

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة فرحات عباس سطيف
UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
UFAS (ALGERIE)

Mémoire

Présenté à la Faculté des Sciences de L'Ingénieur
Département d'optique et de mécanique de précision
Pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Optique Appliquée

Par

Mlle MADOUI KARIMA

THEME



*Etude des propriétés optiques du colorant
utilisé dans la conception des Cellules
Photovoltaïques Nanocristallines.*



Soutenu le 21/06 /2007

Devant la commission d'examen:

S. BOUZID	M.C. à L'université de Sétif	Président
A.MEDJAHED	M.C. à L'université de Sétif	Rapporteur
A. MANALAH	C.C. à L'université de Sétif	Examineur
H. AMARDJIA	M.C. à L'université de Sétif	Examineur
Dj. ABDI	M.C. à L'université de Sétif	Examineur

Remerciements

Avant tout je remercie Allah tout puissant de m'avoir donné la force, le courage, et la patience de mettre en œuvre ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au niveau de trois laboratoires de l'université de Sétif., le laboratoire d'optique Appliquée, le laboratoire Dosage, Analyse et caractérisation en haute Résolution sous la responsabilité du Dr. H. Amardjia et le laboratoire de biologie.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Dr : A. Medjahed, qui m'a accordé le bon suivi de ce travail, ainsi je lui témoigne ici ma reconnaissance pour ses conseils et ses suggestions et surtout sa gentillesse incomparable.

Ma gratitude va aussi à ma famille qui m'a accordé la volonté et le courage nécessaire pour terminer ce travail, surtout mon frère Djamel qui m'a encouragé de continuer mes études supérieures.

Je remercie également tout ceux qui ont contribué, de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, surtout : Mr : M. SAADJA, Mme : H. Amardjiya, Mr: B. Bakhouche, Mr: Ben Attar, Mr : K. Rouba, Mr: Aräar, Mlle A. Guechi, Mlle H. Laouamri.

Que Monsieur le président de jury et ses membres, trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour avoir accepté de juger ce travail et faire partie du jury.

Je tient à remercier tous les techniciens des laboratoires de biologie, de chimie et d'optique pour leurs aides surtout: Kadour Et Rachid.

Je remercie également toute la communauté du département d'optique et mécanique de précision de l'université Ferhat Abbes -Sétif- : Enseignants, Administration.

-Merci bien-

-MSK-

Dédicace

A ceux qui me sont les plus chers au monde....

A ceux qui brûlaient une bougie pour illuminer mes chemins ténébreux...

A ceux qui sont synonyme de sacrifice, de générosité, d'affection et d'amour....

Mes très chers parents pour tout ce qu'ils ont investis comme sacrifices pour me voir un jour ce que je suis.

A mon très cher frère Djamel, sa femme, et leur enfants : Djadjigua, Youba.

A mon très cher frère Abdel Ghani et sa femme.

A mes très chères sœurs : Linda, Kahina & Samia.

A mes cousins et cousines : Ilyas, Abdel Nour ..Massinissa. Sami. Nassima, Lamia.

A tous mes oncles et leurs femmes.

A ma tante Lila et sa petite famille.

A toute la famille de Madoui & Souami.

A tout mes amis : Abba, Soraya, Hind, Khalissa, Mounira, Hassina, Mouna, Sabah, Zahira , Samira, Nathira, Rathia, Guesmi Abba, Noura, B. Noura et surtout Mutapha.

A toutes personnes que j'aime et qui m'aiment.

- MSK -

Sommaire

Introduction générale	01
------------------------------------	----

Chapitre I : Cellule nanocristalline à colorant

I-1. Généralité	03
I-2. Brève histoire des photopiles	03
I-3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque en silicium.....	05
I-4. Les cellules organiques en cours de développement ou d'industrialisation.....	06
I-5. La cellule de Graetzel.....	07
I-5-1. Introduction.....	07
I-5-2. Principales caractéristiques des composantes de la pile	09
I-5-3. Principe de fonctionnement	09
I-5-4. La photosynthèse.....	10
I-5-5. Lien existant entre le transfert d'électron de la cellule de Graetzel et une coupe dans les plantes	12
I-5-6. Lien existant entre le transfert d'électrons de la cellule de Graetzel et la cellule photovoltaïque classique.....	13
I-5-7. Un rendement appréciable grâce à la nano-structure	13
I-5-8. Le colorant.....	14

Chapitre II : Les Colorants

II-1. Généralités	15
II-2. Définitions	15
II-3. Historique des colorants.....	16
II-4. Classification des colorants.....	16
II-4-1. Les colorants naturels.....	16
II-4-2. Les colorants synthétiques.....	16
II-5. Constituants des colorants.....	17
II-6. Les propriétés physico-chimiques des colorants.....	18
II-7. Applications industrielles	19
II-8. Choix du colorant	19
II-8-1. Les colorants utilisés dans les cellules de Graetzel	20

Chapitre III : Interaction lumière matière et Appareillages d'Analyse

III-1. Introduction.....	26
III-2. Les radiations électromagnétiques	26
III-2-1. La théorie ondulatoire du rayonnement électromagnétique	27
III-2-2. La théorie quantique du rayonnement électromagnétique.....	28
III-3. Structure photochimique des molécules.....	28
III-4. Systèmes conjugués.....	30
III-4-1. Chromophores des systèmes conjugués.....	30
III-5. Energie des molécules.....	31
III-6. Evolution de l'énergie d'absorption par la matière.....	32
III-7. Les propriétés optiques	33
III-7-1. Lois d'absorption de la lumière.....	33
III-7-2. Détermination de la bande interdite optique.....	35
III-7.3. Polarisation et pouvoir rotatoire.....	36
III-8. Appareillage d'analyse.....	37
III-8-1. Spectrophotomètre UV-visible.....	37

III-8-2. Spectromètre infrarouge	41
III-8-3. Réfractomètre d'Abbé	46
III-8-4. Microscope de Polarisation	48
<i>Chapitre IV : Partie expérimentale</i>	
IV-1. Introduction.....	50
IV-2. Etude des propriétés physico-chimiques et optiques des colorants synthétiques.....	51
IV-2-1. Etude des propriétés physico-chimiques.....	51
IV-2-1-1. Structures chimiques des colorants synthétiques utilisés.....	51
IV-2-1-2. Préparation des solutions des colorants.....	52
a. Méthode de préparation des dilutions.....	52
b. Résultats et discussions.....	54
IV-2-1-3. Analyse par IR	59
a. Réalisation des pastilles	59
b. Résultats et discussions.....	59
IV-2-1-4. Détermination du taux d'absorption de l'éosine Y et du rouge neutre en fonction de la concentration.....	63
IV-2-1-5. Calcul du taux d'absorption en fonction de la longueur d'onde.....	65
IV-2-1-6. Calcul de l'énergie de gap.....	65
IV-2-1-7. Etude de la stabilité des deux colorants.....	66
a. En fonction du temps	66
b. En fonction de la température	67
IV-2-2. Etude des propriétés optiques	72
IV-2-2-1. Mesure de l'indice de réfraction	72
a. Mesure de l'indice de réfraction en fonction de la concentration.....	72
b. Mesure de l'indice de réfraction en fonction de la température	72
IV-2-2-2. Mesure du pouvoir rotatoire	73
IV-2-2-3. Analyse des concentrations des solutions par imagerie	74
a. Présentation du montage	74
b. Résultats et discussion	75
IV-2-3. Mélange des colorants	78
IV-3. Etude des propriétés physico-chimiques et optiques des colorants naturels	81
IV-3-1. Rappel sur les produits utilisés	81
IV-3-2. Préparation d'extraits des colorants naturels	82
IV-3-2-1 Résultats expérimentaux et discussions.....	84
IV-3-3. Etude de la stabilité des colorants naturels en fonction du temps	88
IV-3-4. Etude de l'Adhérence d'extrait de feuilles d'olivier sur la couche de TiO ₂	90
IV-3-5. Détermination du taux d'absorption de la solution d'olivier et celle de la fraise en fonction de la concentration et de la longueur d'onde	91
IV-3-5-1. Détermination du taux d'absorption des colorants choisis en fonction de la concentration.....	91
IV-3-5-2. Calcul du taux d'absorption en fonction de la longueur d'onde	91
IV-3-6. Calcul de l'énergie de gap	92
IV-3-7. Effet de la température sur le taux d'absorbance des colorants	93
IV-3-8. Etude des propriétés optiques	96
IV-3-8-1. Mesure du pouvoir rotatoire	96
IV-3-8-2. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température	96
IV-4. Interprétation générale	97
Conclusion	99
Références Bibliographie	100
Annexe	

Introduction Générale

Ces dernières années, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure, de nombreuses voies de recherche se sont orientées vers l'utilisation des énergies renouvelables dont l'énergie solaire.

L'énergie solaire photovoltaïque est une énergie renouvelable car elle utilise une source d'énergie d'origine naturelle, qui est le soleil. Elle constitue une alternative aux énergies fossiles à plusieurs titres ; elle est inépuisable, elle peut être produite localement et selon les besoins locaux, elle préserve l'environnement car elle n'émet pas de gaz à effet de serre. Cette énergie est produite par un dispositif appelé cellule photovoltaïque ou photopile qui transforme l'énergie lumineuse en courant électrique.

Les cellules photovoltaïques représentent la solution la plus simple et la plus sûre pour satisfaire les besoins en électricité à bord des satellites. Cependant, à l'échelle terrestre, les applications restent limitées à cause de la méthode de production des photopiles qui est laborieuse et difficile, et donc très chère ; car il faut une grande quantité d'énergie pour obtenir un cristal pur. Aujourd'hui, le silicium, sous toutes ses formes : mono-cristalline, poly-cristalline, amorphe, est encore à plus de 80% le matériau de base des photopiles mais peut être pas pour très longtemps. En effet, après s'être imposés dans le domaine de l'optique, les matériaux organiques deviennent de plus en plus la technologie clef de la prochaine révolution électrique à faible coût.

Les cellules photovoltaïques organiques présentent de réelles perspectives d'avenir. Le sujet connaît aujourd'hui un regain d'intérêt en Europe, aux Etats-Unis et au Japon avec un effort de recherche important. En effet, certains chercheurs ont développé un modèle de cellule photovoltaïque, à la fois organique et inorganique « cellule de Graetzel » qui offre de nombreux avantages par rapport aux cellules traditionnelles, par exemple: son coût est réduit et elle est assez simple à produire. Ils ont élaboré une cellule photovoltaïque nanocristalline qui reproduit la photosynthèse des plantes ; Les chromophores c'est-à-dire des molécules organiques pigmentées « colorant », absorbent la lumière et libèrent ainsi des électrons.

Le colorant est un composé chimique d'origine naturel, il permet de fixer une couleur sur différents supports. La chimie des colorants couvre une grande importance scientifique et technique. Aujourd'hui les colorants présentent un large domaine d'applications industrielles à large usage dans le textile, l'alimentaire et le cosmétique.

Le colorant constitue l'élément clé des cellules solaires, il doit satisfaire plusieurs exigences :

- Son spectre d'absorption de la lumière doit être étendu sur le plus large domaine spectral possible, de manière à permettre l'interception d'une importante part du rayonnement solaire.
- Une fois excitée par l'absorption d'un photon lumineux, la molécule de colorant doit être capable d'injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur.
- Il doit en outre posséder une excellente stabilité lui permettant d'assurer les dizaines, voire les centaines de millions de cycles excitation-oxydation- réduction qu'il sera appelé à subir durant les vingt années ou plus de fonctionnement d'une cellule solaire.

Introduction Générale

L'objectif de notre travail est de mener une étude théorique et expérimentale sur des colorants déjà étudiés et d'autres colorants nouveaux, destinés pour la fabrication des cellules solaires nanocristallines « cellules de Graetzel ». En effet les colorants organiques utilisés « synthétique ou naturel » peuvent entrer dans la composition des cellules solaires photovoltaïques à partir des couches nanocristallines de TiO₂. Ces dernières jouent un rôle très important dans la conversion de la lumière en électricité.

Le présent travail comporte quatre chapitres:

Le premier chapitre, évoque le principe des différents types de cellules solaires en général et plus particulièrement les cellules photovoltaïques nanocristallines à colorant.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la structure ainsi que la nature des colorants synthétiques et naturels et leurs applications dans les cellules.

Le troisième chapitre présente l'étude de l'interaction de la lumière avec la matière, les états énergétiques de la molécule ainsi qu'une description de l'appareillage utilisé pour l'analyse de nos échantillons.

Le quatrième chapitre se rapporte à l'étude expérimentale des méthodes de préparation de différents colorants synthétiques et naturels, ainsi que la détermination de leurs propriétés optiques.

Les résultats obtenus, mettent en évidence le choix de certains colorants étudiés.

Enfin, on termine par une conclusion générale.

Chapitre I

Cellules Nanocristalines à Colorant

Chapitre I : Cellule Nanocristalline à Colorant

I-1. Généralité

Une cellule photovoltaïque ou photopile (Figure I-1), est un composant électronique, qui exposé à la lumière (photons), génère une tension électrique (volt) ; cet effet est appelé l'effet photovoltaïque [1].

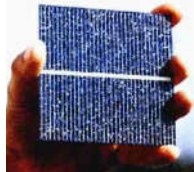


Figure I-1 : Image d'une cellule photovoltaïque

La photovoltaïque c'est la conversion directe de la lumière solaire en électricité. Le mot "photo" vient du grec qui veut dire lumière et "voltaïque" vient du nom d'un physicien Italien Alessandro Volta qui a beaucoup contribué à la découverte de l'électricité, et qui à partir de son nom on a aussi nommé l'unité de tension électrique le "volt"[1-3].

La photovoltaïque c'est la manière la plus élégante de produire de l'électricité. Elle se produit :

- ✓ sans bruit.
- ✓ sans parties mécaniques.
- ✓ sans que des produits toxiques soient libérés [4].

I-2. Brève histoire des photopiles

La découverte de l'effet photovoltaïque remonte à l'année 1839 quand le physicien français Edmond Becquerel à l'aide d'un électrolyte et deux électrodes métalliques, observa le changement de la tension d'une électrode en platine sous l'effet de l'illumination avec la lumière. Einstein expliqua le mécanisme en 1912, mais cela resta une curiosité scientifique de laboratoire [2].

La génération d'une petite quantité d'électricité par l'illumination de certains solides tels que le sélénium fut étudié par Heinrich Hertz dès les années 1870. Avec des rendements de l'ordre de 1%, le sélénium fut rapidement adopté par des photographes comme luxmètre.

De rapides progrès furent obtenus dès les années 1950 par les équipes des Bell Laboratories aux Etats-Unis qui fabriquèrent la première cellule au silicium cristallin avec un rendement de 4%. Ce furent en fait les programmes spatiaux qui donnèrent à cette technologie ces premières applications pratiques [5].

Son premier usage fut la fourniture d'électricité aux satellites de la NASA. Ainsi le satellite Vanguard fut-il le premier à être équipé de telles cellules en 1959. C'était le seul procédé non nucléaire d'alimenter des satellites en énergie. Les images satellites reçues par notre téléviseur ne nous parviennent que grâce à l'énergie photovoltaïque [6].



Dans les années 70, de grands groupes énergétiques, tels British Petroleum (BP) et Shell en Europe, ou Kyocera et Sanyo au Japon, voyaient dans l'énergie solaire un moyen d'échapper à la dépendance à l'égard des pays producteurs de pétrole. Ils se mettent alors à développer et à commercialiser des cellules photovoltaïques [7].

Pendant les années 70 et 80, des efforts ont été faits pour réduire les coûts de sorte que l'énergie photovoltaïque soit également utilisable pour des applications terrestres, la croissance de l'industrie fut spectaculaire.

Depuis le début des années 80, la quantité des modules photovoltaïques expédiés par an (mesurés en MW-Crêtes) a augmenté et le prix des modules (par Watt-Crête) diminuait au fur et à mesure que le nombre de modules fabriqués augmentait. Bien que le prix se soit quelque peu stabilisé, la quantité de modules photovoltaïques expédiés chaque année continue d'augmenter.

Au cours de ces dernières années, la production de modules photovoltaïques et leurs utilisations ont augmenté de façon spectaculaire, principalement grâce aux fonds versés par les gouvernements de certains pays pour la mise en place de systèmes photovoltaïques raccordés au réseau [8].

Cependant, à l'échelle terrestre, les applications restent limitées à cause de la méthode de production des photopiles qui est laborieuse et difficile, et donc, très chère car il faut une grande quantité d'énergie pour obtenir un cristal pur. Aujourd'hui, le silicium, sous toutes ses formes (monocristallin, polycristallin ou amorphe) est encore à plus de 80% le matériau de base des photopiles mais peut être pas pour très longtemps. En effet, après être imposés dans le domaine de l'optique, les matériaux organiques deviennent de plus en plus une technologie clef de la prochaine révolution électronique à faible coût. En une dizaine d'années seulement, les avancées scientifiques et technologiques, récemment couronnées par un prix Nobel de chimie, sont telles que les premiers produits de l'électronique organique, sont déjà sur le marché (diode électroluminescente, transistor, laser etc. sont déjà dans les écrans OLED, les imageurs d'empreintes digitales, etc.)[9].

Les cellules photovoltaïques organiques présentent de réelles perspectives d'avenir. Le sujet connaît aujourd'hui un regain d'intérêt en Europe, aux Etats-Unis et au Japon avec un effort de recherche important. Des industriels se positionnent de manière ambitieuse sur le sujet. Cet effort est suscité par la découverte de nouveaux matériaux (polymères semi-conducteurs) et par le développement d'axes de recherches innovants.

En effet, certains chercheurs ont développé un modèle de cellule photovoltaïque à la fois organique et inorganique (cellules de Graetzel) qui offre de nombreux avantages par rapport aux cellules traditionnelles. Ils ont élaboré une cellule photovoltaïque nanocristalline qui imite la photosynthèse des plantes, des chromophores, c'est-à-dire des molécules organiques pigmentées (colorant), absorbent la lumière et libèrent ainsi des électrons.

Cette cellule solaire à colorant possède de nombreux avantages par rapport à celle au silicium. Son coût est réduit, elle est assez simple à produire et elle offre une grande flexibilité dans le choix de la couleur du pigment, ce qui permet de l'adapter au spectre solaire en entier. De plus, ces cellules photovoltaïques peuvent être transparentes, peuvent être fabriquées sur un support flexible et donnent donc la possibilité de produire des piles solaires invisibles et plastiques à large échelle. Des études ont même montré que ces cellules solaires ont une excellente stabilité dans le temps (20 ans au minimum) et un coût du module d'environ 0,60 dollar par watt de puissance crête (Wp). A titre de comparaison, les cellules au silicium coûtent actuellement plus de 1 dollars/Wp [9, 10].

I-3. Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque en silicium « PVS »

Le bon fonctionnement d'une cellule PV nécessite plusieurs fonctions :

- ❖ Une absorption maximum de la lumière surtout le spectre solaire ;
- ❖ Une collecte efficace des porteurs (électrons et trous) générés par les photons.
- ❖ L'établissement d'une connexion électrique avec le circuit extérieur [4].

Principe de fonctionnement

La cellule photovoltaïque est composée d'un matériau semi-conducteur qui absorbe l'énergie lumineuse et la transforme directement en courant électrique. Le principe de fonctionnement de cette cellule fait appel aux propriétés du rayonnement et celles des semi-conducteurs [11].

