supérieure, dépassant 73 % en milieu de solvant polaire (DMSO). Cette forte capacité d'absorption de l'énergie lumineuse indique que NTH3 est particulièrement adapté aux applications dans les dispositifs de conversion d'énergie solaire. Ainsi, l'énergie de liaison électron-trou indique que la séparation des excitons est plus facile dans le composé NTH3 que dans NTH2 et NTH1, faisant de NTH3 la candidate la plus prometteuse pour des applications optoélectroniques.

Dans la continuité de ce travail, nous proposons :

- De synthétiser les structures NTH et d'évaluer leur stabilité thermique.
- D'approfondir l'étude de leurs propriétés physicochimiques, telles que : la densité d'états électroniques, le moment dipolaire, la mobilité des porteurs de charge...
- De tester leurs performances photovoltaïques, en particulier celles de NTH3, dans des dispositifs hybrides ou multicouches.

Annexes

Annexe A. Paramètres géométriques de structures NTH1, NTH2 et NTH3

Tableau 1. Comparaison entre les paramètres géométriques de la molécule NTH1 obtenus par la DRX et ceux calculés par la DFT/ MPW1PW91/6-311G (d, p)

Distances interatomiques (Å)	DRX	DFT/ MPW1PW91
O2–N2	1,221(2)	1,215
O1–N2	1,230(2)	1,217
S1–C11	1,71(16)	1,719
S1–C8	1,711(16)	1,727
C11–C6	1,733(18)	1,733
C8–C9	1,365(2)	1,379
C8–C7	1,451(2)	1,445
C1–C2	1,388(2)	1,31
C1–C6	1,396(2)	1,403
C1–N1	1,416(2)	1,391
N2–C11	1,433(2)	1,438
C7–N1	1,265(2)	1,273
C9–C10	1,400(2)	1,406
C6–C5	1,385(2)	1,386
C10–C11	1,353(2)	1,367
C3–C4	1,373(3)	1,389
C3–C2	1,386(2)	1,385
C4–C5	1,377(3)	1,388

Angles de valences (°)	DRX	DFT/ MPW1PW91
C11–S1–C8	88,97(8)	89,382
C9–C8–C7	126,02(15)	126,731
C9–C8–S1	112,73(12)	112,573
C7–C8–S1	121,24(12)	120,696
C2–C1–C6	118,16(15)	117,935
C2–C1–N1	122,44(15)	122,587
C6–C1–N1	119,33(16)	119,381
O2–N2–O1	124,26(16)	125,849
O2–N2–C11	118,26(17)	117,219
O1–N2–C11	117,47(16)	116,932
N1–C7–C8	122,37(16)	121,241
C8–C9–C10	112,84(15)	112,780
C1–C6–C11	119,91(13)	119,722
C11–C10–C9	110,44(15)	110,714
C10–C11–N2	125,84(15)	125,497
C10–C11–S1	115,02(12)	114,551
N2–C11–S1	119,14(13)	119,952
C7–N1–C1	117,41(15)	120,306
C4–C3–C2	119,79(18)	119,937
C3–C2–C1	121,02(16)	121,167
C3–C4–C5	120,46(16)	119,923
C4–C5–C6	119,81(16)	120,020

Angles dièdres (°)	DRX	DFT/ MPW1PW91
C11–S1–C8–C9	0,13(14)	-0,008
C11–S1–C8–C7	-179,47(14)	-179,945
C9–C8–C7–N1	-179,69(17)	-179,060
S1–C8–C7–N1	-0,1(2)	0,869
C7–C8–C9–C10	179,26(16)	179,934
S1–C8–C9–C10	-0,3(2)	0,001
C2–C1–C6–C5	-0,9(3)	-1,343

