

## AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

**Madame Giovana AIBARA PASCHOAL**

Candidate au Doctorat de Chimie polymères,  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :  
*modélisation de matériaux organiques stables et nouveaux pour des cellules opv à haut rendement*

Dirigée par Monsieur DIDIER BEGUE et Monsieur ROGER HIORNS

le 9 septembre 2024 à 14h00

Lieu : 2 Av. du Président Pierre Angot, IPREM, 64053, Pau Cedex 9

Salle : Amphithéâtre IPREM

### Composition du jury :

|   |  |                       |
|---|--|-----------------------|
| M. DIDIER BEGUE, Professeur                     | Université de Pau et des Pays de l'Adour | Directeur de thèse    |
| M. Roger HIORNS, Directeur de recherche CNRS    | CNRS/UPPA                                | Co-directeur de thèse |
| M. Sergey KRASNOSHCHKOV, Professor              | Lomonosov Moscow State University        | Rapporteur            |
| Mme Lucimara ROMAN, Professor                   | Federal University of Parana             | Rapporteuse           |
| Mme Laurence VIGNAU, Professeur                 | Bordeaux-INP/ENSMAC                      | Examinatrice          |
| M. Aurélien VITERISI, Maître de conférences HDR | Université de Pau et des Pays de l'Adour | Examineur             |

**Mots-clés :** Dispositifs photovoltaïques, Modélisation, Polymères conjugués,

**Résumé :**

Les cellules photovoltaïques organiques (OPV) sont des dispositifs qui utilisent des matériaux semi-conducteurs pour générer un photocourant à partir de la lumière incidente qui frappe le dispositif. Le premier processus en jeu dans l'effet photovoltaïque est l'absorption de lumière, soit l'interaction entre les photons incidents et les électrons des molécules de la couche active du dispositif. Il apparaît donc évident qu'il convient d'employer des matériaux présentant une absorption maximale dans la gamme de la plus forte irradiance solaire. Les systèmes conjugués, dont les anneaux aromatiques créent des recouvrements d'orbitales  $\pi$ , sont des candidats idéaux puisqu'ils facilitent la délocalisation des électrons le long de l'ossature polymère. La modélisation *ab initio* est un outil puissant pour qui cherche à concevoir ces nouveaux matériaux, puisqu'elle permet de prédire avec une grande fiabilité des propriétés électroniques telles que les gaps optiques et électroniques, l'affinité électronique ou encore le potentiel d'ionisation, auxquelles les performances des dispositifs OPV sont fortement corrélées. Concevoir une nouvelle molécule à l'appui des calculs théoriques nécessite une compréhension approfondie de la structure du polymère, le jeu consistant à combiner des blocs porteurs de fonctions chimiques différentes afin d'ajuster les propriétés optoélectroniques. Le travail présente une étude théorique descriptive (benchmark) des propriétés électroniques évoquées ci-avant, calculées pour une série de composés de type PM6, PTBT-Th, P3HT, C/CPCT-T-BT-T, CPT-BT, Si/CPT-TPD, BDT2-T-ffBT-T, BDT2-T-BT-T, BDT2-T-HTAZ-T, Si/CPDP-T-BT-T, et pour une autre série molécules de cœur  $\pi$  de type oxybenzodithiophènes, benzotriazoles, piazthiolebenzothiadiazole et N-isopropylcarbazole. Les calculs réalisés sont de type DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) et TD-DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps), et ont été réalisés via Gaussian16, en employant la fonctionnelle B3LYP et un ensemble de bases 6-31G(d). Cette thèse vise à fournir une compréhension approfondie des propriétés optiques et électroniques des matériaux, en regard de ces mêmes paramètres pour les matériaux couramment employés dans les dispositifs OPV. D'autres approches basées sur la densité électronique ont également été considérées pour soutenir l'analyse des interactions non covalentes. Nous avons constaté, via les optimisations réalisées sur les systèmes moléculaires auto-assemblés, que les interactions des systèmes  $\pi$  entre molécules voisines, ont un impact plus important sur les propriétés optoélectroniques que les chaînes latérales qui y sont attachées. Nous avons ainsi montré qu'il est possible de remplacer les longues chaînes latérales ramifiées par des groupes méthyles réduit le coût computationnel sans changement majeur dans les résultats. Le traitement post-calculatoire de l'ensemble des interactions a été réalisé à l'aide du modèle de gradient indépendant (IGM) et a montré qu'il est possible de distinguer les interactions clés responsables de la stabilisation des systèmes (macro)moléculaires auto-assemblés telles qu'elles doivent exister dans le polymère conducteur des dispositifs OPV. Cette thèse nous a principalement permis d'établir la manière dont la structure moléculaire des agrégats affecte les propriétés électroniques d'un système. Notre travail pose également les bases d'un guide théorique pouvant servir de fil rouge à la conception de nouveaux matériaux présentant une absorption de lumière optimale pour un emploi dans les dispositifs OPV.