Son principe peut être illustré par l'exemple suivant (Figure I-2), qui présente le cas d'une cellule au silicium :

- **La couche supérieure** de la cellule est composée d'un semi-conducteur de silicium de type N.
- **La couche inférieure** de la cellule est composée d'un semi-conducteur de silicium de type P.

Lorsqu'on met ces deux semi-conducteurs en contact (de manière à ce qu'il puisse y avoir la conduction), on crée une jonction PN [12].

Lorsqu'un photon ayant suffisamment d'énergie est absorbé par ce semi-conducteur, il produit la rupture d'une liaison de valence et libère un électron, particule négative, ce qui crée un "trou", chargé positivement. C'est ce que l'on nomme l'effet photovoltaïque et qui crée une différence de potentiel entre les deux couches, qui doit permettre le passage des électrons entre les deux plaques [11]. Deux électrodes sont placées, l'une au niveau de la couche supérieure et l'autre au niveau de la couche inférieure ; une différence de potentiel électronique et un courant électrique sont créés [12].

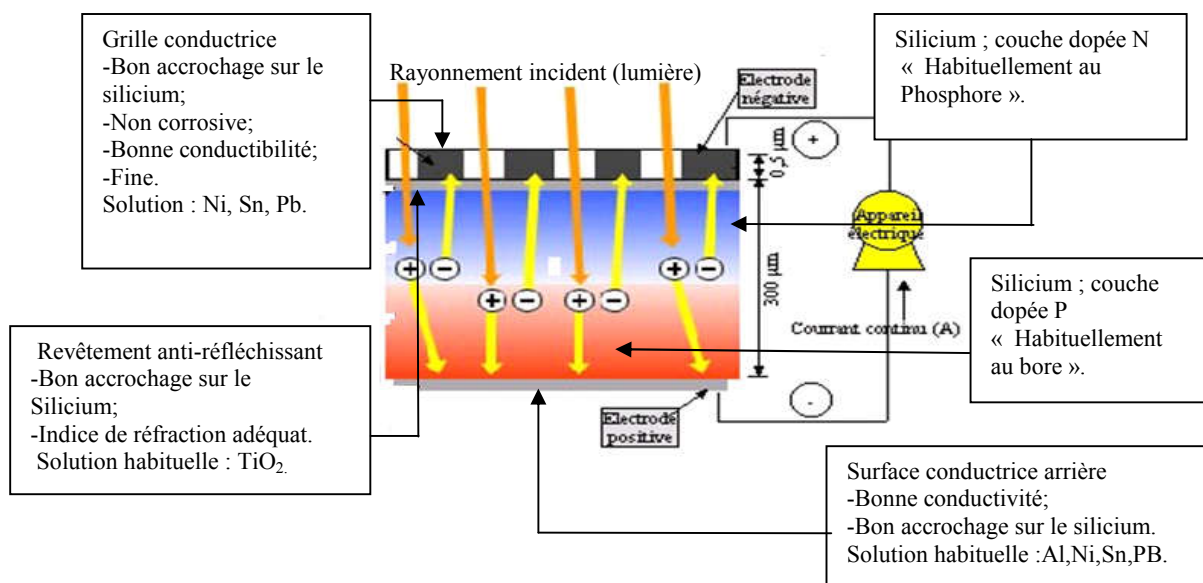


Figure I-2 : Schéma de description d'une cellule photovoltaïque.

✚ **Pratiquement, la cellule PV est composée de plusieurs couches minces (Figure I-2), à savoir :**

- Une couche "anti-reflet" sur la face avant dont le but est de faciliter au plus la pénétration d'un maximum de photons à travers la surface et de réduire les pertes par réflexion ;
- une grille conductrice avant " collectrice des électrons " qui doit également être liée au silicium et ne doit pas être sensible à la corrosion ;
- une couche dopée N avec porteurs de charges libres négatives (électrons) ;
- une couche dopée P avec porteurs de charges positives (trous) ;
- une surface conductrice " collectrice des électrons ", ayant une bonne conductivité ainsi qu'un bon accrochage sur le silicium [11 ,12].

I-4. Des cellules organiques en cours de développement ou d'industrialisation

À l'origine, les scientifiques voulaient trouver une alternative aux cellules solaires traditionnelles constituées de matériaux semi-conducteurs comme le silicium, qui permettent la conversion de lumière en électricité. Ces matériaux, bien que stables, à une température élevée, doivent être constitués d'un réseau d'atomes très pur, ce qui rend leur fabrication onéreuse et donc leur utilisation à grande échelle difficile bien qu'elles présentaient un meilleur rendement [13].

Il apparaît cependant difficile d'augmenter le rendement au-delà de 20% et de même réduire les coûts de production. Pour palier à cette difficulté, les chercheurs ont orienté leur travail de recherche autour de deux approches alternatives visant à fabriquer des cellules solaires éventuellement moins efficaces c'est-à-dire 10% au lieu de 15 à 20% par exemple, mais avec un coût de fabrication moindre [14 ,15].

Le tableau ci-dessous, présente les différents types de cellules en cours de développement :

Type de cellule	Rendement	Composants	Application	Avantage	Problème
Cellules de Graetzel	10%	-colorant, -l'oxyde de titane, -solution iodique, le tout encapsulé entre 2 plaques de verre.	-applications basse puissance et haute puissance. - expériences ont faites sur des cellules de très petites dimensions.	pourraient coûter jusqu'à 5 fois moins chères que les cellules au Silicium.	réside dans l'étanchéité du module.
Les cellules en plastique	4 à 5 %	un film mince: mélange d'un polymère conjugué (buckminsterfull- erène « C ₆₀ ») est pris en sandwich entre une couche d'aluminium et une lame d'ITO (électrode transparent).	-bonne source d'énergie pour des appareils électriques en consommant peu. (calculatrices, les jouets).	-flexible. -légère. -rendement de courant devrait s'améliorer au cours des prochaines années.	-les films pour encapsuler les cellules restent encore très chers. L'objectif est de créer un film semblable à celui déjà existant.
cellules solaires tout en souplesse	13%	-déposer des couches minces de CIGS sur une feuille en matière synthétique au lieu d'une plaque de verre.	offrent d'intéressantes perspectives d'applications spatiales et terrestres.	-légères. -souples. -flexibles. -bon marché -bien être fixées sur une surface d'un ballon ou d'une voile. -moins chères.	la difficulté se présente dans l'étalement de la couche sur la plaque synthétique.

Tableau I-1 : Présentation de quelques cellules organiques en cours de développement [8, 16, 17]

Parmi les cellules décrites dans le tableau ci-dessus, notre choix s'est porté sur les cellules de Graetzel, puisqu'elles sont moins chères, facile à fabriquer et donnent un rendement meilleur par rapport à d'autres cellules en cours de développement.

I-5. La cellule de Graetzel

I-5-1. Introduction

La cellule de Graetzel, ou cellule à colorant a été inventée en 1990 par le professeur Michael Graetzel de l'Institut fédéral suisse de Technologie. Graetzel s'est inspiré à partir du processus de la photosynthèse, il reproduit le mécanisme utilisé par les plantes pour transformer les rayons du soleil en énergie. Au sein de ce mécanisme, chaque fonction est exécutée par différentes substances, qui sont:

- Un colorant organique (sensibilisateur photo) pour absorber la lumière et créer des paires électron trou ;
- Une couche d'oxyde de métal nanoporeux pour transporter les électrons ;
- Un matériau conducteur de trous, généralement un électrolyte liquide [8 ,13 ,18].

L'avantage de cette cellule ne requiert pas une pureté particulière pour le matériau utilisé. L'efficacité de ces cellules était de 6 % pour les premiers prototypes. Entre-temps, elles ont été améliorées pour atteindre 9 à 10 %, une valeur tout à fait concurrentielle avec les cellules au silicium traditionnelles. De nombreuses entreprises, notamment suisses, japonaises, américaines et australiennes, se montrent très intéressées par cette technologie, car les coûts de fabrication pourraient être divisés par cinq par rapport aux cellules actuelles [19].

Ces cellules présentent trois qualités essentielles demandées à toute cellule photovoltaïque, désirant concurrencer la technologie actuelle basée sur le silicium. Ces qualités sont:

- ✓ Le rendement ;
- ✓ La résistante à la chaleur et au rayonnement solaire ;
- ✓ Son coût est moins faible [21].

Des études ont même montré que ces cellules solaires ont une excellente stabilité dans le temps (20 ans au minimum) [22].

Cette cellule solaire à colorant possède de nombreux avantages par rapport à celle au silicium :

- ❖ Son coût est réduit;
- ❖ Elle est assez simple à produire, la simplicité de fabrication du procédé fait prédire aujourd'hui à certains experts une division par cinq du coût de l'énergie solaire;
- ❖ Elle offre une grande flexibilité dans le choix de la couleur du pigment. Ce qui permet de l'adapter au spectre solaire en entier ;
- ❖ Ces cellules peuvent être transparentes, peuvent être fabriquées sur un support flexible et donnent donc la possibilité de produire des piles solaires invisibles et plastiques à large échelle ;
- ❖ La couleur des cellules peut également être modifiée au gré des colorants employés ;
- ❖ On peut envisager la fabrication des verres photovoltaïques ayant l'apparence d'une vitre normale où le sensibilisateur n'absorbe que dans le domaine ultraviolet ou infrarouge du spectre, le rendant invisible à l'œil. Il est impossible de réaliser un tel vitrage photovoltaïque avec des piles existantes basées sur la jonction de deux semi-conducteurs. La figure I-3, montre l'image d'une version transparente de la cellule actionnant un moteur.



Figure I-3 : Vitres électrogènes actionnant un ventilateur [23].

- ❖ La production des cellules de Graetzel est encore loin d'être au point. Le problème réside notamment dans l'étanchéité du module, soumis à la corrosion. Les expériences ont été faites sur des cellules de très petites dimensions ; il faut encore compter plusieurs années de recherche pour espérer développer une production industrielle en série [24].

I-5-2. Principales caractéristiques des composantes de la pile

❖ Photo-anode :

La photo-anode est constituée d'une couche de dioxyde de titane TiO_2 qui comporte des nano-particules, et des pores de 15 à 20 nm. Sa surface réelle est 200 fois plus grande que la surface apparente, ce qui augmente l'absorption des photons, d'où l'avantage d'utiliser des nanoparticules. À la surface des nanoparticules, une monocouche de colorant (sensibilisateur) est adsorbée [25-27].

❖ Électrolyte :

Couple redox iodure/tri iodure (I/I^{3-}) dissout dans des solvants organiques tels que : acétonitrile, méthoxypropionitrile [28-30].

❖ Contre électrode :

Substrat de verre ou de polymère transparent rendu conducteur en surface par l'ajout d'un matériau conducteur très mince. Afin d'améliorer la cinétique de la réaction de réduction à la contre électrode, une mince couche de catalyseur (platine) est déposée [29,31, 32].

I-5-3. Principe de fonctionnement

Dans notre cas comme dans la photosynthèse naturelle, l'absorption d'énergie solaire met en route une pompe à électrons, dont le principe est illustré dans la figure (I-5).

Les recherches menées afin d'**augmenter l'absorptivité** des **semi-conducteurs** à large **bande interdite** (par exemple TiO_2) aux longueurs d'onde de l'ordre du visible, ont donné lieu à la technologie de **sensibilisation** par les **colorants**. Dans ce type de pile, les fonctions d'absorption optique et de transport de charges sont séparées. Des **molécules de colorant** (S), très souvent des complexes à base de ruthénium, sont **adsorbées** sous forme de monocouches à la surface de **particules semi-conductrices nanocristallines de TiO_2** (type *n*).

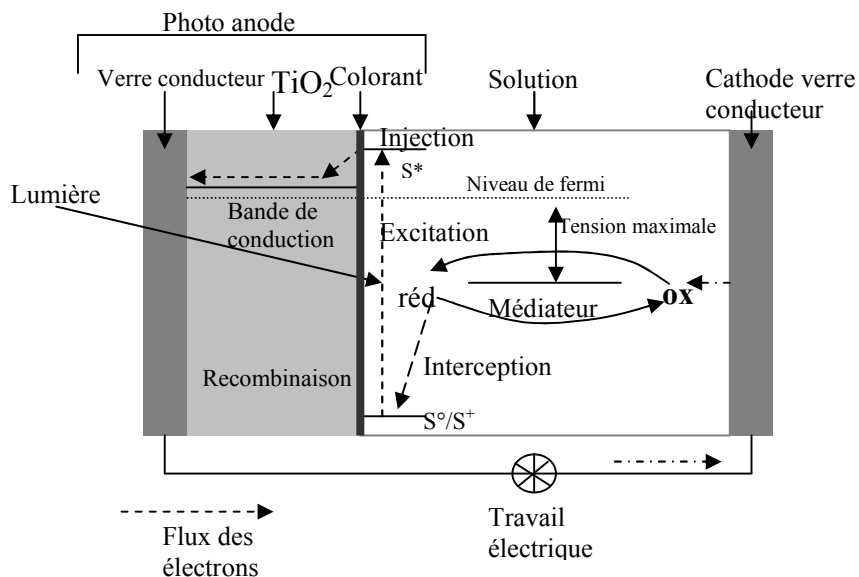


Figure 1-5 : Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant [23].

Le sensibilisateur (S^0) est greffé à la surface d'un oxyde semi-conducteur sous la forme d'une couche mono- moléculaire. Il absorbe les rayons solaires incidents qui le rendent dans un état électroniquement excité S^* . Un transfert de charge ultrarapide (10^{-15} s) se produit de l'état excité de la molécule de colorant (S^*) à la bande de conduction du semi-conducteur, laissant le colorant dans son état oxydé (S^+).

Les électrons ainsi injectés traversent la couche de TiO_2 , ils sont ensuite recueillis par un collecteur de courant qui permet de les diriger vers un circuit externe où leur passage produit de l'énergie électrique. Le retour de l'électron dans la bande de conduction sur le colorant oxydé S^+ (recombinaison) est beaucoup plus lent que la réduction de S^+ par le médiateur (D) en solution (interception). De ce fait la séparation de charge est efficace. Le médiateur oxydé (D^+) est réduit à la contre électrode.

La tension maximale débitée correspond à la différence entre le potentiel d'oxydo-réduction du médiateur et le niveau de Fermi du semi-conducteur. La charge positive est transférée du colorant (S^+) à un médiateur (iodure) présent dans la solution (interception). Ce médiateur, alors oxydé en tri-iodure, sera diffusé à travers la solution. Ainsi, le cycle des réactions redox est bouclé, transformant l'énergie solaire absorbée en un courant électrique, sans changement de la composition de quelques parties du système que ce soit [8, 23, 32].

I-5-4. La photosynthèse

La feuille est, sans doute, le lieu de la photosynthèse. Les végétaux orientent sans cesse leurs minces feuilles vers le soleil. La couleur des feuilles est due à la présence de pigments colorés. Le pigment le plus connu est la chlorophylle [33].

La photosynthèse se traduit par une synthèse de matières organiques à partir d'énergie lumineuse et de chlorophylle. Elle se caractérise aussi par des échanges gazeux au niveau de la feuille : le rejet de O_2 et l'absorption de CO_2 (Figure 1-6) [33].



Figure 1-6 : Schéma de la feuille d'olivier [34].

L'ensemble des phases de la photosynthèse se situe dans un organe spécifique appelé le chloroplaste.

I-5-4-1. Le chloroplaste

Les chloroplastes sont des cellules végétales minuscules de $5\mu\text{m}$ de longueur et $2\mu\text{m}$ de largeur, colorées par les chlorophylles (voir la figure I-7). Ils transforment l'énergie solaire en énergie chimique qui est transférée dans des substances organiques [35].

Un chloroplaste est composé :

- D'une double membrane isolant un liquide (le stroma) du contenu cellulaire ;
- Un système membranaire, issu de la membrane interne, forme un ensemble de longs sacs aplatis c'est les thylakoïdes, baignant dans le stroma. L'empilement des thylakoïdes porte le nom de granum, dans lesquelles se trouvent les complexes de chlorophylle et les protéines qui s'appellent des « photosystèmes ».

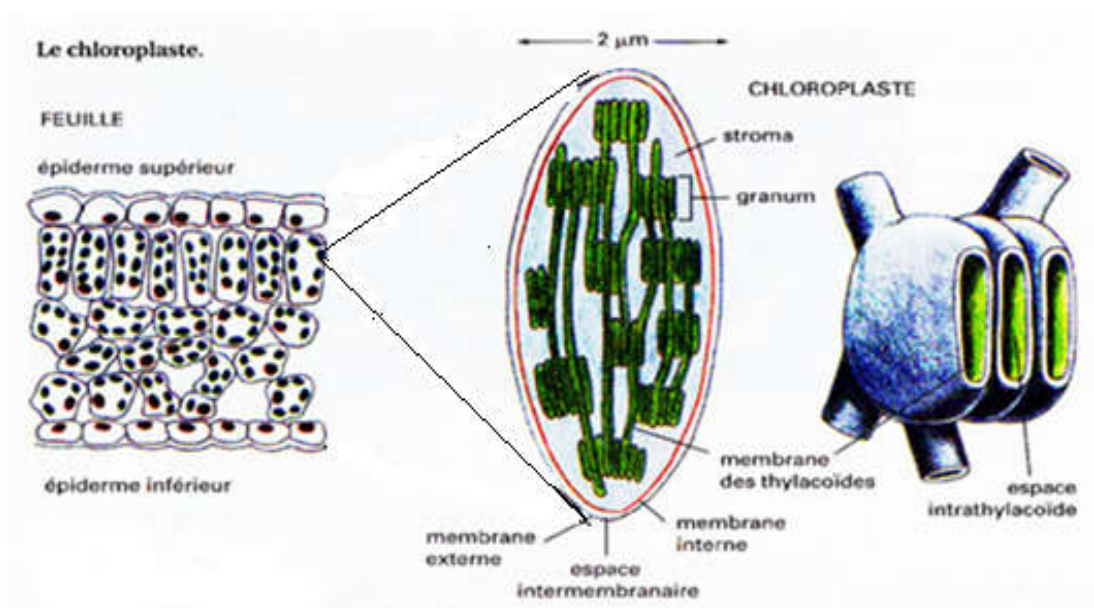


Figure 1-7 : Schéma d'un chloroplaste [36].

Les pigments présents dans les unités photosynthétiques (Figure 1-8) forment :

- Une antenne collectrice, composée de chlorophylle "a" et "b" ainsi que de caroténoïde et xanthophylle ;
- Un centre réactionnel comprenant uniquement une paire de chlorophylle "a".