N1–C1–C6–C5	-178,07(16)	-177,859
C2–C1–C6–C11	179,42(13)	-179,808
N1–C1–C6–C11	2,3(2)	3,676
C8–C9–C10–C11	0,4(2)	0,009
C9–C10–C11–N2	179,98(16)	-179,944
C9–C10–C11–S1	-0,3(2)	-0,015
O2–N2–C11–C10	0,6(3)	-0,294
O1–N2–C11–C10	-179,41(18)	179,735
O2–N2–C11–S1	-179,09(13)	179,781
O1–N2–C11–S1	0,9(2)	-0,191
C8–S1–C11–C10	0,09(14)	0,013
C8–S1–C11–N2	179,85(14)	179,946
C8–C7–N1–C1	-176,92(15)	-176,329
C2–C1–N1–C7	44,8(2)	42,514
C6–C1–N1–C7	-138,15(17)	-141,139
C4–C3–C2–C1	0,3(3)	0,150
C6–C1–C2–C3	0,0(3)	0,740
N1–C1–C2–C3	177,08(17)	177,137
C2–C3–C4–C5	0,3(3)	-0,467
C3–C4–C5–C6	-1,2(3)	-0,130
C1–C6–C5–C4	1,5(3)	1,056
C11–C6–C5–C4	-178,82(15)	179,527

Tableau 2. Comparaison entre les paramètres géométriques de la molécule NTH2 obtenus par la DRX et ceux calculés par la DFT/ MPW1PW91/6-311G (d, p)

Distances interatomiques (Å)	DRX	DFT/ MPW1PW91
C1–C2	1,355(3)	1,367
C1–N1	1,436(3)	1,438
C1–S1	1,705(2)	1,719
C2–C3	1,396(3)	1,406
C3–C4	1,371(3)	1,379
C4–C5	1,452(3)	1,445

C4–S1	1,717(2)	1,727
C5–N2	1,264(3)	1,273
C6–C7	1,383(3)	1,399
C6–C11	1,388(3)	1,397
C6–N2	1,416(3)	1,397
C7–C8	1,386(3)	1,385
C8–C9	1,371(3)	1,388
C8–C11	1,736(2)	1,742
C9–C10	1,378(4)	1,390
C10–C11	1,376(4)	1,385
N1–O2	1,222(3)	1,215
N1–O1	1,228(3)	1,217
Angles de valences (°)		
	DRX	DFT/ MPW1PW91
C2–C1–N1	125,9(2)	125,551
C2–C1–S1	114,61(17)	114,517
N1–C1–S1	119,45(17)	119,933
C1–C2–C3	111,0(2)	110,736
C4–C3–C2	112,5(2)	112,802
C3–C4–C5	127,2(2)	126,758
C3–C4–S1	112,58(16)	112,525
C5–C4–S1	120,20(16)	120,717
N2–C5–C4	120,5(2)	121,267
C7–C6–C11	119,9(2)	119,509
C7–C6–N2	122,64(19)	122,807
C11–C6–N2	117,4(2)	117,648
C6–C7–C8	119,1(2)	119,306
C9–C8–C7	121,5(2)	121,598
C9–C8–C11	119,50(18)	119,375

C7-C8-C11	119,00(17)	119,025
C8-C9-C10	118,6(2)	118,669
C11-C10-C9	121,2(2)	120,814
C10-C11-C6	119,6(2)	120,063

Angles dièdres (°)	DRX	DFT/ MPW1PW91
O2-N1-C1-S1	-179,84	179,781
C4-C5-N2-C6	177,60(3)	-176,329
C3-C4-C5-N2	174,50(1)	-179,060
C11-C6-N2-C5	145,50(2)	-141,139

Tableau 3. Comparaison entre les paramètres géométriques de la molécule NTH3 obtenus par la DRX et ceux calculés par la DFT/ MPW1PW91/6-311G (d, p)

Distances interatomiques (Å)	DRX	DFT/ MPW1PW91
C1-C6	1,378(5)	1,389
C1-C2	1,378(4)	1,385
C1-C11	1,736(3)	1,742
C2-C3	1,391(4)	1,389
C3-C4	1,381(4)	1,388
C4-O3	1,375(3)	1,373
C4-C5	1,376(4)	1,390
C5-C6	1,390(4)	1,384
C7-C8	1,360(4)	1,39
C7-O3	1,387(3)	1,366
C7-C12	1,390(4)	1,396
C8-C9	1,391(4)	1,383
C9-C10	1,386(4)	1,397
C10-C11	1,388(4)	1,399
C10-N2	1,419(3)	1,395
C11-C12	1,383(3)	1,385
C12-C12	1,725(3)	1,730

C13-N2	1,269(3)	1,274
C13-C14	1,450(3)	1,444
C14-C15	1,366(4)	1,379
C14-S1	1,713(3)	1,728
C15-C16	1,400(4)	1,406
C16-C17	1,348(4)	1,367
C17-N1	1,428(3)	1,438
C17-S1	1,707(2)	1,719
N1-O2	1,215(3)	1,214
N1-O1	1,218(4)	1,217

Angles de valences (°)	DRX	DFT/ MPW1PW91
C6-C1-C2	121,2(3)	120,637
C6-C1-C11	119,4(2)	119,632
C2-C1-C11	119,3(3)	119,731
C1-C2-C3	118,5(3)	119,853
C4-C3-C2	120,3(3)	119,541
O3-C4-C5	116,1(3)	115,825
O3-C4-C3	123,0(2)	123,697
C5-C4-C3	121,0(3)	120,470
C4-C5-C6	118,9(3)	119,906
C1-C6-C5	120,1(3)	119,593
C8-C7-O3	119,7(2)	119,380
C8-C7-C12	119,3(2)	119,211
O3-C7-C12	120,7(2)	121,240
C7-C8-C9	120,7(2)	120,663
C10-C9-C8	120,4(2)	120,282
C9-C10-C11	118,9(2)	119,132
C9-C10-N2	116,3(2)	117,586

C11-C10-N2	124,8(2)	123,235
C12-C11-C10	120,2(2)	120,213
C11-C12-C7	120,5(2)	120,446
C11-C12-C12	119,4(2)	119,698
C7-C12-C12	120,10(19)	119,839
N2-C13-C14	121,9(3)	121,249
C15-C14-C13	126,3(3)	126,767
C15-C14-S1	112,38(19)	112,519
C13-C14-S1	121,3(2)	120,714
C14-C15-C16	113,0(3)	112,802
C17-C16-C15	110,3(2)	110,737
C16-C17-N1	125,9(2)	125,564
C16-C17-S1	115,0(2)	114,529
N1-C17-S1	119,1(02)	119,907
O2-N1-O1	123,7(3)	125,891
O2-N1-C17	118,4(3)	117,210
O1-N1-C17	118,0(3)	116,889
C13-N2-C10	120,2(2)	120,745
C4-O3-C7	118,9(2)	119,296
C17-S1-C14	89,30(12)	89,414

Angles dièdres (°)	DRX	DFT/ MPW1PW91
C6-C1-C2-C3	-1,6(5)	0,045
C11-C1-C2-C3	178,2(2)	-179,949
C1-C2-C3-C4	-0,1(5)	-0,150
C2-C3-C4-O3	-179,9(3)	179,066
C2-C3-C4-C5	1,8(4)	0,152

O3-C4-C5-C6	179,9(2)	-179,044
C3-C4-C5-C6	-1,6(4)	-0,048
C2-C1-C6-C5	1,8(5)	0,060
C11-C1-C6-C5	-178,1(2)	-1179,946
C4-C5-C6-C1	-0,1(4)	-0,059
O3-C7-C8-C9	-175,8(3)	-175,414
C12-C7-C8-C9	-0,8(4)	-0,092
C7-C8-C9-C10	-0,9(5)	-1,860
C8-C9-C10-C11	1,7(4)	2,787
C8-C9-C10-N2	179,3(3)	-179,644
C9-C10-C11-C12	-0,7(4)	-1,792
N2-C10-C11-C12	-178,1(3)	-179,217
C10-C11-C12-C7	-1,0(4)	-0,136
C10-C11-C12-C12	177,3(2)	178,393
C8-C7-C12-C11	1,8(4)	1,089
O3-C7-C12-C11	176,7(2)	176,322
C8-C7-C12-C12	-176,5(2)	-177,437
O3-C7-C12-C12	-1,6(4)	-2,205
N2-C13-C14-C15	-178,1(3)	179,021
N2-C13-C14-S1	1,1(4)	-0,911
C13-C14-C15-C16	178,5(3)	-179,883
S1-C14-C15-C16	-0,7(3)	0,054
C14-C15-C16-C17	0,6(4)	-0,007
C15-C16-C17-N1	-179,2(3)	179,941
C15-C16-C17-S1	-0,1(3)	-0,044
C16-C17-N1-O2	-1,9(4)	0,278
S1-C17-N1-O2	179,1(2)	-179,737
C16-C17-N1-O1	178,8(3)	-179,740