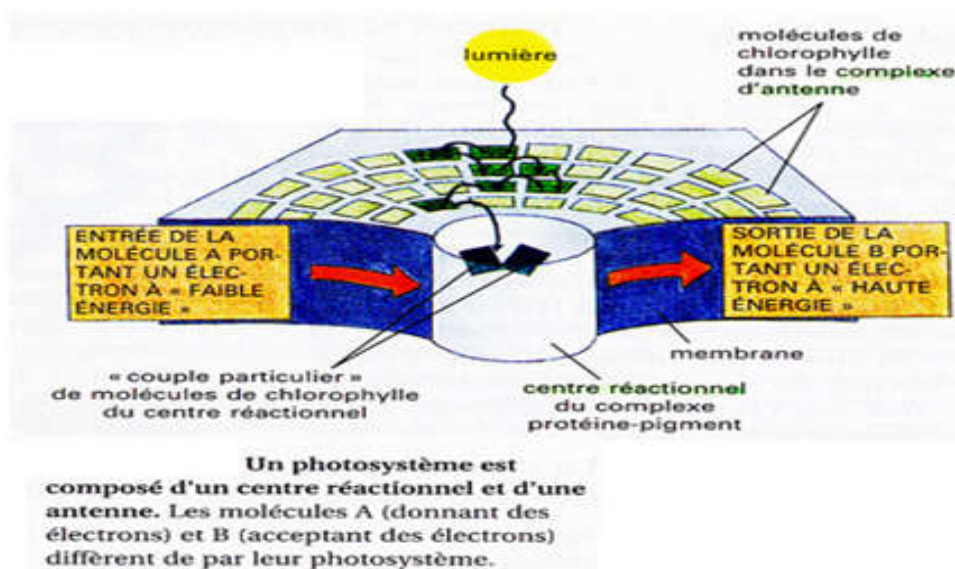


Figure 1-8 : Schéma de fonctionnement d'un chloroplaste [37].

Quant un pigment absorbe un photon d'énergie donnée (qui est en fonction de la longueur d'onde), un électron de son atome sensible change de niveau d'énergie sur un niveau d'énergie supérieur qui est très instable. Il revient d'ailleurs rapidement à son état initial en 10^{-9} s, en libérant son énergie qui est en trop, sous forme de chaleur.

Certains pigments particulièrement la chlorophylle, dégage son énergie sous forme d'un photon qui entraîne un phénomène de fluorescence de la molécule (le photon ayant une énergie plus faible que celui qui a excité le pigment, il ne donne pas un rayonnement dans le

spectre visible). Dans le chloroplaste les choses sont différentes car l'électron instable va être piégé par une molécule, l'empêchant ainsi de retrouver son état initial et donc de perdre son énergie. Cette molécule, un accepteur d'électron, est située au côté du centre réactionnel dans le photosystème (Figure 1-8). Les pigments accessoires comme la caroténoïde ne font que transmettre l'énergie reçue par les chlorophylles a et b de l'antenne collectrice, ils n'émettent pas d'électrons. Le rôle de l'antenne collectrice, possédant un spectre d'absorption large, est de récupérer le maximum d'électrons et de les focaliser vers le centre réactionnel [37].

- ✚ **La chlorophylle "a"** existe en deux variantes selon les protéines qui lui associées :
 - ❖ P680 qui absorbe des longueurs d'ondes de 430 nm dans le bleu et de 680 nm dans le rouge ;
 - ❖ P700 qui absorbe à 700 nm au lieu de 680 nm.
- ✚ **Les autres pigments accessoires ont un spectre d'absorption décalé :**
 - ❖ La chlorophylle "b" absorbe vers 460 et 600 nm ;
 - ❖ Les caroténoïdes absorbent dans les orangés jaunes et le bleu ;
 - ❖ Xanthophylle dans le Jaune pâle;
 - ❖ Anthocyanine dans le bleu ou rouge [35].

I-5-5. Lien existant entre le transfert d'électron de la cellule de Graetzel et une coupe transversale d'une feuille de plante

En analysant la cellule de Graetzel et la feuille d'une plante, on trouve qu'elles sont similaires. La figure suivante représente une analogie entre la cellule de Graetzel et une coupe transversale d'une feuille de plante.

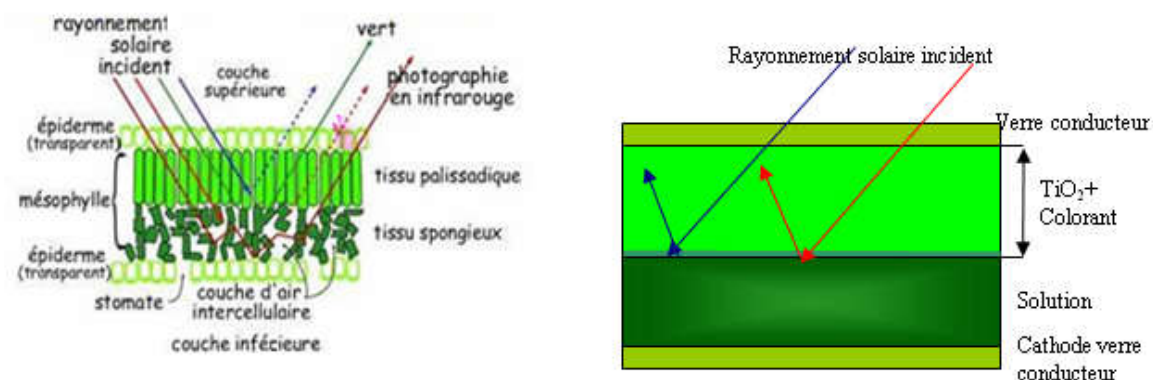


Figure 1-9 : Analogie entre la cellule de Graetzel et une coupe transversale d'une feuille de plante.

Constituants de la feuille [36]	Constituants de la cellule de Graetzel
Epiderme supérieur	Verre conducteur
Tissu palissadique	TiO ₂ + Colorant
Tissu lacuneux « spongieux »	Electrolyte
Epiderme inférieur	Photocathode conducteur
Les stomates	Les circuits électroniques

Tableau I-2 : Constituants de la cellule de Graetzel et une coupe d'une feuille de plante.

I-5-6. Lien existant entre le transfert d'électron de la cellule de Graetzel à colorant et la cellule photovoltaïque classique

La grande différence qui existe entre la cellule à colorant et la cellule photovoltaïque classique, c'est que l'extraction de charges est réalisée au sein d'une jonction créée volontairement dans le semi-conducteur. La jonction d'une photopile au silicium est constituée d'une partie dopée au phosphore (P) « type N », accolée à une partie dopée au bore (B) « type P », c'est à la frontière de ces deux parties que se crée un champ électrique pour séparer les charges positives et négatives. C'est à dire que le silicium absorbe l'énergie lumineuse et en même temps transporte les porteurs de charges créés par la lumière jusqu'à l'endroit de la jonction. Ces charges, il faut qu'elles circulent pour avoir une génératrice d'énergie, il faut donc les attirer hors du matériau semi-conducteur dans un circuit électrique. Dans le cas des cellules photovoltaïques nanocristallines à colorant, l'énergie absorbée par le colorant se trouve à l'endroit même de la jonction, c'est à dire qu'il n'y a pas de transport nécessaire pour séparer les charges électriques créées par la lumière, c'est pour ça ils ont utilisé le semi-conducteur TiO_2 et l'électrolyte pour introduire la séparation des charges électriques.

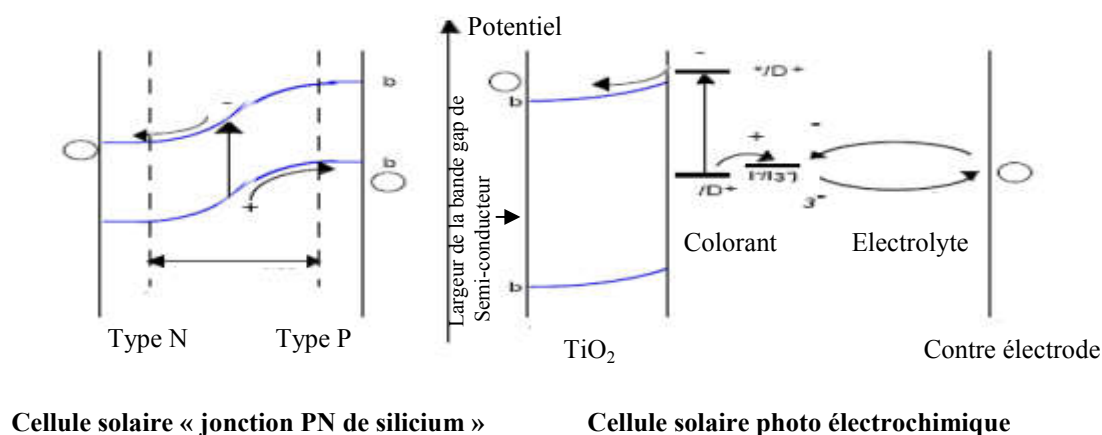


Figure 1-10 : La différence entre les deux cellules photovoltaïques [25].

I-5-7. Un rendement appréciable grâce à la nanostructure

L'absorption de la lumière par une monocouche de colorant est toutefois très faible. Un rendement photovoltaïque appréciable ne peut donc pas être obtenu au moyen d'une surface de semi-conducteur plane mais uniquement par l'emploi d'un film nano-structuré poreux de très haute rugosité [25]. Ce film est constitué par l'assemblage de grains d'une dizaine de nanomètres (soit un millionième de centimètre) de diamètre et constituée une sorte d'éponge. La figure [I-11] donne une image obtenue par microscopie électronique d'une couche nanocristalline de TiO_2 [27].



Figure I-11 : Image d'une couche mésoporeuse de dioxyde de titane déposée sur un verre conducteur. Chaque grain constitue un nanocristal [27].

Lorsque la lumière pénètre dans l'éponge du semi-conducteur sensibilisé, elle traverse des centaines de monocouches de colorant adsorbé. La structure nanocristalline permet également une certaine diffusion de la radiation. Il en résulte donc une forte absorption de la lumière et donc une grande efficacité de la conversion en électricité [20].

Le rendement global obtenu en plein soleil sera entre 10 et 11 %. Ce rendement est confirmé par des mesures au laboratoire de contrôle et de calibrage des cellules solaires (NREL) aux USA. Cette cellule solaire doit être capable de produire de l'électricité pendant vingt ans au moins sans baisse de rendement significative. Ce système a été soumis à une illumination à haute intensité (2000 W/m^2) pendant 8000 heures, ce qui correspond à 14 ans environ d'exposition sous conditions naturelles. Aucune diminution notable des performances n'a été observée, ce qui témoigne de l'exceptionnelle stabilité du colorant de ruthénium et du système dans son ensemble [28].

♣ Le choix du matériau « Le film nano-structuré poreux »

Le dioxyde de titane (TiO_2) représente le semi-conducteur de prédilection pour la production de films nanostructurés. Il est lui-même blanc, donc insensible à la lumière visible, en raison de la largeur de sa bande interdite (3,2 eV) et ne commence à absorber que dans le proche ultraviolet, il peut être sensibilisé par de nombreux colorants.

Le TiO_2 est un matériau bon marché et largement répandu comme pigment blanc en peinture ou en papeterie. Son absence de toxicité en autorise l'emploi comme abrasif des pâtes dentifrices ou pour d'autres applications cosmétiques.

La production des films nanostructurés sur un substrat de verre conducteur est réalisée par une méthode standard de sérigraphie d'une suspension colloïdale obtenue par procédure sol-gel suivie d'une cuisson à 450°C qui soude les particules entre elles et assure la cohésion de l'ensemble. Une couche nanostructurée de $10\mu\text{m}$ présente une surface interne équivalente à mille fois celle d'un film compact lisse [18,27].

I-5-8. Le colorant

Le colorant constitue l'élément clé de cette cellule solaire et doit, à ce titre, satisfaire à plusieurs exigences. Le développement de différents colorants utilisés pour ces cellules, est étudié dans le chapitre II.

Chapitre II

Colorants

Chapitre II : Les Colorants

II-1. Généralités

Les colorants sont des composés chimiques d'origine naturels, ils permettent de fixer une couleur sur différents supports. Comme leurs noms l'indiquent, les colorants sont colorés. Des substances, nous apparaissent colorées quand elles absorbent de la lumière dans le domaine de longueur d'onde entre 400 et 750 nm « domaine de longueur d'onde de la lumière visible » [38].

L'homme perçoit la couleur qui est complémentaire au domaine de longueur d'onde que la substance colorée absorbe. Par exemple, si l'objet absorbe de la lumière entre 580 et 590 nm qui est le jaune, nous percevons alors la couleur complémentaire qui est le bleu [39].

La couleur d'un colorant dépend essentiellement de sa structure, cette structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont les composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, qui sont :

- ✓ Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé et permet l'absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet;
- ✓ L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support. Les auxochromes sont issus des groupes NH_2 , OH , COOH , SO_3H ;
- ✓ Le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être appliqué en milieu aqueux [40].

Dans les colorants organiques, l'absorption de lumière correspond au passage d'électrons de l'orbital π liant à l'orbital π anti-liant; si la différence d'énergie entre ces 2 orbitales est suffisamment faible, la molécule absorbe dans le visible. Plus le domaine de longueur d'onde absorbée ou émise est étroit, plus la couleur nous apparaît claire et propre [41].

Les principaux pays producteurs de colorants sont les U.S.A, l'Allemagne, la Grande-Bretagne et la France [42].

II-2. Définitions

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués [38].

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit, contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage qui facilite son utilisation [43].

Les colorants sont différents des pigments; se sont des composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leurs applications sur les surfaces. Les pigments sont en effet insolubles dans le milieu où ils sont appliqués [39, 43].

II-3. Historique des colorants

Les colorants sont apparus il y a plus de 4000 ans afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Très tôt, les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux, par exemple, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines, et bien d'autres. Une des premières teintures qui fut utilisée est l'indigo. Curieusement, elle est encore utilisée de nos jours pour teindre le «bleu jeans». Une découverte importante est survenue en 1856, alors qu'un jeune chimiste anglais du nom de William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant. Le colorant qu'il synthétisa devint célèbre sous l'appellation de mauve. Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés donnant ainsi naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance [44, 45].

II-4. Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, les naturels et les synthétiques.

II-4-1. Les colorants naturels

Jusque vers la fin du XIX ème siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels. On distingue :

a. Les colorants d'origine minérale

Ces colorants étaient des pigments minéraux : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres pour les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns.

b. Les colorants organiques

1. Les colorants d'origine végétale

Dès 1500 avant notre ère, les Egyptiens réalisent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge). Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens.

2. Les colorants d'origine animale

Extraits des insectes comme les kermès ou les mollusques comme la pourpre. Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires [45, 46].

II-4-2. Les colorants synthétiques

Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. À partir des matières premières, et grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces intermédiaires serviront à la fabrication du colorant final.

Aujourd'hui, l'importance économique des **colorants naturels** a beaucoup diminué. On ne les utilise plus dans l'industrie du textile, du cuir et du papier, que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche, très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques. Les **colorants synthétiques** dont les propriétés peuvent être précisément adaptés à leur utilisation, dominent aujourd'hui le marché [47].

II-5. Constituants des colorants

Les colorants sont classés suivant un indice de couleur ("colour index", CI) établi par les pays anglo-saxons. Il existe aujourd'hui plus de 10000 colorants dans le monde.

En 1876, un chercheur du nom de O.N. Witt a introduit la théorie du pouvoir colorant. Witt avait observé qu'il se produisait une décoloration lorsque les pigments entraient en contact avec de l'hydrogène. Puisque ce phénomène se produisait aux endroits où se trouvaient des liaisons multiples (deux atomes retenus par plus d'un lien), et il a déduit que toute molécule colorée doit renfermer des groupes d'atomes insaturés (présentant des liaisons multiples) responsables de la couleur ce sont des **groupes de chromophores** [48].

En fait, **les colorants organiques** sont :

- ✓ Des dérivés éthyléniques (-C=C-);
- ✓ Des dérivés carbonylés (-C=O);
- ✓ Des dérivés nitrosés (-N-N=O);
- ✓ Des dérivés azoïques (-N=N).

De plus, les substances colorées doivent renfermer des groupes salifiables (composé susceptible de se transformer en sels) qui permettent leur fixation sur les substrats (**groupes auxochromes**). Les colorants neutres deviennent alors faiblement acides ou basiques et ils se lient plus facilement aux fibres à teindre. Ces groupes viennent donc renforcer la couleur. Il s'agit essentiellement de groupes acides (-COOH, -SO₃H, OH, etc.) ou basiques (-NH₂, -NHR, -NHR₂, etc.).

Quelques années plus tard, les groupes **chromophores** ont fait place à la notion d'atomes chromophores. Ils seraient responsables de l'absorption sélective de la lumière blanche, c'est-à-dire qu'ils jouent un rôle sélectif quant aux couleurs qui sont absorbées ou non. Il a été remarqué que l'influence des atomes chromophores et des groupes auxochromes est accentuée lorsqu'ils sont sous formes d'anions ou de cations. En fait, certains groupes auxochromes (-OH, -NH₂, -SH) agissent sur la partie cationique de la molécule alors que d'autres (-NO, -NO₂, -CO-, -C≡N) agissent sur la partie anionique de la molécule, en captant ou en donnant des électrons. Finalement, les groupes acides jouent un rôle dans la solubilité de la molécule, c'est-à-dire dans la façon dont elle se mélange à l'eau.

Les liaisons azoïques sont un exemple de groupes chromophores. Ils font intervenir la liaison azo (-N=N-), découvert par P. Griess en 1858.

❖ *Quelques groupes chromophores:*

- ✓ Méthine: -CH = ou -CR =
- ✓ Azométhine: -CH = NH
- ✓ Nitroso: -N = O
- ✓ Carbonyle: >C = O
- ✓ Thiocarbonyle: >C = S
- ✓ Nitro: -NO₂

❖ Quelques d'autres groupes auxochromes:

- ✓ Amine tertiaire: $-NR_2$;
- ✓ Amine secondaire: $-NHR$;
- ✓ Amine primaire: $-NH_2$;
- ✓ Hydroxyle: $-OH$;
- ✓ Méthoxy $-OCH_3$;
- ✓ Iodo $-I$;
- ✓ Bromo $-Br$;
- ✓ Cloro $-Cl$.

La coloration des pigments minéraux est due aux ions présents en plus ou en moins d'une grande quantité dans les cristaux. Les électrons présents dans ces substances peuvent donc se déplacer librement et absorber de l'énergie contenue dans la lumière. Les électrons peuvent alors accéder à des niveaux d'énergie supérieurs en utilisant cette énergie. Les ions proviennent généralement des métaux de transition ou des terres rares (numéros chimiques 57 à 71).

La coloration est contraire aux autres branches de la chimie, il n'y a pas de règles quant à la terminologie à utiliser. La plupart du temps, ce sont les noms commerciaux qui sont utilisés et ils rappellent l'emploi principal du pigment, le nom de l'inventeur ou bien les nuances [45, 49, 50].

II-6. Les propriétés physico-chimique des colorants

Les états d'énergie des électrons d'une molécule sont définis de manière quantiques par des orbitales moléculaires. Un électron ne peut changer d'état d'énergie, c'est-à-dire changer d'orbitales, que s'il lui est communiqué une énergie suffisante, égale à la différence des niveaux d'énergie des orbitales.

Les transitions électroniques ne sont alors possibles que sous l'action d'un rayonnement d'énergie élevée, donc de courte longueur d'onde (en vertu de la relation de Niels Bohr donnant, pour un objet quantique, l'équivalence entre son énergie et sa fréquence). Typiquement ce sont les rayonnements ultraviolets UV (0,2 à 0,4 μm) et visibles (0,4 μm à 0,8 μm). Lorsqu'elles ont lieu, ces transitions absorbent l'énergie incidente, donc la longueur d'onde associée.

Pour les colorants, il existe des groupes chromophores qui ont la propriété d'absorber les UV, la bande d'absorption se déplace de l'ultraviolet vers le visible à mesure que le nombre de doubles liaisons conjuguées augmente. À partir de 8 doubles liaisons conjuguées, les corps absorbent dans le visible. Tout en augmentant, en décalant vers les plus grandes longueurs d'onde (donc le visible); on y trouve l'intensité du maximum d'absorption. Il s'ensuit que les longueurs d'onde réfléchies sont également dans le visible; la substance devient colorée [41, 48, 52].