S1-C17-N1-O1	-0,2(4)	0,244
C14-C13-N2-C10	177,6(2)	177,656
C9-C10-N2-C13	173,8(2)	148,054
C11-C10-N2-C13	-8,8(4)	-34,484
C5-C4-O3-C7	-163,4(2)	-174,869
C3-C4-O3-C7	18,2(4)	6,171
C8-C7-O3-C4	-114,7(3)	-101,261
C12-C7-O3-C4	70,5(3)	83,514
C16-C17-S1-C14	-0,2(2)	0,063
N1-C17-S1-C14	178,9(2)	-179,923
C15-C14-S1-C17	0,5(2)	-0,065
C13-C14-S1-C17	-178,8(2)	179,876

Annexe B. Caractéristiques des transitions électroniques dans les matériaux NTH1, NTH2 et NTH3

Tableau 4. Caractéristiques des transitions électroniques dans les matériaux NTH1, NTH2 et NTH3.

NTH1						
	Transitions électroniques	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Contribution (%)	Caractère/OM
Sans solvant $\epsilon=1$	S0→S1	398,52	3,111	0,261	92	HOMO→LUMO
	S0→S2	328,73	3,771	0,046	91	HOMO-1→LUMO
	S0→S3	324,77	3,818	0,011	19	HOMO-5→LUMO
					63	HOMO-4→LUMO
	S0→S4	310,29	3,996	0,309	74	HOMO-2→LUMO
	S0→S5	288,95	4,291	0,012	87	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	287,46	4,313	0,001	82	HOMO-8→LUMO
					12	HOMO-8→LUMO+1
	S0→S7	271,86	4,561	0,144	10	HOMO-5→LUMO
					64	HOMO→LUMO+1
S0→S8	255,47	4,853	0,046	45	HOMO-5→LUMO	
				19	HOMO-4→LUMO	
				22	HOMO→LUMO+1	
S0→S9	245,85	5,043	0,021	46	HOMO-1→LUMO+1	
				40	HOMO→LUMO+2	
S0→S10	237,59	5,219	0,003	40	HOMO-7→LUMO	
				44	HOMO-6→LUMO	
Chloroforme $\epsilon=4,9$	S0→S1	410,40	3,021	0,356	95	HOMO → LUMO
	S0→S2	334,07	3,711	0,081	97	HOMO-1 → LUMO
	S0→S3	320,26	3,871	0,242	11	HOMO-4→LUMO
					71	HOMO-2→LUMO
S0→S4	313,96	3,949	0,054	67	HOMO-5→LUMO	

					15	HOMO-2→LUMO
	S0→S5	298,46	4,154	0,025	95	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	280,57	4,419	0,005	84	HOMO-7→LUMO
					11	HOMO-7→LUMO+1
	S0→S7	276,30	4,487	0,152	13	HOMO-4→LUMO
					67	HOMO→LUMO+1
	S0→S8	260,29	4,763	0,075	60	HOMO-4→LUMO
					23	HOMO→LUMO+1
	S0→S9	247,37	5,012	0,017	53	HOMO-1→LUMO+1
					36	HOMO→LUMO+2
	S0→S10	234,10	5,296	0,022	63	HOMO-6→LUMO
					21	HOMO-2→LUMO+1
Ethanol	S0→S1	410,43	3,021	0,349	95	HOMO→LUMO
$\epsilon=24,31$	S0→S2	334,87	3,703	0,076	97	HOMO-1→LUMO
	S0→S3	320,41	3,87	0,264	79	HOMO-2→LUMO
	S0→S4	311,44	3,981	0,025	76	HOMO-5→LUMO
	S0→S5	300,82	4,122	0,024	95	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	278,48	4,452	0,022	74	HOMO-7→LUMO
	S0→S7	276,45	4,485	0,128	13	HOMO-7→LUMO
					14	HOMO-4→LUMO
					57	HOMO→LUMO+1
	S0→S8	260,54	4,759	0,078	60	HOMO-4→LUMO
					25	HOMO→LUMO+1
	S0→S9	247,40	5,012	0,015	54	HOMO-1→LUMO+1
					35	HOMO→LUMO+2
	S0→S10	233,14	5,318	0,055	19	HOMO-6→LUMO
					56	HOMO-2→LUMO+1
Méthanol	S0→S1	410,07	3,024	0,344	95	HOMO→LUMO
$\epsilon=32,63$	S0→S2	334,85	3,703	0,074	97	HOMO-1→LUMO
	S0→S3	320,23	3,872	0,264	79	HOMO-2→LUMO
	S0→S4	311,25	3,983	0,025	76	HOMO-5→LUMO
	S0→S5	300,86	4,122	0,023	95	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	278,35	4,454	0,024	73	HOMO-7→LUMO
					10	HOMO→LUMO+1
	S0→S7	276,39	4,486	0,125	15	HOMO-7→LUMO

					14	HOMO-4→LUMO
					56	HOMO→LUMO+1
	S0→S8	260,42	4,761	0,077	60	HOMO-4→LUMO
					26	HOMO→LUMO+1
	S0→S9	247,38	5,012	0,015	54	HOMO-1→LUMO+1
					35	HOMO→LUMO+2
	S0→S10	233,06	5,32	0,056	17	HOMO-6→LUMO
					57	HOMO-2→LUMO+1
DMSO	S0→S1	441,18	3,015	0,359	95	HOMO →LUMO
$\epsilon=46,83$	S0→S2	335,07	3,700	0,080	97	HOMO-1 → LUMO
	S0→S3	320,87	3,864	0,264	80	HOMO-2→LUMO
	S0→S4	311,17	3,984	0,021	77	HOMO-5→LUMO
	S0→S5	301,38	4,114	0,025	95	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	278,30	4,455	0,031	69	HOMO-7→LUMO
					13	HOMO→LUMO+1
	S0→S7	276,52	4,484	0,120	19	HOMO-7→LUMO
					12	HOMO-4→LUMO
					54	HOMO→LUMO+1
	S0→S8	260,83	4,753	0,081	60	HOMO-4→LUMO
					25	HOMO→LUMO+1
	S0→S9	247,42	5,011	0,015	54	HOMO-1→LUMO+1
					35	HOMO→LUMO+2
	S0→S10	233,17	5,317	0,059	14	HOMO-6→LUMO
					59	HOMO-2→LUMO+1
Eau	S0→S1	410,20	3,023	0,346	95	HOMO→LUMO
$\epsilon=78,39$	S0→S2	334,95	3,702	0,075	97	HOMO-1→LUMO
	S0→S3	320,34	3,870	0,265	79	HOMO-2→LUMO
	S0→S4	310,96	3,987	0,023	76	HOMO-5→LUMO
	S0→S5	301,19	4,117	0,023	95	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	278,15	4,458	0,030	69	HOMO-7→LUMO
					13	HOMO→LUMO+1
	S0→S7	276,37	4,486	0,118	19	HOMO-7→LUMO
					13	HOMO-4→LUMO
					53	HOMO→LUMO+1
	S0→S8	260,49	4,76	0,078	60	HOMO-4→LUMO

					26	HOMO→LUMO+1
S0→S9	247,38	5,012	0,015	54		HOMO-1→LUMO+1
				35		HOMO→LUMO+2
S0→S10	233,02	5,321	0,058	14		HOMO-6→LUMO
				60		HOMO-2→LUMO+1

NTH2

	Transitions électroniques	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Contribution (%)	Caractère/OM
Sans solvant $\epsilon=1$	S0→S1	384,10	3,228	0,36	9	HOMO→LUMO
	S0→S2	326,68	3,795	0,067	91	HOMO-1→LUMO
	S0→S3	324,86	3,817	0,002	35	HOMO-5→LUMO
					43	HOMO-4→LUMO
	S0→S4	309,68	4,003	0,25	12	HOMO-5→LUMO
					71	HOMO-2→LUMO
	S0→S5	288,94	4,291	0,015	90	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	287,60	4,311	0,001	84	HOMO-7→LUMO
					13	HOMO-7→LUMO+1
	S0→S7	270,39	4,585	0,144	13	HOMO-5→LUMO
16					HOMO-4→LUMO	
12					HOMO-2→LUMO	
45					HOMO→LUMO+1	
S0→S8	256,52	4,833	0,066	21	HOMO-5→LUMO	
				25	HOMO-4→LUMO	
				42	HOMO→LUMO+1	
S0→S9	244,52	5,071	0,026	54	HOMO-1→LUMO+1	
				32	HOMO→LUMO+2	
				60	HOMO-2→LUMO+1	
S0→S10	228,68	5,422	0,032	14	HOMO-1→LUMO+1	
				11	HOMO→LUMO+2	
Chloroforme $\epsilon=4,9$	S0→S1	397,71	3,117	0,475	95	HOMO→LUMO
	S0→S2	330,58	3,751	0,098	97	HOMO-1→LUMO
	S0→S3	319,14	3,885	0,143	17	HOMO-5→LUMO
14					HOMO-4→LUMO	