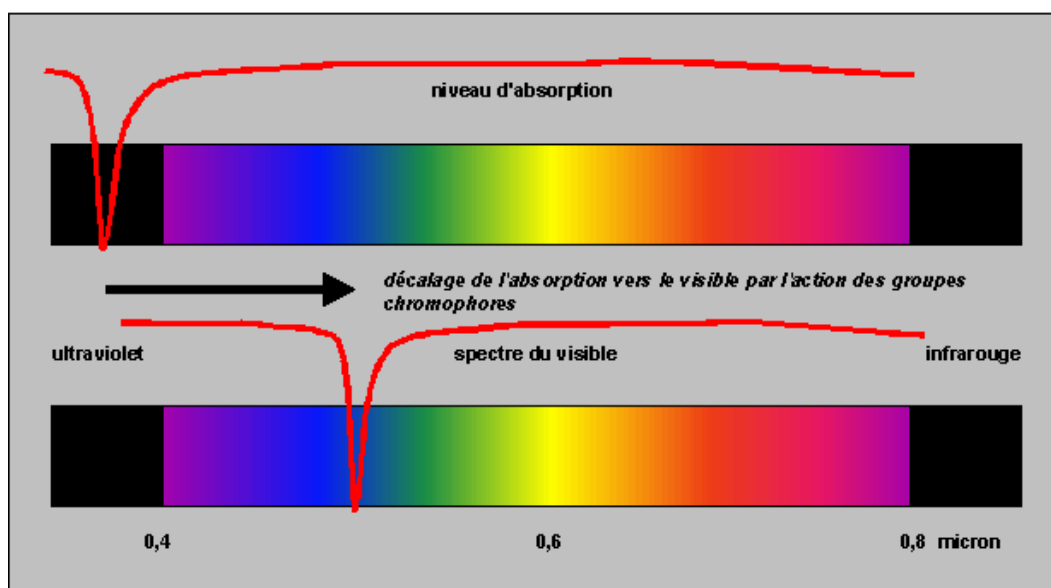


Figure II-1 : Décalage de l'absorption vers le visible [48].

II-7. Applications industrielles

Les colorants ont beaucoup d'applications industrielles.

- ✓ On les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile, le papier, le cuir, les semences, le ciment, les enduits (plâtre, colle, ciment), le bois, les fleurs séchées ;
- ✓ On les utilise également dans l'industrie alimentaire ;
- ✓ Ils peuvent être utilisés dans le domaine de la recherche, afin de faire apparaître par microscopie des petites structures transparentes [51];

Par contre, en ce qui concerne cette étude, nous nous sommes concentrés sur les colorants appliqués actuellement dans les cellules nanocristallines à colorant.

Les cellules à colorant brisent l'obstacle de la rentabilité économique, car la fabrication de ces cellules à base de colorants chimiques, peu chers, non toxiques et en quantité infime, doit abaisser leur coût au dixième du prix des panneaux classiques.

II-8. Choix du colorant

Le colorant constitue l'élément clé des cellules solaires. À ce titre, il doit satisfaire plusieurs exigences :

- Son spectre d'absorption de la lumière doit être étendu sur le plus large domaine spectral possible, de manière à permettre l'interception d'une importante part du rayonnement solaire [8];
- Une fois excité par l'absorption d'un photon lumineux, la molécule de colorant doit être capable d'injecter un électron dans la bande de conduction du semi-conducteur [23] ;
- Il doit en outre posséder une excellente stabilité lui permettant d'assurer des dizaines, voire des centaines de millions de cycles excitation-oxydation- réduction qu'il sera appelé à subir durant les vingt années ou plus de fonctionnement d'une cellule solaire [13].

II-8-1. Les colorants utilisés dans les cellules de Graetzel

II-8-1-1. Introduction

Les cellules solaires nanocristallines à colorant, bien qu'elle ne soit qu'une technologie relativement nouvelle [8], ont démontré des efficacités de conversion de laboratoire jusqu'à 10% et représentent une méthode prometteuse pour la conversion à grande échelle de l'énergie renouvelable du soleil en électricité. En utilisant les colorants basés de Ru-polypyridyl, adsorbent sur des films de nanocristalline du dioxyde titanique (TiO₂) de façon optimale [53].

Les colorants utilisés pour ce type de cellules, doivent absorber sur une grande plage du spectre visible et doivent adsorber fortement à la surface du semi-conducteur et soit stable sur beaucoup d'années d'exposition à la lumière du soleil [54]. Les complexes de Ru-polypyridyl utilisés par Graetzel peuvent remplir la quasi-totalité de ces conditions, bien que la sensibilisation à un certain nombre de longueurs d'onde pourrait certainement être améliorée. Les colorants photosensibilisateurs pour ce type de cellules, incluent non seulement les complexes de métaux tels que le Ruthénium, mais aussi d'autres types de colorants organiques qui améliorent l'efficacité de la conversion [55].

Quant à la lumière absorbée pour la photosynthèse, dans laquelle un certain nombre de chlorophylles et de caroténoïdes sont impliqués dans la collection légère. Il est probable que la photosensibilisation optimale dans ces cellules est produite seulement en utilisant un mélange de colorants.

Les chercheurs continuent encore à fournir des efforts pour la fabrication d'autres colorants photosensibilisateurs, pour ce type de cellules solaires, qui exposent la conversion d'une façon remarquable:

- ✓ Une augmentation du rendement;
- ✓ Une précision excellente;
- ✓ Un coût remarquable [55,56].

II-8-1-2. Le colorant du complexe de Ruthénium et ses dérivés

Le ruthénium a été découvert par Karl Karlovich Klaus (Russie) en 1844. C'est un métal gris blanc, très cassant et rare. Il ne réagit pas avec l'air, l'eau et les acides par contre il réagit avec les bases à chaud (fondues). Il se trouve dans la Pentlandite et la Pyroxénite, son prix pur à 99.95 %, sous forme de mousse, est de 785 € pour 50 g [57].

Les sensibilisateurs de transfert de charge les plus efficaces utilisés pour les cellules solaires nanocristalline à base de TiO₂, comportent un colorant de type du complexes de ruthénium (II) polypyridyl [56]. Il y a Dix ans, le colorant Cis-dithiocyanato bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) ruthénium(II), nommé «N₃ » a été synthétisé et incorporé dans une cellule photo-électrochimique qui a atteint un rendement de conversion de la lumière solaire en électricité de 10% [2]. Le groupe de Graetzel a synthétisé plus de 800 colorants, mais aucun de ces colorants n'a atteint les conditions exceptionnelles du colorant N₃ [58]. Plus tard, un colorant noirs tris(isothiocyanato)-2,2',2''- terpyridyl-4,4',4'''- tricarboxylate) ruthénium (II), s'avère alors les mêmes propriétés photovoltaïques que le colorant N₃ [59].

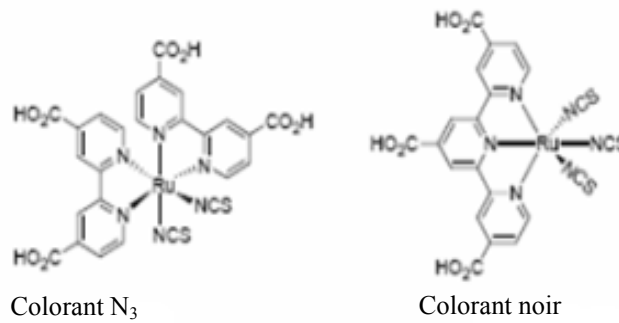
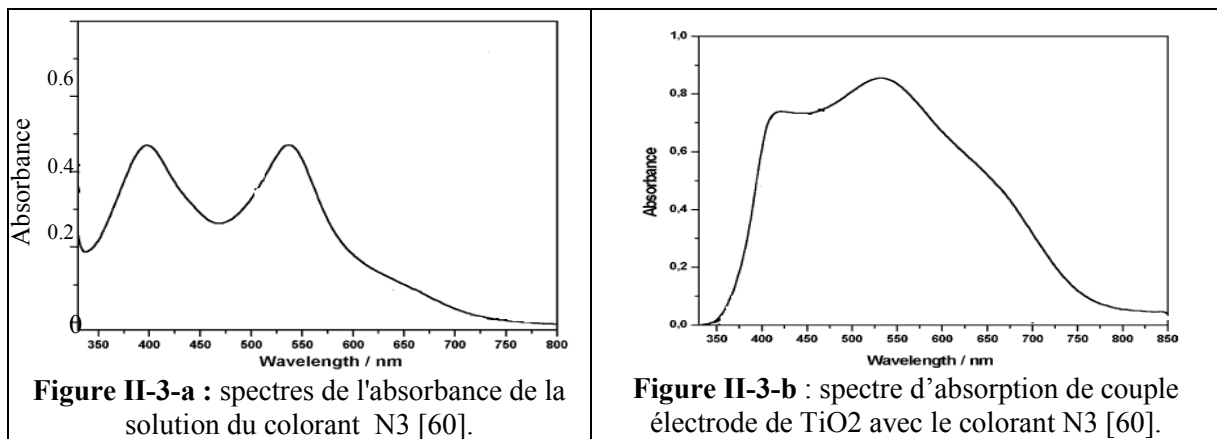


Figure II-2 : Photosensibilisateur de Ru-polypyridine utilisé par Graetzel [60].

Les figures ci-dessous représentent le spectre d'absorption de la solution du colorant N₃ dans le visible « figureII-3-a », et la figure II-3-b représente le spectre d'absorption du couple électrode de TiO₂ avec ce colorant pour la même gamme.



L'efficacité de la conversion des photons incidents en courant électrique « IPCE », a été calculée d'après l'équation suivante [60]:

$$IPCE = \frac{E(eV) \cdot i_{ph}(A)}{P(W)} \quad (II-1)$$

Où : E(eV) : l'énergie de longueur d'onde (λ)

i_{ph} : le photocourant.

P : la puissance de la radiation incidente par d'unité de surface de la cellule.

La figure II-3-c, montre le spectre d'IPCE pour le couple électrode de TiO₂ avec le colorant N₃.

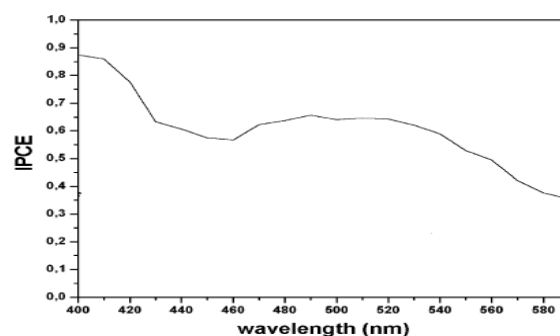


Figure II-3-c : Spectre d'IPCE pour l'électrode TiO₂ sensibilisé par le colorant N₃ [60].

L'efficacité de la conversion des photons incidents en courant électrique (IPCE), prise dans la gamme des longueurs d'ondes entre 400 et 600nm atteint environ 80% [60, 62]. Puis ils ont amélioré l'efficacité de la réponse spectrale dans la région visible et IR, ils ont découvert le colorant noir, l'efficacité de l'IPCE couvre le spectre visible entier et s'étend jusqu'au proche l'infrarouge (920nm) [61].

II-8-1-2-1. L'adsorption du colorant sur la surface de TiO₂

La grande variété de colorants avec les groupes de liens obligatoirement différents a été examinée comme photo-sensibilisateur dans la cellule de Graetzel. L'ancrage du TiO₂, a été réalisé par un ou plusieurs des ces groupes fonctionnels, qui sont:

- Le salicylate;
- Acide carboxylique;
- Acide sulfonique;
- Acide phosphorique.

Jusqu'ici le plus employé couramment et le plus réussi c'est l'acide carboxylique. Les groupes d'acide carboxylique, tout en assurant l'adsorption efficace du colorant sur la surface, favorisent également l'accouplement électronique entre les niveaux de distributeurs du chromophore et les niveaux d'accepteurs du semi-conducteur TiO₂, voir figure II-4 [63].

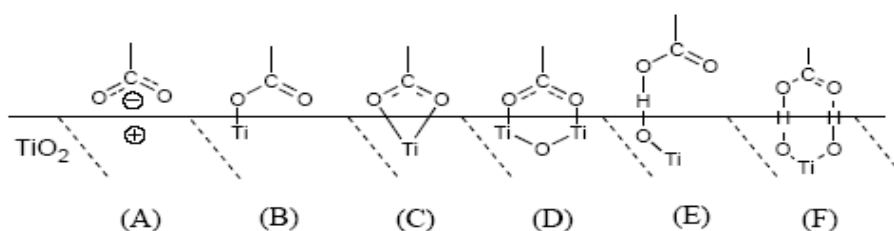


Figure II-4 : Les modes d'attachement possibles [63].

Plusieurs chercheurs, ont orienté leurs travaux pour mieux connaître les liaisons chimiques qui se trouvent entre le groupe carboxylique et le Titane (Ti). Ceci a été analysé par deux techniques l'Infrarouge (IR) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [64-67] :

- ✓ 63% de l'attache de surface résulte de la formation B d'ester;
- ✓ 34% de liaison C et de jeter un pont sur D;
- ✓ 3% de l'anion A et de la liaison d'hydrogène E, F.

II-8-1-3 Les colorants organiques

II-8-1-3-1 Introduction

Les colorants organiques eux aussi ont été utilisés comme photo-sensibilisateurs pour les cellules solaires de Graetzel. Ces colorants présentent plusieurs avantages tels que:

- ✓ Ils ont le plus grand coefficient d'absorption (attribuer à une transition intermoléculaire π à π^*) que les photo-sensibilisateurs à métal complexe.
- ✓ La variation dans leur structure, fournit des possibilités de conception moléculaire (l'introduction des substituants qui permettent de contrôler facilement leurs spectres d'absorptions);
- ✓ Il n'y a pas d'inquiétude au sujet de la limitation de ressource parce que les colorants organiques ne contiennent pas de métaux nobles tel que le ruthénium [54].

II-8-1-3-2. Les colorant organiques utilisés

a. Les colorants synthétiques :

- ✓ Rose bengali;
- ✓ Fluorescein;
- ✓ Rhodamine B;
- ✓ Rhodamine 6G;
- ✓ Coumarine;
- ✓ Merocyanine;
- ✓ Mélange de comarine et le mérocyanine ;
- ✓ Squeylium;
- ✓ Styryl ;
- ✓ Les dérivés de Chlorophylle ;
- ✓ Eosine Y ;
- ✓ Orange de méthyle [68-79].

Les cellules solaires à base de colorant utilisant des colorants organiques, peuvent être fabriquées avec un coût beaucoup plus bas, comparé aux cellules à base de complexe de ruthénium [78].

Nous vous présentons les taux d'absorption de deux types de cellules solaires photovoltaïque testées à base d'éosine Y et d'orange de méthyle.

❖ Éosine Y

Ce colorant organique sensibilise le couple $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, pourrait être utilisé à fabriquer une cellule solaire à bas prix.

La structure chimique de l'éosine Y est donnée dans la figure (II-8).

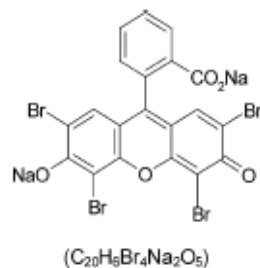
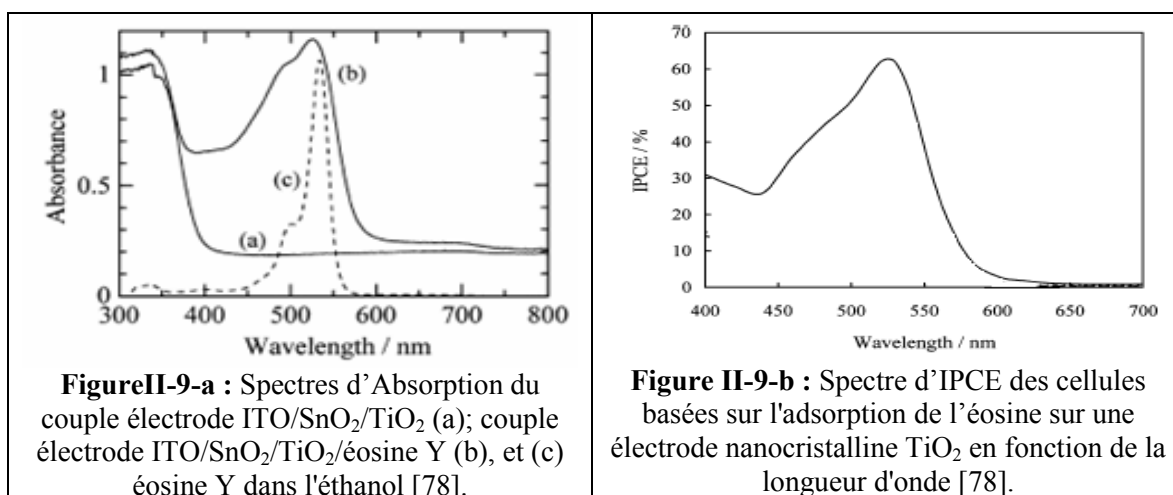


Figure II-8 : Structure chimique de l'éosine Y [78].

Les figures ci-dessous représentent les spectres d'absorption et d'IPCE pour le couple électrode ITO/ $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ /éosine Y.



Le rendement maximum trouvé pour les cellules fabriquées à base de l'éosine Y, est de 63% pour la longueur d'onde 525nm.

L'analyse par l'infrarouge, montre que les groupes C=O et O-C-O, permettent l'interaction à travers l'attachement de la surface du semi-conducteur. Leur présences allongent aussi la bande qui est liée entre les molécules du colorant et la surface de semi-conducteur. Ceci montre l'influence du couple SnO₂/TiO₂, sur l'augmentation du taux d'IPCE [78].

❖ Orange de méthyle

L'orange de méthyle a été sélectionné à cause de sa simple structure chimique et sa bonne résistance à la lumière, lesquels rend sa quantification facile [79, 80].

La structure chimique de l'orange de méthyle est donnée dans la figure (II-10):

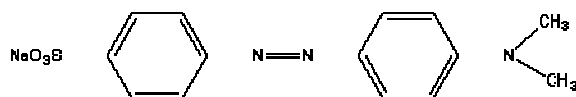


Figure II-10 : La structure chimique de l'orange de méthyle [79].

Sa formule chimique est : C₁₄ H₁₄ N₃NaO₅S.

La figure ci-dessous, montre le spectre d'absorption de l'orange de méthyle en fonction de la longueur d'onde.

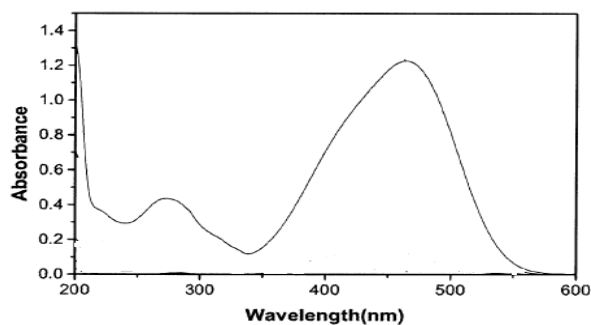


Figure II-11 : Le spectre d'absorption de la solution de l'orange de méthyle adsorbé sur le couple SnO₂ /TiO₂ [79].

b. Les colorants naturels

Les colorants naturels ont été utilisés aussi pour ces cellules. Les avantages des colorants naturels par rapport aux colorants synthétiques sont:

- ✓ Les extraits du colorant naturel adsorbé sur la surface du semi-conducteur, absorbent la lumière visible et permettent le transfert de l'électron vers l'interface colorant /semi-conducteur;
- ✓ La préparation des photoanodes à base d'oxyde de semi-conducteur et de colorant naturel est simple, ce qui permet une production facile et un bon marché;
- ✓ Les étapes de la préparation et de la purification des colorants synthétiques sont inutiles pour les colorants naturels ;
- ✓ L'acidité de la solution de colorant naturel affecte le résultat du photocourant ;
- ✓ La stabilité et l'opération à long terme, sont des questions fondamentales pour le développement [81].

Le photocourant observé dans les cellules provient de la présence des anthocyanines se trouvant dans les pigments, en absorbant de la lumière visible. Ces pigments colorent les plantes en bleu, rouge, mauve, rose ou orange. Ils sont généralement localisés dans les vacuoles des cellules épidermiques, aussi dans les racines, tiges, feuilles et graines. En automne, les couleurs caractéristiques des feuilles des arbres sont dues aux anthocyanes et aux carotènes qui ne sont plus masqués par la chlorophylle [82,83].

Les extraits des colorants naturels obtenus, sont généralement solubles dans l'éthanol, qui en résulte par la suite, des solutions colorées.

Les colorants naturels déjà utilisés :

- Extrait de fraise;
- Extrait de framboise;
- Chou Rouge;
- Pruneaux;
- Betterave [84-86].

La figure (II-12) présente le spectre de l'absorption de l'extrait du fruit de fraise dans éthanol « tracé en clair » et le spectre tracé en foncé, présente adsorption sur TiO_2 .

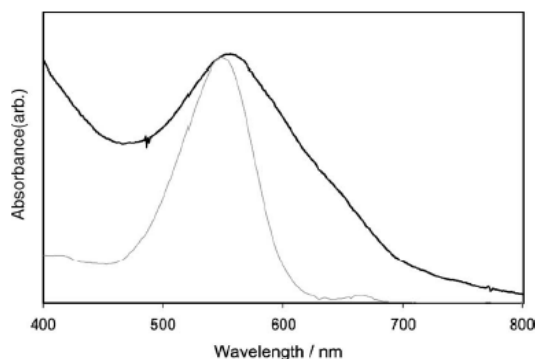


Figure II-12 : le spectre d'absorption de l'extrait de fraise en fonction des longueurs d'onde [81].

Ces spectres montrent qu'il y a une interaction entre l'extrait de fraise et la surface de semi-conducteur. L'attachement entre le colorant et l'oxyde de semi-conducteur est rapporté par la présence des groupements $\text{C}=\text{O}$ et $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ [81, 87].

Chapitre III : Interaction lumière matière & Appareillages d'analyse

III-1. Introduction

Nous savons que les molécules libres de tout mouvement peuvent se déplacer dans l'espace suivant un mouvement de translation, mais elles peuvent aussi tourner autour de leur centre de gravité. De plus, la molécule n'est pas un ensemble rigide et, sous l'effet des forces de liaison, les atomes vibrent les uns par rapport aux autres, l'énergie d'une molécule est la somme des énergies partielles, dues aux mouvements de translation, de rotation, de vibration, et comme pour l'atome, de l'énergie due aux électrons [88].

Quand on plonge une molécule dans un rayonnement électromagnétique, l'état énergétique de la molécule est perturbé, pour certaines fréquences du rayonnement incident, l'énergie de la molécule passe d'une valeur E_1 à une valeur supérieure E_2 , c'est le phénomène d'absorption.

L'absorption de la lumière par les groupements d'atomes se produit dans des régions plus ou moins étendues du domaine spectral ; ultra violet, visible, infrarouge. Souvent ces "zones" d'absorption sont caractéristiques d'un groupement d'atomes particulier, ce qui permet de reconnaître ce groupement particulier (analyse qualitative). L'absorption sera plus ou moins forte selon le nombre de groupements placés sur le trajet de la lumière: une loi simple relie cette absorption à ce nombre, dans certaines conditions opératoires (analyse quantitative) [89].

Interaction des molécules avec des radiations électromagnétiques fait l'objet de notre étude optique qui nous apportera des renseignements sur la structure des molécules.

III-2. Les radiations électromagnétiques

Le rayonnement électromagnétique et ses interactions avec la matière peuvent être considérées sous deux aspects différents; l'aspect ondulatoire de la radiation électromagnétique (EM) n'est qu'une façon de décrire le phénomène, mais l'aspect corpusculaire de la lumière fait appel à la particule appelée « photon » [4].

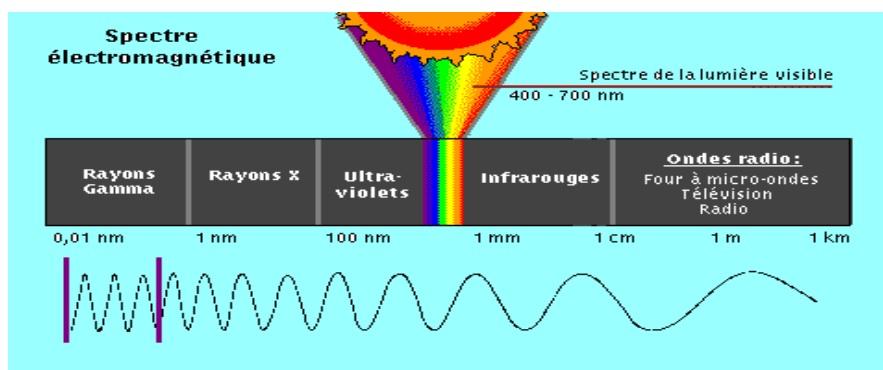


Figure III-1: Représentation du spectre électromagnétique [90].

III-2-1. La théorie ondulatoire du rayonnement électromagnétique

A partir de la théorie classique de Maxwell, les radiations peuvent être considérées comme deux champs électriques et magnétiques mutuellement perpendiculaires, oscillant de manière sinusoïdale dans des plans à angles droits.

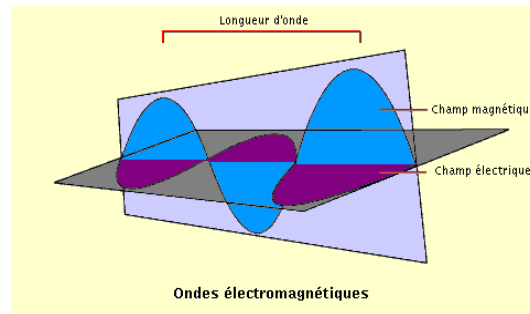


Figure III-2 : Représentation d'une onde électromagnétique OEM [90]

Quand un rayonnement électromagnétique traverse un milieu quelconque (son indice de réfraction est n), sa vitesse de propagation change et est égale à c/n . Par contre dans le vide elle est constante quelle que soit la région du spectre, et que cette valeur est la vitesse de la lumière $c=2,3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ [91].

III-2-1-1. L'indice de réfraction

L'indice est défini comme une caractéristique de propagation. L'indice de réfraction d'un milieu déterminé pour une certaine radiation monochromatique caractérise la vitesse de propagation de cette radiation dans ce milieu. La réfraction étant un phénomène optique intervenant lors du passage d'un milieu A à un autre B. L'indice de réfraction du milieu A par rapport au milieu B est le rapport des vitesses :

$$n = \frac{v_B}{v_A} \quad (\text{III-1})$$

v_A et v_B étant les vitesses de la même radiation simple dans les milieux A et B.

Si le milieu B est un vide, l'indice de réfraction est appelé indice absolu [92]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{III-2})$$

La valeur de l'indice dépend généralement de la longueur d'onde. Ceci est dû à l'effet de la dispersion de la lumière par un prisme ou par des gouttelettes d'eau (arc-en-ciel). Les indices de réfraction doivent donc se référer à une radiation monochromatique précise : la raie D de Sodium (longueur d'onde 589nm), proche du milieu du spectre visible, est utilisée fréquemment comme référence.

La valeur de l'indice de réfraction varie également en fonction de la concentration dans le cas d'une solution [93].

III-2-2. La théorie quantique du rayonnement électromagnétique

Au cours du XIX^{ème} siècle, de nombreuses observations furent faites, en contradiction avec la vision classique selon laquelle la matière pouvait interagir avec l'énergie sous une forme continue. On découvrit que le spectre de l'hydrogène était composé de lignes discrètes monochromatiques et Balmer dévoila les nombres quantiques principaux. Puis, le travail d'Einstein, Bohr, et Planck indiqua que l'on pouvait voir le rayonnement électromagnétique comme un flux de particules ou quanta dont l'énergie est donnée par l'équation de Bohr:

$$E = h\nu \quad (\text{III-3})$$

Avec : h est la constante de Planck $= 6.6262 \times 10^{-34}$ J.s

ν : fréquence d'une onde.

Pour les ondes lumineuses, la quantification est directement reliée à la fréquence (ou à la longueur d'onde) de la radiation. Les absorptions et les émissions des ondes par des milieux sont faites par des valeurs entières de E [94].

On peut classer les ondes électromagnétiques (EM), en fonction de :

- ✓ Leur fréquence ;
- ✓ Leur énergie ;
- ✓ Leur longueur d'onde ;
- ✓ Le nombre d'onde, inverse de la longueur d'onde, exprimée en cm^{-1} [95]

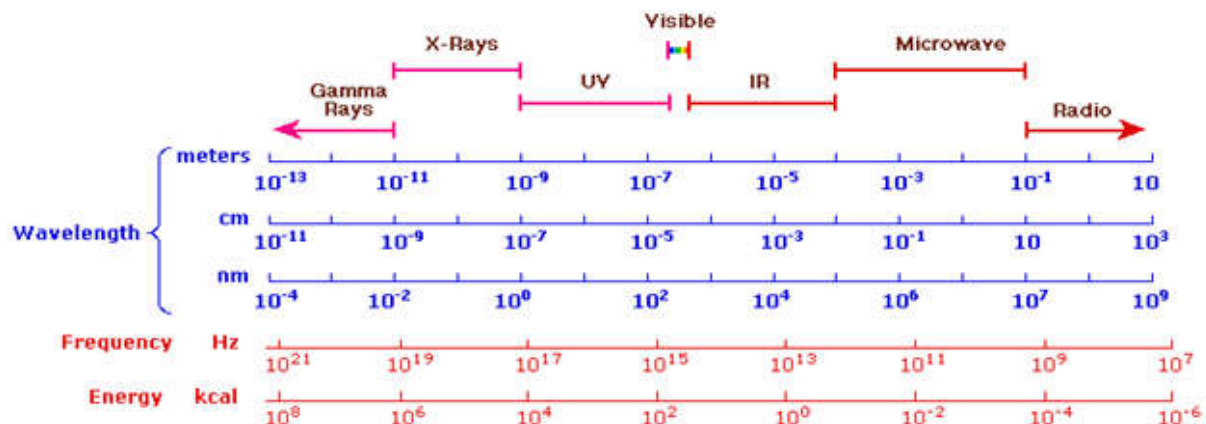


Figure III-3 : Représentation des classements des ondes électromagnétiques [94].

III-3. Structure photochimique des molécules

Les niveaux d'énergie des molécules apparaissent sous forme discrète. Des transitions entre ceux-ci sont possibles par absorption ou émission de quanta d'énergie. L'absorption de radiations du domaine de longueurs d'onde compris entre 100 nm et 1.2 μm aboutit à des transitions électroniques entre différentes orbitales moléculaires, conceptuellement formées dans la théorie de *Hückel* par la combinaison linéaire des orbitales des atomes constituant la molécule. Deux groupes d'orbitales moléculaires sont à distinguer dans ce modèle:

- ❖ Une combinaison symétrique des orbitales atomique, produit des orbitales moléculaire occupant de basses énergies, dites *liantes*.
- ❖ Une combinaison antisymétrique, produit des orbitaux anti-liants d'énergies plus élevées [94, 96].

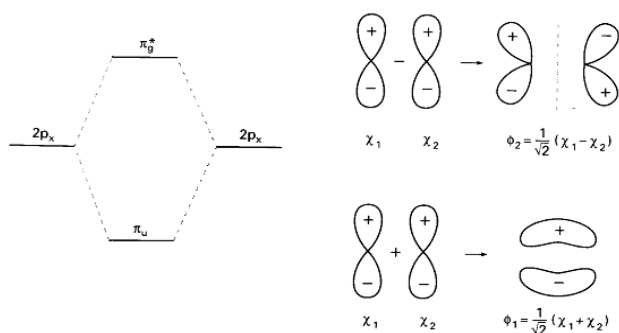


Figure III-4 : Formation des orbitales liantes et antiliantes [94].

Dans les molécules organiques, les orbitales moléculaires sont principalement construites à partir du recouvrement des orbitales atomiques s et p, ou de leurs hybrides sp^3 , sp^2 et sp . Le recouvrement axial de deux orbitaux atomiques p ou s aboutit à une orbitale moléculaire de type σ (ou σ^* pour une combinaison anti-symétrique).

- ✓ Le recouvrement latéral des deux orbitales p, mène quant à lui à une orbitale moléculaire de type π (respectivement π^*).
- ✓ Certaines orbitales atomiques remplies ne se combinent pas à d'autres et ne participent pas à la liaison, elles forment des orbitales moléculaires non liantes, notées n [94, 97].

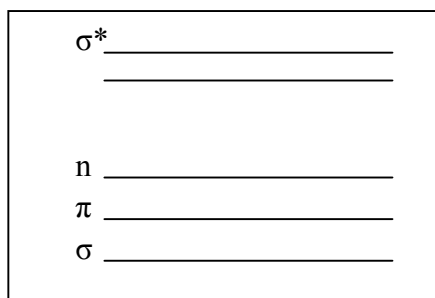


Figure III-5 : Représentation des différentes orbitales moléculaires.

Les composés organiques comportant des systèmes p conjugués absorbent dans la partie UV ou Visible du spectre. Les transitions correspondantes au système p, sont les transitions de $\pi \rightarrow \pi^*$, se sont elles qui nous montrent que les substances sont colorés.

Les transitions « **autorisées** » se font entre les niveaux de même symétrie : $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Elles ont une forte probabilité d'où une forte absorption (ϵ élevé).

Les transitions dites « **interdites** » sont celles représentées entre les niveaux de symétries différentes. En réalité leur probabilité n'est pas nulle, mais leur absorption (ϵ) sera faible.

Les orbitales frontières HOMO ("highest occupied molecular orbital") et LUMO ("lowest unoccupied molecular orbital") jouent un rôle crucial en photochimie. C'est en effet entre ces deux niveaux énergétiques que les transitions électroniques de plus basse énergie ont naturellement lieu. Pratiquement tous les colorants organiques possèdent de fait un état excité de type transfert de charge, où l'orbitale HOMO (donneur) se trouve géométriquement éloignée de l'orbitale LUMO (accepteur). Le couplage électronique entre les deux orbitales est le plus souvent assuré par une chaîne de conjugaison π . L'adaptation de la longueur de cette chaîne permet dans certaines classes de composés un ajustement à volonté de la longueur d'onde d'absorption [94].

III-4. Systèmes conjugués

La notion de conjugaison peut être étendue à des systèmes comportant des orbitales **p** (de C, N, O, ...) sur des atomes liés.

Les groupements chromophores sont des groupes d'atomes qui sont responsables de l'absorption dans l'UV et dans le visible. Le chromophore correspond au site qui, dans la molécule, est à l'origine de la transition électronique. La position, ainsi que l'intensité des bandes d'absorption, restent sensiblement constantes, sauf s'il y a une accumulation de plusieurs chromophores à proximité les uns des autres. Lorsque les chromophores sont séparés par plus d'une liaison simple, on observe uniquement la superposition des effets individuels. La longueur d'onde maximal « λ_{\max} » dépend surtout de l'état de conjugaison de la molécule [98].

III-4-1. Chromophores des systèmes conjugués

Si plusieurs chromophores sont juxtaposés dans une même molécule, l'ensemble forme un système conjugué de chromophores. Le spectre est fortement perturbé par rapport à la simple superposition des effets produits par les chromophores isolés. Plus le nombre d'atomes sur lequel le système conjugué s'étend, plus la délocalisation spatiale des électrons est importante et plus l'écart entre niveau fondamental et niveau excité diminue. Le spectre d'absorption est déplacé "vers le rouge" avec augmentation d'intensité, cet effet est à l'origine de la couleur de nombreux composés naturels [98].

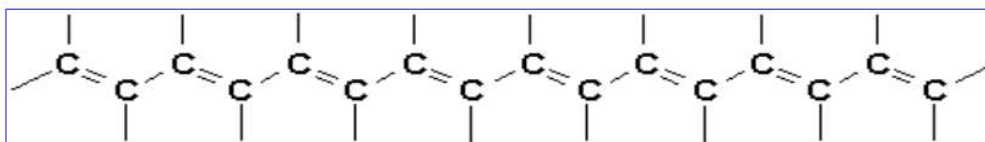


Figure III-6 : Augmentation du nombre de liaisons π conjuguées [98].

Augmentation du nombre de liaisons π conjuguées a pour effet de rapprocher la HOMO et la LUMO ce qui implique une augmentation de λ (et de ϵ) pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. La couleur dépend de la longueur de la chaîne, et le gap diminue quand la taille augmente [94].

Exemples :

- 1,3,5-hexatriène : $\lambda_{\max} = 258$ nm ;
- benzène : $\lambda_{\max} = 255$ nm ;
- 1,3,5,7,9-décapentaène : $\lambda_{\max} = 335$ nm (solution d'une couleur jaune clair) ;
- β -carotène (11 liaisons π conjuguées) : $\lambda_{\max} = 478$ nm (solution d'une couleur orange intense).

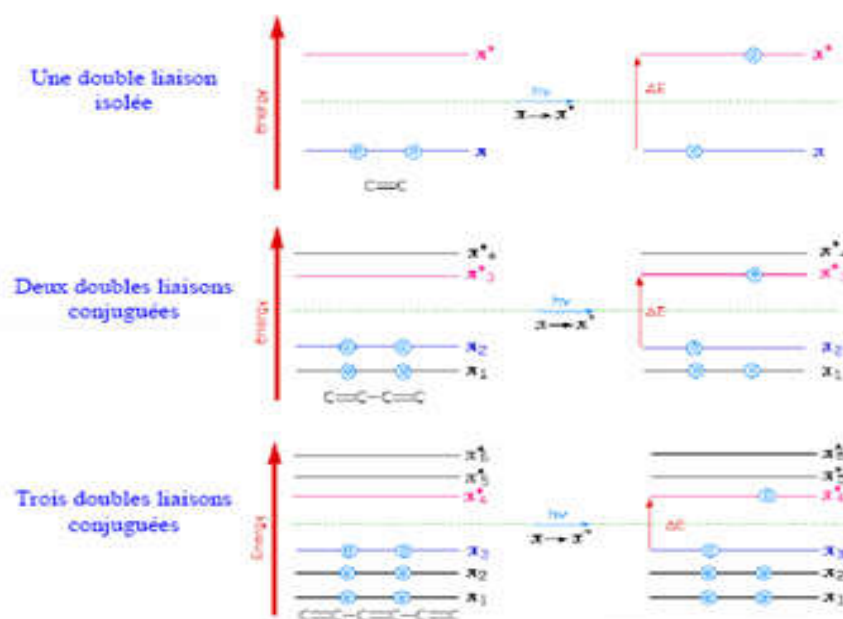


Figure III-6 : Le gap diminue quand la taille augmente [98].