					58	HOMO-2→LUMO
	S0→S4	313,31	3,957	0,066	64	HOMO-5→LUMO
					23	HOMO-2→LUMO
	S0→S5	298,61	4,152	0,026	95	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	280,52	4,42	0,002	85	HOMO-7→LUMO
					11	HOMO-7→LUMO+1
					28	HOMO-4→LUMO
	S0→S7	274,98	4,509	0,151	10	HOMO-2→LUMO
					50	HOMO→LUMO+1
	S0→S8	261,80	4,736	0,103	47	HOMO-4→LUMO
					41	HOMO→LUMO+1
	S0→S9	246,26	5,035	0,022	57	HOMO-1→LUMO+1
					31	HOMO→LUMO+2
	S0→S10	231,68	5,352	0,039	67	HOMO-2→LUMO+1
Ethanol	S0→S1	397,91	3,116	0,463	95	HOMO→LUMO
$\epsilon=24,31$	S0→S2	330,92	3,747	0,097	97	HOMO-1→LUMO
	S0→S3	319,12	3,885	0,172	12	HOMO-4→LUMO
					71	HOMO-2→LUMO
	S0→S4	310,96	3,987	0,03	76	HOMO-5→LUMO
					10	HOMO-2→LUMO
	S0→S5	301,11	4,118	0,025	95	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	278,27	4,456	0,008	82	HOMO-7→LUMO
					10	HOMO-7→LUMO+1
					29	HOMO-4→LUMO
	S0→S7	275,50	4,500	0,139	10	HOMO-2→LUMO
					46	HOMO→LUMO+1
	S0→S8	261,91	4,734	0,107	45	HOMO-2→LUMO
					43	HOMO→LUMO+2
	S0→S9	246,41	5,032	0,021	57	HOMO-1→LUMO+1
					31	HOMO→LUMO+2
	S0→S10	232,10	5,342	0,038	68	HOMO-2→LUMO+1
Méthanol	S0→S1	397,50	3,119	0,456	95	HOMO→LUMO
$\epsilon=32,63$	S0→S2	330,86	3,747	0,095	97	HOMO-1→LUMO
	S0→S3	318,99	3,887	0,174	12	HOMO-4→LUMO
					71	HOMO-2→LUMO

	S0→S4	310,77	3,99	0,029	76	HOMO-5→LUMO
					10	HOMO-2→LUMO
	S0→S5	301,15	4,117	0,025	95	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	278,12	4,458	0,009	82	HOMO-7→LUMO
					10	HOMO-7→LUMO+1
					29	HOMO-4→LUMO
	S0→S7	275,47	4,501	0,138	10	HOMO-2→LUMO
					45	HOMO→LUMO+1
	S0→S8	261,75	4,737	0,106	45	HOMO-4→LUMO
					44	HOMO→LUMO+1
	S0→S9	246,39	5,032	0,021	57	HOMO-1→LUMO+1
					31	HOMO→LUMO+2
	S0→S10	232,09	5,342	0,038	68	HOMO-2→LUMO+1
DMSO	S0→S1	398,81	3,109	0,474	95	HOMO→LUMO
$\epsilon=46,83$	S0→S2	331,10	3,745	0,101	97	HOMO-1→LUMO
	S0→S3	319,44	3,881	0,172	12	HOMO-4→LUMO
					73	HOMO-2→LUMO
	S0→S4	310,71	3,990	0,025	77	HOMO-5→LUMO
	S0→S5	301,69	4,11	0,026	95	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	278,03	4,46	0,011	81	HOMO-7→LUMO
					10	HOMO-7→LUMO+1
	S0→S7	275,64	4,498	0,136	28	HOMO-4→LUMO
					45	HOMO→LUMO+1
	S0→S8	262,24	4,728	0,111	46	HOMO-4→LUMO
					43	HOMO→LUMO+1
	S0→S9	246,45	5,031	0,021	57	HOMO-1→LUMO+1
					32	HOMO→LUMO+2
	S0→S10	232,22	5,339	0,038	68	HOMO-2→LUMO+1
Eau	S0→S1	397,69	3,118	0,458	95	HOMO→LUMO
$\epsilon=78,39$	S0→S2	330,91	3,747	0,096	97	HOMO-1→LUMO
	S0→S3	319,07	3,886	0,175	12	HOMO-4→LUMO
					72	HOMO-2→LUMO
	S0→S4	310,49	3,993	0,027	77	HOMO-5→LUMO
	S0→S5	301,51	4,112	0,025	95	HOMO-3→LUMO
	S0→S6	277,88	4,462	0,011	81	HOMO-7→LUMO