III-5. Energie des molécules

Les molécules peuvent en première approximation être modélisées comme des modèles mécaniques classiques, on calcule ainsi facilement l'énergie cinétique de translation, de rotation, de vibration. Le modèle est affiné en employant la mécanique ondulatoire. Les résultats, confirmés par les mesures, montrent que les énergies moléculaires peuvent être classées de la plus faible à la plus grande selon l'ordre suivant :

$$E_{\text{translation}} < E_{\text{rotation}} < E_{\text{vibration}} < E_{\text{électronique liaison}} < E_{\text{électronique atomique}}$$

Les différences sont de quelques puissances de 10. On exclura l'énergie de translation qui n'est pas directement reliée à l'énergie transportée par les OEM. Par contre les énergies d'autres types sont quantifiées, et peuvent donner lieu à des échanges avec les OEM. Par absorption un quantum absorbé permet le passage de la molécule au niveau d'énergie supérieur, par émission en revenant au niveau d'énergie inférieur, la molécule émet une onde électromagnétique [88].

L'absorption correspond au transfert d'une certaine quantité d'énergie électromagnétique transportée par l'onde à la molécule, et provoque une modification de son énergie en fonction de la nature de la radiation (c'est à dire de sa longueur d'onde λ). E_e , E_v et E_r seront modifiées. Après absorption de la radiation, la molécule a pour énergie:

$$E_1 = E_0 + h\nu \quad (\text{III-4})$$

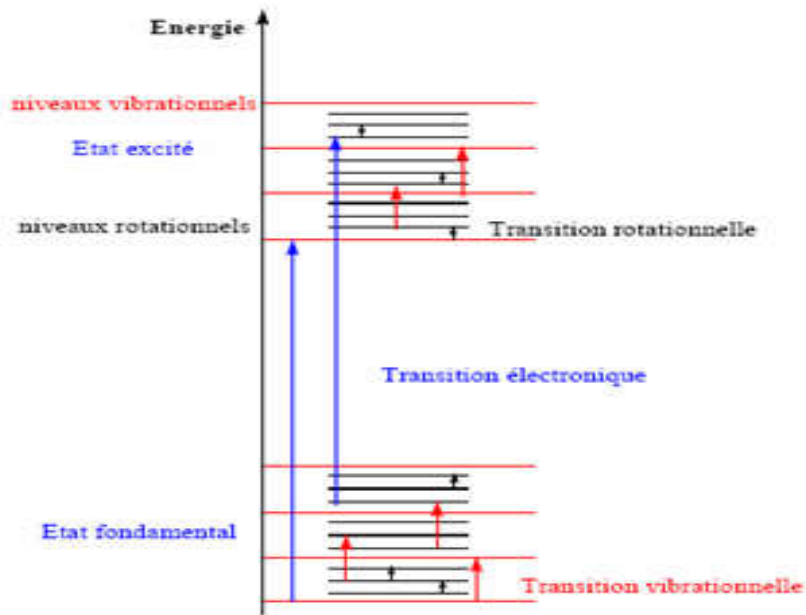


Figure III-7 : Représentation des niveaux d'énergie dans la molécule.

Les transitions électroniques se font sans changement de distance inter-atomique (transitions « verticales »), car le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux [96].

III-6. Evolution de l'énergie d'absorption par la matière

Les atomes et les molécules d'un corps peuvent donc absorber de l'énergie lumineuse si la quantité absorbée correspond à des sauts des niveaux énergétiques (énergie du gap).

Un corps qui absorbe de la lumière de cette manière n'absorbe qu'une série d'ondes électromagnétiques de longueur d'onde précise. Son spectre est constitué des raies lumineuses correspondant à tous les sauts énergétiques que l'atome peut faire en absorbant une onde lumineuse. Celui-ci est en quelque sorte sa «signature» lumineuse [95].

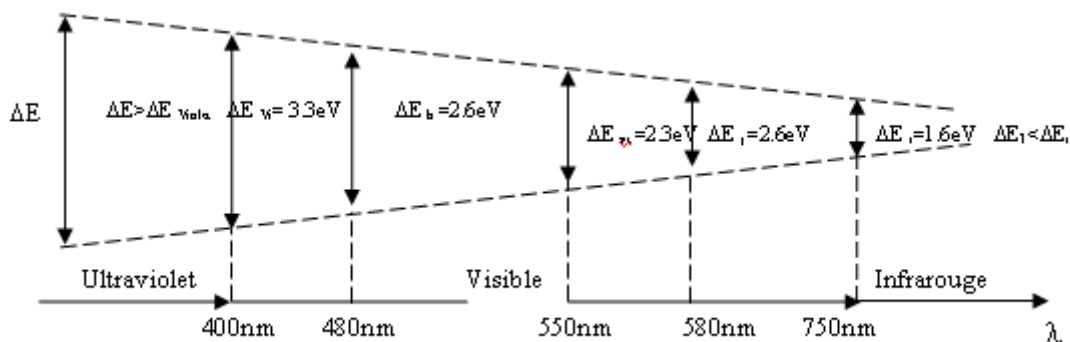


Figure III-8: L'évolution des radiations des longueurs d'ondes lors de transition électronique.

Physiquement quand la molécule absorbe un quanta d'énergie, que change-t-elle ? Le tableau suivant résume les variations observées.

Type d'OEM absorbée	Variation d'énergie de la matière
micro onde	saut d'un niveau de rotation
Infrarouge	saut d'un niveau de vibrations
Visible	saut d'un niveau électronique dans une orbitale moléculaire délocalisée
Ultraviolet proche	saut d'un niveau électronique dans un orbitale moléculaire π , ou formation d'un radical libre s'il y a lieu d'une liaison σ
Rayon X ☞ de la diffraction	Extraction des électrons des couches électroniques de l'atome.

Tableau III-1: Représentation des variations d'énergie de la matière en fonction de l'OEM absorbée [88].

On n'étudiera ici que deux types de spectres : UV- Visible et l'Infrarouge.

III-7. Les propriétés optiques

III-7-1. Lois d'absorption de la lumière

III-7-1-1. Définition

Soit un faisceau de lumière monochromatique qui traverse une couche de matière transparente. La plupart de l'énergie rayonnante passera à travers cette substance, mais une petite partie sera réfléchie ou absorbée. La somme totale de l'énergie incidente sera conservée, et exprimée par la relation :

$$I_t = I_0 - I_a - I_r \quad (\text{III-5})$$

Avec : I_0 est l'intensité incidente, I_a est l'intensité absorbée, I_t est l'intensité transmise et I_r est l'intensité réfléchi.

Dans le cadre de ce mémoire, on s'intéressera uniquement qu'à l'absorption. La description phénoménologique de l'absorption de la lumière est donnée par une évaluation quantitative de l'atténuation de l'intensité I dans la direction x d'un faisceau lumineux parallèle, perpendiculairement incident à la surface plane d'un milieu transparent (figure III-9). La formule (III-6) décrit la loi de *Lambert-Bouguer*.

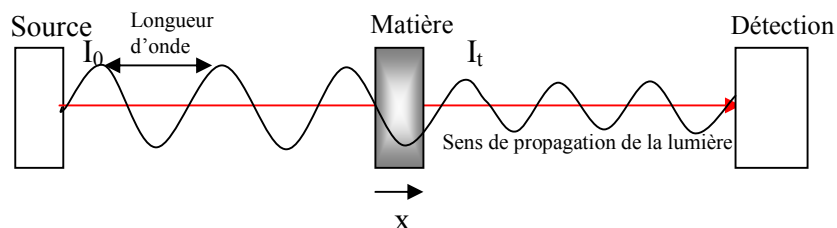


Figure III-9 : Description phénoménologique de l'absorption de la lumière par une matière.

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (\text{III-6})$$

$$\text{Ln} \frac{I(x)}{I_0} = \text{Ln} \frac{I_t}{I_0} = \text{Ln} T = -\alpha x \quad (\text{III-7})$$

Où: Ln : logarithme népérien.
 α : constante d'absorption
 $I(x) = I_t$: l'intensité transmise.
 I_0 : l'intensité incidente.

La constante d'absorption α [cm⁻¹] est un paramètre dépendant de la longueur d'onde.

Pour les chimistes, ils ont substitué le logarithme népérien par le logarithme décimal en multipliant le facteur α par 2,303, l'incorporant dans une nouvelle constante notée a (α pour les physiciens):

$$\log_{10} \frac{I_t}{I_0} = -al \quad (\text{III-8})$$

Comme
$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (\text{III-9})$$

On peut écrire :
$$-\log T = al \quad (\text{III-10})$$

On définit maintenant que l'*absorbance* est :

$$A = -\log T = al \quad (\text{III-11})$$

- a , est le coefficient d'absorption ou absorptivité du milieu, exprimé en m⁻¹ ou cm⁻¹.
 - l , est la longueur du chemin optique traversé par la lumière dans la solution en cm. En pratique, cette longueur correspond à l'épaisseur de la cuve de mesure
 Dans une solution, on peut diviser le coefficient d'absorption par le nombre de moles « n » des entités contenues dans le volume traversé par un faisceau lumineux:

$$\varepsilon = \frac{a}{n} = -\frac{1}{l.n} \log \frac{I_t}{I_0} = \frac{A}{l.n} \quad (\text{III-12})$$

- ε , est l'absorptivité molaire ou coefficient d'extinction molaire. Il dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde choisie et de la température.

August Beer a utilisé le même raisonnement que celui de la loi de Bouguer, une équation reliant l'absorbance et la transmittance à la concentration d'une substance en solution. La loi est énoncée de la manière suivante :

$$A = -\log T = a.c \quad (\text{III-13})$$

- c , est la concentration, exprimée en mol.l⁻¹

L'absorptivité a peut être substituée dans l'équation par le coefficient d'extinction molaire ε , comme défini précédemment. Alors, par la combinaison des équations (III-11, 12,13), on obtient la loi de Beer-Bouguer mieux connue comme la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon.l.c \quad (\text{III-14})$$

Cette loi n'est strictement valable que pour des solutions diluées et la relation $A = f(\lambda)$ n'est autre que un spectre d'absorption.

La mesure de l'absorbance se fait grâce à un spectrophotomètre.

La proportionnalité entre la concentration et l'absorbance ne serait plus applicable pour $c > 0,01$ mol.L⁻¹, c'est là où le phénomène de réflexion devient non négligeable [94].

L'absorbance diffère selon :

- ✓ La nature de l'élément ;
- ✓ La longueur d'onde sous laquelle est étudiée cet élément [99,100].

❖ Validité de la loi de Beer – Lambert

Cette relation de proportionnalité n'est vraie que dans certaines conditions :

- ✓ Lumière monochromatique;
- ✓ Concentration pas trop élevée;
- ✓ Pas de fluorescence ni d'hétérogénéité (fluorescence et diffusion négligeables);
- ✓ La substance ne doit pas donner lieu à des réactions chimiques sous l'effet du rayonnement incident.

Cette loi est seulement applicable pour de faibles concentrations, sinon, la proportionnalité entre la concentration et l'absorbance n'est plus respectée. L'intensité de la coloration obtenue est proportionnelle à la concentration [99].

❖ Relation entre l'absorbance et le coefficient d'absorption [101]:

$$A = 2,3\alpha \quad (\text{III-15})$$

A : absorbance

α : Coefficient d'absorption.

❖ Transmission ou Transmittance

La transmission caractérise la relation existante entre la lumière incidente et la lumière transmise, elle a pour expression :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (\text{III-16})$$

Le facteur de transmission ou la transmission est inférieur ou égal à l'unité, plus il est faible, plus la substance est absorbante pour la radiation considérée.

Dans les spectromètres les plus précis, le faisceau de lumière issu de la source est séparé en deux parties. Une partie passe à travers l'échantillon ; une autre traverse une cellule de référence. Si T et Tr désignent les transmissions à travers la cellule qui contient l'échantillon et à travers la cellule de référence respectivement, le spectromètre à double faisceaux, mesure le rapport T/T_r qui est appelé transmittance [88].

III-7-2. Détermination de la bande interdite optique

Les solutions des colorants sont des liquides, et par définition chaque matériau liquide est amorphe, ils sont caractérisés par l'existence d'états dans la bande interdite, à l'origine de nouvelles transitions qui dépendent de la densité d'états électroniques.

L'expression théorique du coefficient d'absorption $\alpha(h\nu_i)$ permet de prévoir une variation de α avec l'énergie $h\nu_i$ de la forme :

$$[\alpha(h\nu_i) * h\nu_i]^{1/2} \cong h\nu_i - E_g \quad (\text{III-17})$$

A partir de cette formule, on peut déterminer la bande interdite optique E_g en traçant, pour un

matériau amorphe $[DO.h.\nu]^{1/2} = f(h\nu)$. La densité optique étant proportionnelle à l'absorption, en traçant $[DO.h.\nu]^{1/2}$ en fonction de $h\nu$, une extrapolation linéaire vers l'absorption nulle permet de déterminer E_g .

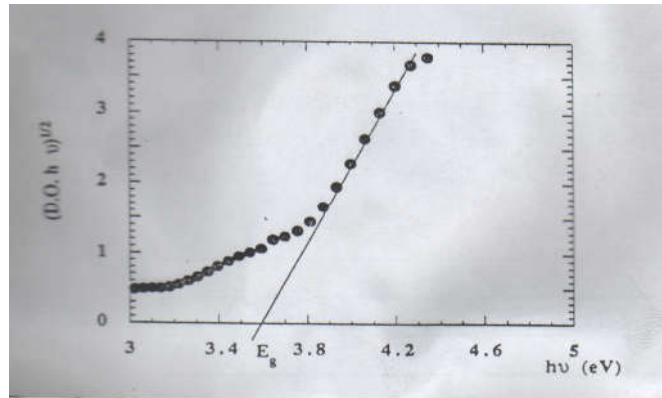


Figure III-10 : Modèle utilisé afin de déterminer la bande interdite [102].

III-7-3. Polarisation et pouvoir rotatoire

III-7-3-1. lumière naturelle et lumière polarisée

Dans le repère (x, y, z) , l'axe z est choisi comme axe optique; c'est-à-dire direction de propagation de l'onde lumineuse. Le champ électrique qui est perpendiculaire à la direction de propagation vibre donc dans le plan (x,y) . Suivant l'orientation spatio-temporelle du vecteur électrique dans ce plan (fig1.2), on décide de l'état de polarisation de la lumière [91].

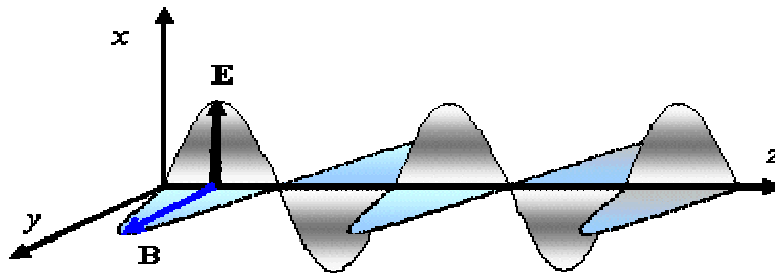


Figure III-11 : Propagation de la lumière [103].

Si le champ électrique vibre suivant les différentes directions d'une manière aléatoire, la lumière qui lui est associée est dite naturelle. Si ce champ a une direction privilégiée de vibration, la lumière qui lui est associée est dite polarisée. Une lumière est donc polarisée quand l'extinction du vecteur champ électrique décrit une figure géométrique appropriée. En pratique, on trouve, les polarisations rectiligne, circulaire et elliptique.

Pour obtenir une onde polarisée dans un état donné, on utilise un polariseur, c'est-à-dire un dispositif susceptible d'agir soit sur la lumière naturelle, soit sur de la lumière dans un état de polarisation différent [103,91].

III-7-3-2. Le pouvoir rotatoire

La polarisation rotatoire est la propriété de certaines substances de faire tourner le plan de polarisation d'une onde polarisée rectilignement qui les traverse. Disposant d'un faisceau de lumière polarisée, on peut regarder l'effet que peuvent avoir certaines molécules sur l'orientation de ce plan. La grande majorité des molécules n'ont aucun effet sur l'orientation du plan. Par contre, certaines molécules, en particulier plusieurs synthétisées par les êtres vivants, ont cette propriété de modifier l'orientation du plan de polarisation. C'est le cas de plusieurs sucres naturels.

Sans entrer dans les détails de la stéréochimie, disons seulement que certaines molécules ont des structures qui se déduisent l'une de l'autre à travers une image miroir, un peu comme la main droite est l'image de la main gauche dans un miroir. L'une de ces molécules fait tourner le plan de polarisation de la lumière vers la droite, c'est-à-dire dans le sens des aiguilles d'une montre : On la dit **dextrogyre**. L'autre fait tourner le plan de polarisation vers la gauche (le sens trigonométrique habituel) : On la qualifie de **lévogyre** [104, 105].

Cette activité optique, cette capacité de faire tourner le plan de polarisation de la lumière s'appelle le pouvoir rotatoire. A la sortie du milieu actif, on peut montrer que l'un des champs présente un certain déphasage par rapport à l'autre. La lumière est toujours polarisée rectilignement mais le plan de vibration a tourné d'un angle α .

Ce pouvoir rotatoire dépend de plusieurs facteurs :

- ✓ De la structure de la molécule optiquement active;
- ✓ De la longueur d'onde λ de la lumière polarisée ;
- ✓ De la concentration du soluté [C];
- ✓ Le chemin parcouru par le faisceau dans le milieu;
- ✓ La température de l'échantillon;
- ✓ Echantillon du solvant.

III-8. Appareillages d'analyse

III-8-1. Spectrophotomètre UV-visible

III-8-1-1. Introduction

Le spectrophotomètre a toujours pour objet d'apporter des renseignements sur les interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques. Il permet l'observation de la transition entre les différents échelons d'énergies dans les molécules [88].

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution pour différentes longueurs d'ondes. Il permet aussi, l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. Pour cela, il faut passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier. Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [100].

Un spectre est par définition le tracé du nombre de photons (absorbés) qui est proportionnel à l'intensité lumineuse, en fonction de l'énergie des photons, qui se mesure par la fréquence ν , ou par la longueur d'onde λ [88].

Le domaine du visible et de l'UV a été abondamment étudié et ce, depuis longtemps. Mais s'il est indispensable pour une approche expérimentale de la nature de la liaison, il est pauvre en information structurale. Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert. Le domaine concerné s'étend de 80 à 800 nm. Le visible va de 400 à 800 nm, l'UV proche de 200 à 400 nm et l'UV lointain de 80 à 200 nm.

Toutes les substances peuvent absorber dans l'UV proche ($\lambda = 200 - 400$ nm) et dans l'IR ($\lambda > 800$ nm).

Toutes les substances absorbent dans l'UV lointain ($\lambda < 200$ nm), y compris le quartz, matériau employé pour les cellules de mesure qu'on utilise en spectroscopie UV-Visible ($\lambda = 200 - 800$ nm). C'est pour cela que les spectromètres UV usuels ne permettent le tracé des spectres que pour les longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 400 nm (proche UV).