				10	HOMO-7→LUMO+1
				29	HOMO-4→LUMO
S0→S7	275,52	4,500	0,135	10	HOMO-2→LUMO
				44	HOMO→LUMO+1
S0→S8	261,82	4,736	0,107	45	HOMO-4→LUMO
				44	HOMO→LUMO+1
S0→S9	246,41	5,032	0,020	57	HOMO-1→LUMO+1
				32	HOMO→LUMO+2
S0→S10	232,14	5,341	0,038	68	HOMO-2→LUMO+1

NTH3

	Transitions électroniques	λ_{abs} (nm)	E_{ex} (eV)	f	Contributio n (%)	Caractère/OM
Sans solvant $\epsilon=1$	S0→S1	401,83	3,086	0,144	90	HOMO→LUMO
	S0→S2	383,10	3,236	0,373	86	HOMO-1→LUMO
					48	HOMO-7→LUMO
	S0→S3	325,53	3,809	0,011	10	HOMO-7→LUMO+1
					34	HOMO-6→LUMO
	S0→S4	315,86	3,925	0,093	92	HOMO-2→LUMO
	S0→S5	308,70	4,016	0,21	12	HOMO-7→LUMO
					69	HOMO-4→LUMO
	S0→S6	293,77	4,220	0,001	97	HOMO-3→LUMO
	S0→S7	289,81	4,278	0,012	86	HOMO-5→LUMO
	S0→S8	288,17	4,303	0,001	83	HOMO-11→LUMO
					13	HOMO-11→LUMO+1
	S0→S9	277,79	4,463	0,109	73	HOMO→LUMO+1
					18	HOMO-6→LUMO
	S0→S10	271,85	4,561	0,082	12	HOMO-4→LUMO
					30	HOMO-1→LUMO+1
				21	HOMO→LUMO+1	
Chlorofome $\epsilon=4,9$	S0→S1	404,65	3,064	0,546	47	HOMO-1→LUMO
					49	HOMO→LUMO
	S0→S2	381,27	3,252	0,075	49	HOMO-1→LUMO
					50	HOMO→LUMO
	S0→S3	321,86	3,852	0,203	14	HOMO-4→LUMO

				68	HOMO-2→LUMO
				32	HOMO-7→LUMO
S0→S4	316,47	3,918	0,009	10	HOMO-6→LUMO
				22	HOMO-4→LUMO
				26	HOMO-2→LUMO
S0→S5	312,70	3,965	0,078	44	HOMO-7→LUMO
				41	HOMO-4→LUMO
S0→S6	299,20	4,144	0,024	94	HOMO-5→LUMO
S0→S7	289,04	4,29	0,001	99	HOMO-3→LUMO
S0→S8	280,94	4,413	0,021	77	HOMO-10→LUMO
				10	HOMO-10→LUMO+1
				20	HOMO-6→LUMO
S0→S9	279,14	4,442	0,185	25	HOMO-1→LUMO+1
				26	HOMO→LUMO+1
S0→S10	269,54	4,6	0,013	23	HOMO-6→LUMO
				62	HOMO→LUMO+1
S0→S1	404,44	3,066	0,556	40	HOMO-1→LUMO
				56	HOMO→LUMO
S0→S2	377,09	3,288	0,048	56	HOMO-1→LUMO
				42	HOMO→LUMO
S0→S3	322,47	3,845	0,208	15	HOMO-4→LUMO
				72	HOMO-2→LUMO
S0→S4	316,09	3,922	0,041	11	HOMO-6→LUMO
				48	HOMO-4→LUMO
				24	HOMO-2→LUMO
S0→S5	310,81	3,989	0,035	72	HOMO-7→LUMO
				15	HOMO-4→LUMO
S0→S6	301,67	4,110	0,023	95	HOMO-5→LUMO
S0→S7	287,04	4,319	0,002	98	HOMO-3→LUMO
				24	HOMO-6→LUMO
S0→S8	279,95	4,429	0,18	10	HOMO-4→LUMO
				20	HOMO-1→LUMO+1
				26	HOMO→LUMO+1
S0→S9	278,11	4,458	0,021	78	HOMO-10→LUMO
				10	HOMO-10→LUMO+1