Dans les régions UV et visible, les longueurs d'onde correspondent à des différences d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ ($\Delta E = hc / \lambda$, avec λ longueur d'onde de la radiation) qui affectent le domaine des transitions électroniques : passage d'une orbitale d'énergie E_1 à une orbitale d'énergie E_2 plus élevée.

En UV-Visible, le retour de l'état excité à l'état fondamental se fait par restitution sous forme de lumière de l'énergie absorbée [107].

III-8-1-2. Les transitions électroniques dans l'UV et le visible

Le spectrophotomètre l'UV-VIS conduit à un état excité de l'électron sans émission de ce dernier. Pour un atome, une variation de l'énergie électronique (ν_e) donne naissance à une seule raie spectrale. Dans une molécule, une telle variation est aussi associée à une modification des énergies de vibrations (ν_{vib}) et de rotations (ν_{rot}), ce qui conduit à des spectres de bandes :

$$h\nu = h(\nu_e + \nu_{vib} + \nu_{rot}) \quad (\text{III-18})$$

Les énergies utilisées dans ce domaine (UV-Vis) permettent de promouvoir des électrons essentiellement de valence (couche externe) vers des états excités, conduits aux transitions électroniques des orbitales σ liantes, σ^* antiliantes (liaisons axiales), π , π^* (recouvrement latéral) et n (orbitale non liante doublet libre)[106].

a. Les transitions électroniques dans l'UV

L'énergie apportée par la radiation incidente peut provoquer le passage d'un électron situé sur la bande de valence de l'état fondamental (EF) (orbitale liante ou non liante) à l'état excité (orbitale antiliante). On distingue 4 types de bandes d'absorption dans les spectres UV des molécules organiques. Elles sont caractérisées par la longueur d'onde de leur maximum d'absorption (λ_{max}) et par l'intensité de ce maximum.

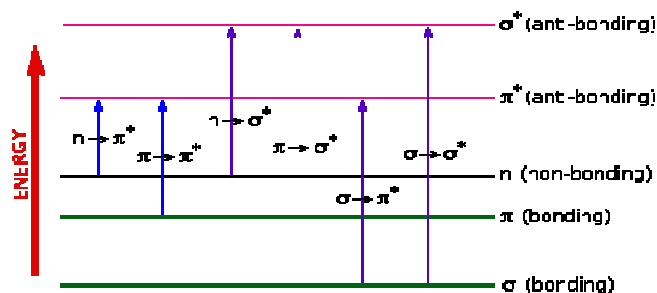


Figure III-12 : Types de transitions en spectroscopie UV - Vis [108].

On observe :

$$\Delta E \sigma \rightarrow \sigma^* \left\{ \begin{array}{l} \Delta E n \rightarrow \sigma^* \\ \Delta E \pi \rightarrow \pi^* \end{array} \right\} \Delta E n \rightarrow \pi^*$$

1) Les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$: ΔE est grand, donc la longueur d'onde d'absorption λ est petit.
Ex : éthane $\lambda = 135$ nm.

Ces transitions sont très intenses, mais non visibles dans les conditions classiques de travail. Les solvants possédant uniquement des électrons σ pourront être utilisées pour préparer les solutions (ex : méthane, le propane, l'hexane pour lesquels $\lambda_{\max} < 140$ nm).

2) Les transitions $n \rightarrow \sigma^*$: ΔE est moyen par rapport à $\Delta E \sigma \rightarrow \sigma^*$.

Ex : méthanol, $\lambda_{\max} = 183$ nm.

Ces transitions sont moyennement intenses. Elles ne sont pas observées dans les conditions classiques de travail. Les solvants possédant des électrons σ et n pourront être utilisés pour préparer les solutions (ex : méthanol, eau, chloroforme).

3) Les transitions $n \rightarrow \pi^*$: ΔE est petit donc λ est grand.

Ex : éthanol $\lambda_{\max} = 293$.

Ce type de transition est rencontré, dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 280 nm. Ces transitions sont faiblement intenses.

4) Les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$: ΔE est moyen, donc λ est moyen.

Ex : $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, $\lambda_{\max} = 180$ nm.

Visibles dans les composés carbonyles et autres composés à liaisons insaturées. Ces transitions sont intenses. Ainsi, tout groupe présentant une absorption caractéristique dans l'ultraviolet et le visible est appelé Chromophore.

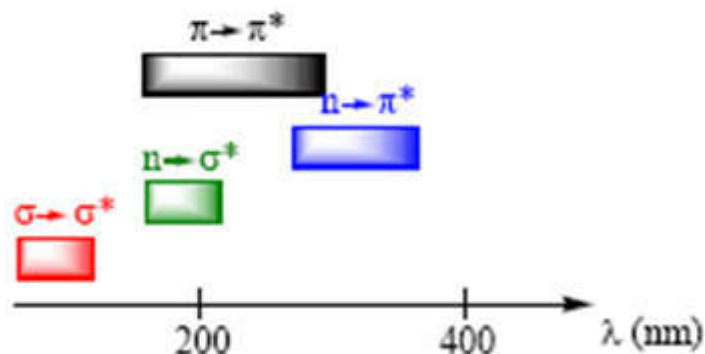


Figure III-13 : Les transitions électroniques dans l'ultraviolet (10-400 nm) [108].

b. Les transitions électroniques dans le visible (400-800 nm)

Un corps absorbe des radiations dans le spectre visible, s'il apparaît coloré. Les différentes couleurs du spectre visible correspondent chacune à un petit domaine de longueurs d'onde. Le tableau ci-dessous montre pour chaque couleur absorbée, la couleur complémentaire qui lui est associée, la couleur de la substance [88].

COULEUR		LONGUEUR D'ONDE λ de la couleur absorbée (en nm)
Apparente	Absorbée	
Vert-jaune	violet	400 – 435
Jaune	bleu	435 – 480
Orange	bleu-vert	480 – 490
Rouge	vert-bleu	490 – 500
Pourpre	vert	500 – 560
Violet	jaune-vert	560 – 580
Bleu	jaune	580 – 595
Bleu-vert	orange	595 – 605
Vert-bleu	rouge	605 – 750

Tableau III-2 : Présentation des couleurs absorbées avec leurs complémentaires [88].

Si un corps absorbe plus d'une couleur, il apparaît terne car sa couleur devient un mélange de couleurs complémentaires.

Les transitions de type $\pi\text{-}\pi^*$, caractérisées par exemple de ligands aromatiques, s'ajoutent des transitions $d\text{-}\pi^*$ et $\pi\text{-}d$. Ces dernières, qui impliquent un mouvement électronique du métal au ligand ou du ligand au métal.

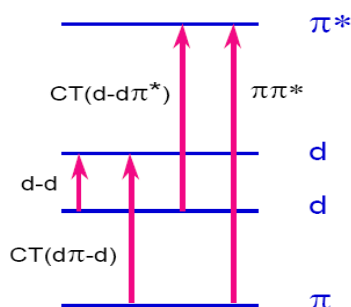


Figure III-14 : Présentation des transitions électroniques dans le visible [108].

III-8-1-3. Description du spectrophotomètre UV/visible

Un spectrophotomètre comprend 4 parties essentielles : source, monochromateur, cuve à échantillon, détecteur.

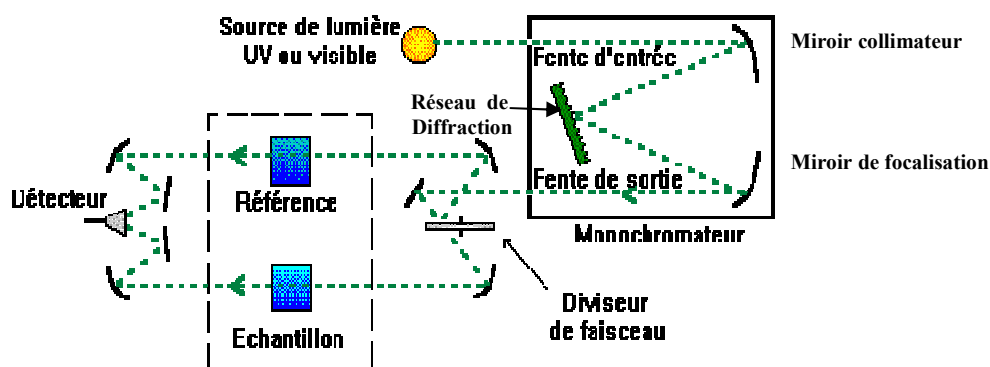


Figure III-15 : Schéma de principe du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-VIS à doubles faisceaux [110].

Le principe de fonctionnement est simple, les méthodes utilisées dérivent de l'optique classique :

- ✓ Une source lumineuse, pour le visible ; une lampe à filament de tungstène dans la région allant de 350 à 800 nm. Et pour l'ultraviolet ; une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de 190 à 400 nm. Cette source est rendue monochromatique à travers le monochromateur.
- ✓ l'élément de base du monochromateur est un prisme, ou un réseau, son rôle est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie et de deux miroirs. Le miroir collimateur, permet d'éclairer le réseau de diffraction en lumière parallèle. Ce dernier diffracte chaque radiation incidente selon un angle différent. L'objectif du deuxième miroir est de focaliser dans son plan focal image (fente de sortie) chaque radiation monochromatique, on obtient dans ce plan les images monochromatiques de la fente d'entrée.
- ✓ Le faisceau est dédoublé par un diviseur de faisceau ; un faisceau traverse l'échantillon à caractériser et l'autre sert de référence.
- ✓ Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui converti la lumière reçue en courant. Il est constitué de plusieurs centaines -ou milliers- de capteurs élémentaires « photodiodes », ce qui permet la détection simultanée de toutes les longueurs d'onde séparées par le réseau.
- ✓ Le contenu des capteurs est transféré dans un registre analogique à décalage. Ce registre transmet les données mémorisées en mode série, c'est-à-dire l'une après l'autre à un rythme fixé par l'électronique de commande du capteurs. Ces données apparaissent sous forme de tension couplée à un ordinateur, le spectrophotomètre permet de tracer très rapidement des spectres d'absorption à l'aide d'un logiciel ;
- ✓ La cuve à échantillon : Les cellules de mesures sont des tubes parallélépipédiques de 1.1 cm^2 de coté et de 4 à 5 cm^2 de hauteur. Elles contiennent soit l'échantillon, soit la référence. Elles doivent être transparente aux radiations employées. Les cuves sont souvent en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique, parce que le quartz n'absorbe pas dans l'ultraviolet et le visible [110].

III-8-2. Spectromètre infrarouge

III-8-2-1. définition

Un spectromètre infrarouge est un dispositif qui permet de connaître les longueurs d'onde (ou les fréquences) infrarouges absorbées par un échantillon et de mesurer quantitativement cette absorption. L'analyse spectrochimique infrarouge fournit au chimiste des renseignements sur la nature de la structure des molécules. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière [88].

La zone spectrale infrarouge est la région du spectre située entre le visible et les micro-ondes. Dans cette zone, l'énergie est suffisante pour permettre des transitions quantiques rotationnelles et surtout vibrationnelles mais ne permet pas les transitions d'orbite électronique. L'infrarouge est lui-même subdivisé en trois régions : le proche infrarouge qui s'étend de 800 à 2500nm , le moyen infrarouge qui s'étend de 2500 à 25000 nm et l'infrarouge lointain qui s'étend de 25000 à 250000 nm. On utilise dans ce domaine les nombres d'onde exprimés en cm^{-1} . C'est en fait une simplification car cette grandeur est directement reliée à la différence entre deux niveaux d'énergie [106].

Soient E_1 et E_2 deux niveaux donnant lieu à une absorption. Le quanta correspondant à la transition entre E_1 et E_2 aura pour fréquence ν .

$$\Delta E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} = hc \bar{\nu} \quad (\text{III-19})$$

$$\text{Donc } \bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} \quad (\text{III-20})$$

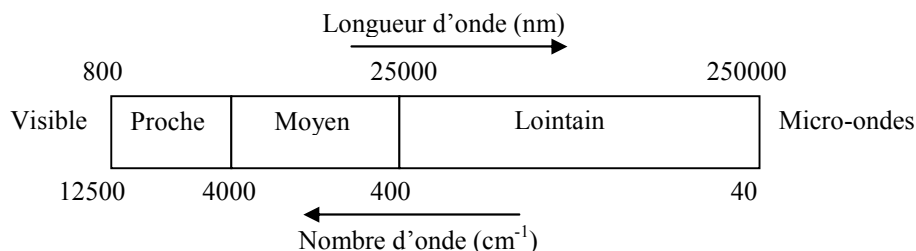


Figure III-16 : Spectre électromagnétique infrarouge.

Dans le moyen infrarouge, on distingue trois grandes régions peuvent être distinguées de :

- ✓ 4000-2000cm⁻¹ (**Élongation**).
 - ✓ 2000-1500 cm-1 (**Cisaillement**).
 - ✓ 1500-600 cm-1 (**Zone d'empreintes**) [99].
- On retrouve toutes les absorptions attribuables à des vibrations fondamentales des molécules.

III-8-2-2. Absorption de la lumière infrarouge par la matière

L'absorption d'une onde électromagnétique se fait par un accord de fréquences, c'est-à-dire entre la fréquence du vibrateur moléculaire et la fréquence de l'onde électromagnétique. Plus précisément il y a une interaction résonante entre la composante électrique de l'onde et le dipôle (moment dipolaire caractérisant la liaison ou le groupe d'atomes associés dans la vibration). L'onde, avec ses deux composantes électrique et magnétique, s'associe à la vibration du dipôle, dont elle augmente l'amplitude lorsque les fréquences sont en accord. Il y a transfert d'énergie : l'amplitude de la vibration croît et l'intensité de l'onde (composante électrique qui interagit avec le moment dipolaire) diminue. Finalement, seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule, s'observent en infrarouge. Conséquemment, la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses dans les spectres, alors que d'autres bandes d'intensité moindre peuvent se produire à des fréquences qui sont soit des multiples des fréquences fondamentales, soit égale à leur somme ou leur différence. Elles correspondent à des harmoniques ou à des bandes de combinaison. Le spectre résultant est souvent complexe [99, 111].

III-8-2-2-1. Type de Vibrations

a. Vibration de valence ou d'élongation

Les vibrations de valence se sont des modifications des énergies d'oscillations des longueurs de liaisons. Ces vibrations, sont produites dès qu'il y a trois atomes et peuvent être symétriques ou asymétriques. Dans ces conditions on observe toujours deux bandes: celle qui présente le plus grand nombre d'ondes, nécessite l'absorption de l'énergie la plus forte ; c'est la vibration asymétrique, par contre la vibration asymétrique présente le plus petit nombre d'ondes.



Figure III-17 : Modes vibrationnels d'élongation [112].

b. vibration de déformation ou angulaire

Les vibrations de déformation se sont des modifications des énergies d'oscillations des angles entre les liaisons. Elles sont plus faibles que celles de valence, elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement, car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Elles peuvent se produire dans le plan ou hors du plan. Ces vibrations constituent la région du spectre dite "empreinte digitale" (1600 à 600 cm^{-1}).

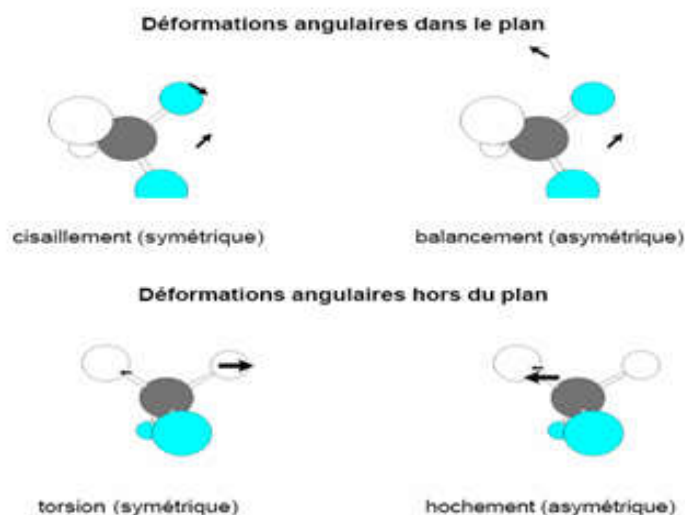


Figure III-18 : Modes vibrationnels angulaire [112].

III-8-2-3. Physique de spectrophotomètre infrarouge

Un spectrophotomètre infrarouge est un instrument qui fait passer de la lumière infrarouge à travers une molécule organique et produit un spectre, contenant la lumière transmise ou absorbée en fonction des longueurs d'onde. Ce spectre fournit une somme considérable de données structurales [92].

Dans l'IR lointain (hc/λ est très petite), un photon incident passe dans une molécule n'aura qu'un effet très faible sur celle-ci, ceci provoque des modifications des énergies de rotation de la molécule qui sont quantifiées.

Dans l'IR moyen et proche (hc/λ un peu plus élevée), le photon incident modifiera les énergies de rotation et de vibration. Ces énergies de vibration sont également quantifiées [99].

On peut résumer les transitions énergétiques possibles sur le diagramme d'énergie ci-dessous.

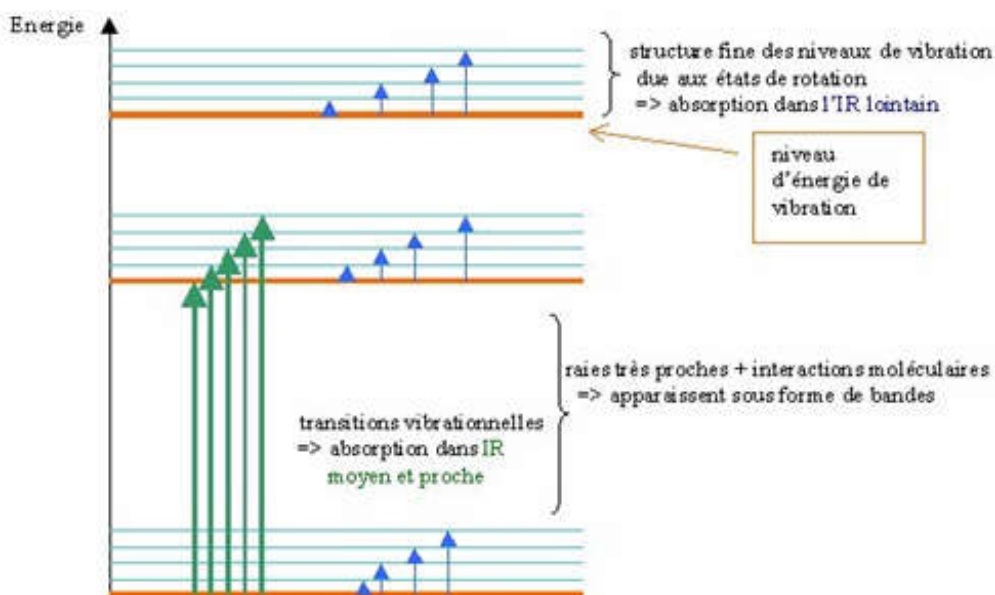


Figure III-19: Les transitions énergétiques possibles sur le diagramme d'énergie [113].