Ethanol
 $\epsilon=24,31$

Méthanol $\epsilon=32,63$	S0→S10	268,07	4,625	0,051	32	HOMO-6→LUMO
					56	HOMO→LUMO+1
	S0→S1	404,04	3,069	0,550	39	HOMO-1→LUMO
					57	HOMO→LUMO
	S0→S2	376,78	3,291	0,048	58	HOMO-1→LUMO
					41	HOMO→LUMO
	S0→S3	322,38	3,846	0,206	14	HOMO-4→LUMO
					72	HOMO-2→LUMO
	S0→S4	316,06	3,922	0,044	11	HOMO-6→LUMO
					49	HOMO-4→LUMO
	S0→S5	310,62	3,992	0,035	24	HOMO-2→LUMO
					72	HOMO-7→LUMO
	S0→S6	301,71	4,109	0,023	14	HOMO-4→LUMO
					95	HOMO-5→LUMO
	S0→S7	286,91	4,321	0,002	98	HOMO-3→LUMO
					24	HOMO-6→LUMO
	S0→S8	279,91	4,43	0,181	11	HOMO-4→LUMO
					20	HOMO-1→LUMO+1
	S0→S9	277,97	4,460	0,019	26	HOMO→LUMO+1
					79	HOMO-10→LUMO
S0→S10	267,91	4,628	0,051	10	HOMO-10→LUMO+1	
				32	HOMO-6→LUMO	
DMSO $\epsilon=46,83$	S0→S1	405,27	3,059	0,571	56	HOMO→LUMO+1
					39	HOMO-1→LUMO
	S0→S2	376,62	3,292	0,044	57	HOMO-1→LUMO
					42	HOMO→LUMO
	S0→S3	322,85	3,840	0,212	16	HOMO-4→LUMO
					70	HOMO-2→LUMO
	S0→S4	316,20	3,921	0,041	10	HOMO-6→LUMO
					49	HOMO-4→LUMO
	S0→S5	310,57	3,992	0,03	26	HOMO-2→LUMO
					74	HOMO-7→LUMO
	S0→S6	302,24	4,102	0,024	13	HOMO-4→LUMO
					95	HOMO-5→LUMO

	S0→S7	286,78	4,323	0,002	98	HOMO-3→LUMO
					25	HOMO-6→LUMO
	S0→S8	280,07	4,427	0,186	11	HOMO-4→LUMO
					20	HOMO-1→LUMO+1
					27	HOMO→LUMO+1
	S0→S9	277,87	4,462	0,015	81	HOMO-10→LUMO
					10	HOMO-10→LUMO+1
	S0→S10	268,11	4,624	0,063	34	HOMO-6→LUMO
					53	HOMO→LUMO+1
Eau	S0→S1	404,21	3,067	0,554	38	HOMO-1→LUMO
$\epsilon=78,39$					58	HOMO→LUMO
	S0→S2	376,27	3,295	0,045	59	HOMO-1→LUMO
					40	HOMO→LUMO
	S0→S3	322,52	3,844	0,207	14	HOMO-4→LUMO
					72	HOMO-2→LUMO
	S0→S4	316,10	3,922	0,046	11	HOMO-6→LUMO
					50	HOMO-4→LUMO
					24	HOMO-2→LUMO
	S0→S5	310,34	3,995	0,031	74	HOMO-7→LUMO
					13	HOMO-4→LUMO
	S0→S6	302,06	4,105	0,023	95	HOMO-5→LUMO
	S0→S7	286,66	4,325	0,002	98	HOMO-3→LUMO
					25	HOMO-6→LUMO
	S0→S8	279,95	4,429	0,185	11	HOMO-4→LUMO
					20	HOMO-1→LUMO+1
					28	HOMO→LUMO+1
	S0→S9	277,71	4,465	0,014	81	HOMO-10→LUMO
					10	HOMO-10→LUMO+1
	S0→S10	267,80	4,63	0,058	33	HOMO-6→LUMO
					55	HOMO→LUMO+1