Il est utile de savoir sur quoi se concentrer lorsqu'on doit faire l'analyse d'un spectre infrarouge. Généralement, on peut diviser le spectre en deux sections :

- La **section de droite** ($<1500\text{ cm}^{-1}$) est appelée "**empreinte digitale**", parce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées. Le nombre important de bandes rend cependant l'analyse de cette section passablement difficile. De plus, la nature des bandes qui se retrouvent dans cette région du spectre montre peu d'information structurale. On peut donc, initialement, ignorer la section droite du spectre et concentrer notre analyse sur la section gauche.

-La **section de gauche** ($>1500\text{ cm}^{-1}$) comporte la plupart des bandes qui sont des caractéristiques de **groupes fonctionnels**.

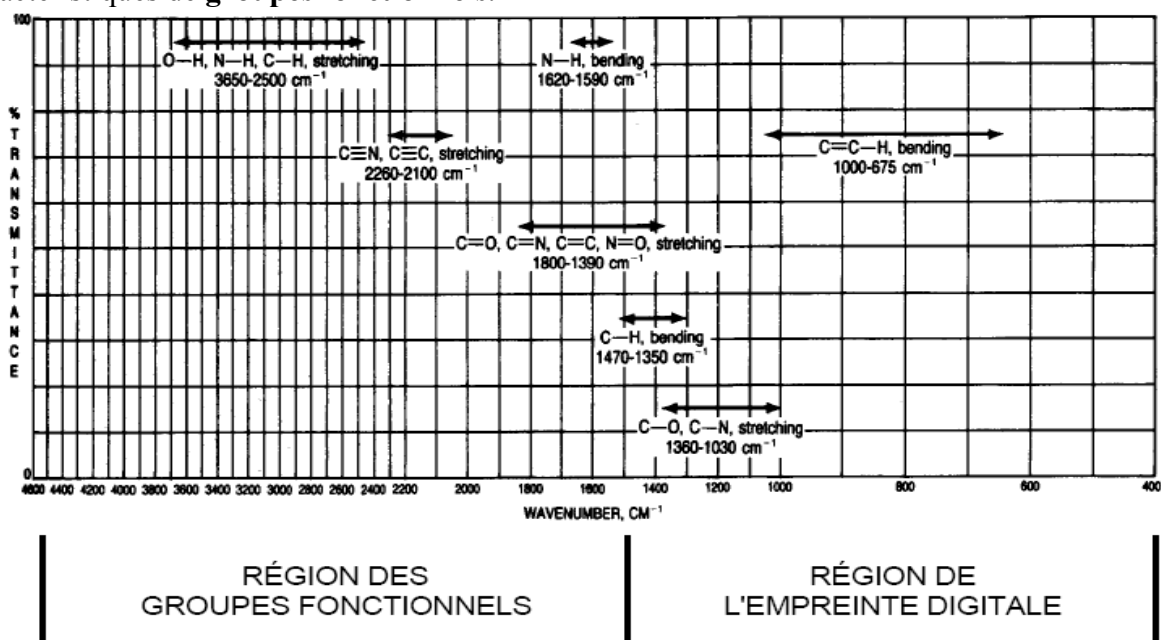


Figure III-20 : Les régions caractérisées de groupes fonctionnels et de l'empreinte digitale [112].

III-8-2-4. Principe de fonctionnement de spectrophotomètre FTIR

L'avantage majeur de l'utilisation du spectrophotomètre moyen IR, provient du fait que les absorptions fondamentales des radiations sont caractérisées par des pics plus étroits et mieux définis qu'en proche IR, cela permet souvent d'éviter la superposition des taux d'absorption dues à des liaisons différentes.

Pour un spectrophotomètre de type dispersif, son schéma de principe est le même que les spectrophotomètres UV – visible. Il comprend :

- Une source à incandescence
- Un monochromateur : un réseau suivi d'une fente qui laisse passer un intervalle de longueur d'onde $d\lambda$ appelé bande passante.
- Un détecteur IR : de type thermique ou une photodiode par exemple.

Le spectrophotomètre qu'on a utilisé pour analyser nos échantillons c'est le spectrophotomètre à transformée de Fourier (IRFT). La figure (III-21) représente son principe de fonctionnement.

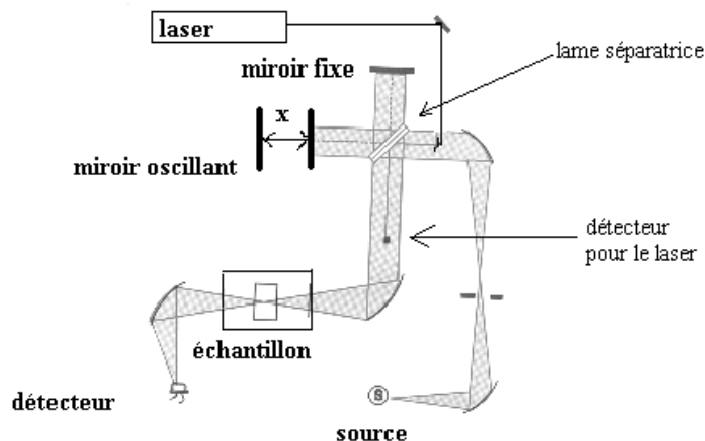


Figure III-21 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IRFT [113].

Le principe de fonctionnement de spectrophotomètre IRFT est comme suit:

- La source émet un rayonnement polychromatique qui est envoyé dans un interféromètre de Michelson ;
- Ce dernier est constitué d'une lame séparatrice qui permet d'envoyer une partie du faisceau vers un miroir fixe tandis que l'autre partie est envoyée vers un miroir mobile oscillant (sa position x est sinusoïdale) ;
- Après réflexion, l'onde réfléchie par le miroir fixe et l'onde réfléchie par le miroir oscillant arrivent sur l'échantillon ;
- Puisque la différence de marche entre ces ondes est variable dans l'interféromètre de Michelson, elles interfèrent de façon variable au cours du temps : pour chaque longueur d'onde, on a alternativement des interférences constructives et des interférences destructives ;
- Puisque x est sinusoïdale, la puissance énergétique incidente sur l'échantillon pour chacune des longueurs d'onde composant le faisceau est une fonction sinusoïdale au cours du temps $P_0(\lambda, t)$. La fréquence temporelle de cette fonction (cadence des interférences constructives ou destructives) est inversement proportionnelle à la longueur d'onde.

- L'échantillon reçoit toutes les longueurs d'onde de la source, mais ne les transmet pas de la même façon. Soit P la puissance transmise :

$$P(l, t) = T(\lambda). P_0(\lambda, t) \quad (\text{IV-21})$$

L'amplitude de cette fonction sinusoïdale dépend de la transmittance de l'échantillon à cette longueur d'onde.

- Le capteur reçoit donc la superposition de toutes les sinusoïdes relatives aux longueurs d'ondes émises par la source.
- Un microprocesseur, est un processus mathématique permettant de décomposer un signal complexe, fonction du temps mais pas forcément périodique, en une somme de signaux simples de fréquences connues donc périodiques. Ce qui permet alors de réaliser une opération mathématique sur ce signal, appelée transformée de Fourier :

Soit une fonction f , somme de fonctions sinusoïdales d'amplitude A_i et de période temporelle T_i :

$$f(t) = \sum A_i \sin\left(\frac{2\pi t}{T_i}\right) \quad (\text{IV-22})$$

Alors la transformée de Fourier de f , est représentée graphiquement par :

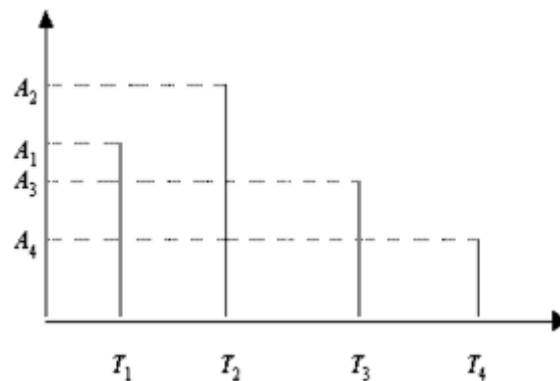


Figure III-22 : Schéma représentant la transformée de Fourier graphiquement [113].

- En abscisse, la période temporelle du phénomène d'interférence qui est proportionnelle à la longueur d'onde " λ ".
- En ordonnée l'amplitude qui est proportionnelle à la transmittance.
- La transformée de Fourier du signal donne le spectre $T = f(\lambda)$.

L'intérêt d'un tel dispositif est que :

- La mesure de T est faite instantanément pour toutes les longueurs d'onde, donc gain de temps.
- Le capteur reçoit plus d'énergie ce qui induit une plus grande précision.

Remarques :

- ❖ Le laser incorporé à l'appareil permet de mesurer avec précision la position x du miroir mobile par interférométrie également (étalonnage de l'appareil).
- ❖ Contrairement aux appareils à balayage à double faisceau, où le spectre de l'échantillon est obtenu directement par différence entre les 2 trajets optiques (échantillon et milieu ambiant), en IRTF il est nécessaire de soustraire le spectre du milieu ambiant [113].

III-8-3. Réfractomètre d'Abbé

III-8-3-1. Définition

Le réfractomètre d'abbé est un appareil standard, destiné pour la détermination rapide de l'indice de réfraction des substances liquides, solides et plastiques.

III-8-3-2. Description

Le réfractomètre d'abbé est constitué des parties principales suivantes : Corps prismatique, lunette de mise au point et un microscope de lecture.

- Le corps prismatique comprend, le prisme de mesure et le système d'éclairage.
- La lunette de mise au point sert à l'observation de la ligne de séparation de la réflexion totale.
- Le compensateur muni d'un prisme d'Amici, sert à supprimer le bord coloré de la ligne de séparation et à mesurer la dispersion moyenne.
- Le microscope de lecture est solidaire de la lunette de mise au point, dans le microscope de lecture on peut reconnaître sur le cercle gradué en verre une échelle pour l'indices de réfraction n_D , Le cercle gradué est couplé avec le corps prismatique.

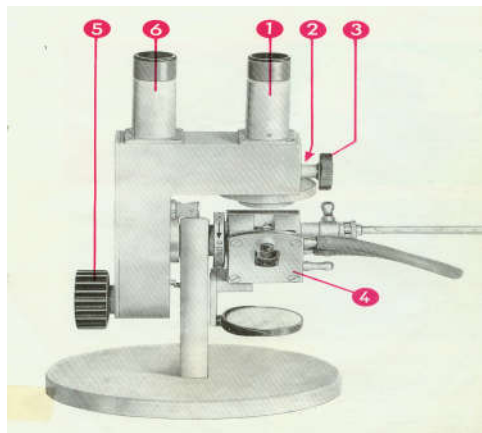


Figure III-23: Réfractomètre d'abbé avec corps prismatique [114].

- (1) lunette de mise au point.
- (2) compensateur de couleurs avec cercle gradué.
- (3) bouton de réglage pour le compensateur de couleurs.
- (4) corps prismatique normal.
- (5) bouton de réglage pour la rotation des prismes et du cercle gradué.
- (6) microscope de lecture

III-8-3-3. Le fonctionnement

L'équipement standard du réfractomètre d'Abbe comprend le corps prismatique ordinaire qui est approprié pour les mesures individuelles des substances liquides, solides et plastiques. Pour la mesure du liquide, il suffit d'une quantité de substance liquide qui est appliquée en couche mince entre les prismes de mesure et d'éclairage.

L'éclairement du champ visuel se fait avec une lampe à vapeur de sodium qui a la caractéristique d'émettre un spectre de lumière presque monochromatique. En fait le sodium émet plus de 99 % de la lumière sous forme d'un doublet situé dans le jaune : 589,0 et 589,6 nm. Ce sont les raies D du sodium, d'où l'appellation n_D pour l'indice de réfraction. Ce faisceau de lumière passe à travers le liquide dont on veut mesurer l'indice de réfraction, on voit apparaître dans l'oculaire de la lunette (1) un champ clair et un champ noir, la ligne de séparation entre les deux champs, correspond à l'angle limite de la réflexion totale. La ligne de séparation présente en général un bord coloré qui est supprimé à l'aide du bouton de réglage (3) "le compensateur". En tournant le bouton de réglage (5), on règle la ligne de séparation, qui devient incolore, sur le point d'intersection du réticule, le cercle gradué est tourné en même temps. Pour ce réglage, on peut lire au microscope l'indice de réfraction n_D [114].

III-8-4. Microscope de Polarisation

III-8-4-1. Introduction

Le microscope polarisant, permettant la mesure du pouvoir rotatoire, est un microscope optique muni de deux filtres polarisants appelés polariseur et analyseur [115].

III-8-4-2. Description d'un microscope polarisant :

Un microscope polarisant doit avoir :

- ✓ Une source lumineuse assez puissante, Ce sont les lampes à halogène qui sont le mieux adaptées à ce type d'éclairage, associées à un régulateur de tension intégré dans le statif.
- ✓ Les filtres polarisant sont d'une teinte foncée qui diminue considérablement le facteur de transmission.
- ✓ Le condenseur ne diffère des autres que par l'adjonction du polariseur. Celui-ci est généralement situé à sa partie inférieure et son orientation axiale est prévue au montage de l'appareil.
- ✓ La platine est rotatoire, graduée en degrés avec un vernier au $1/10^\circ$ de degré. Son centrage est assuré par deux vis de réglage.
- ✓ Les objectifs sont sans tensions. Ils se diversifient des autres par le sigle « pol » inscrit sur la monture.
- ✓ Le revolver porte objectif, comporte pour chaque logement d'objectif, un dispositif de centrage rigoureux de l'axe optique de l'objectif par rapport à l'axe de rotation de la platine tournante.
- ✓ Lames compensatrices, ces lames ont pour but de produire certains phénomènes permettant une analyse des minéraux en fonction de leur système cristallin. Ces éléments se présentent sous la forme de tirettes escamotables orientées à 45° par rapport à l'axe optique du polariseur.
- ✓ L'analyseur escamotable, situé au dessus du compensateur, est monté sur une coulisse rotative graduée en degrés.

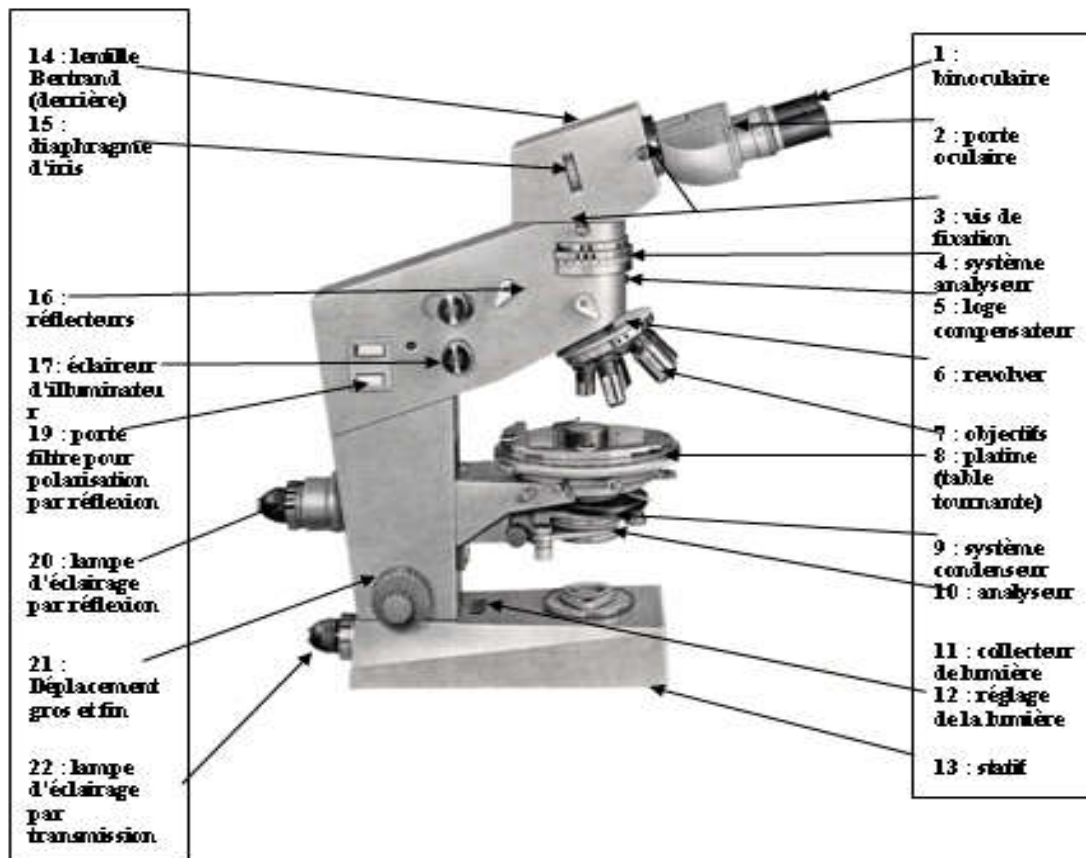


Figure III-24 : Schéma d'un microscope polarisant [115].

III-8-4-3. Principe de fonctionnement

La lumière est d'abord polarisée par le polariseur. Elle traverse ensuite une cellule contenant l'échantillon. La rotation du plan est détectée par l'analyseur (A).

Si deux prismes, l'un polariseur P, l'autre analyseur A sont placés à la suite l'un de l'autre dans la direction de la propagation, l'intensité de la lumière sera maximale si les axes des polariseurs sont parallèles et sera nulle s'ils sont perpendiculaires.

Si la substance mise entre polariseur et analyseur, est active, la lumière réapparaît. Donc pour retrouver à nouveau l'extinction, il faudra tourner l'analyseur [115].

Chapitre IV : Partie Expérimentale

IV-1. Introduction

Le colorant constitue l'élément clé des cellules solaires de Graetzel. Il est exigé que son spectre d'absorption de la lumière, doit être étendu sur le domaine spectral le plus large possible. Il doit en outre assurer l'excitation des électrons des molécules du colorant, par l'absorption d'un photon lumineux qui seront par la suite injectés dans la bande de conduction du semi-conducteur TiO_2 . Sans oublier qu'il doit être stable en fonction du temps et de la température pendant son exposition à la lumière du soleil.

Les colorants photosensibles utilisés pour ces cellules, sont de types minéraux ou organiques.

Notre travail est basé sur les colorants organiques, de type synthétiques et naturels végétaux.

La procédure expérimentale est comme suit:

- Préparation des colorants;
- Mesure du taux d'absorbance des colorants dans le domaine de l'UV-Visible;
- Etude de l'effet de la concentration du colorant sur le taux d'absorbance;
- Recherche des groupes de liaisons entre le colorant et la couche de TiO_2 ;
- Vérification de la loi de Beer Lambert;
- L'étude de quelques propriétés optiques :
 - ✓ Calcul du coefficient d'extinction molaire;
 - ✓ Mesure de l'indice de réfraction en fonction de la concentration;
 - ✓ Mesure de l'indice de réfraction en fonction de la température;
 - ✓ Mesure du pouvoir rotatoire en fonction de la concentration;
 - ✓ Imagerie optique;
 - ✓ Calcul du contraste de l'image en fonction de la concentration ;
- L'étude de la stabilité des colorants en fonction du temps et de la température;
- Etude des mélanges de colorants afin d'améliorer la largeur du spectre d'absorption.

IV-2. Etude des propriétés physico-chimiques et optiques des colorants synthétiques

IV-2-1. Etude des propriétés physico-chimiques

IV-2-1-1. Structures chimiques des colorants synthétiques utilisés

Lors de ce travail, treize types de colorants synthétiques ont été utilisés. Le tableau ci-dessous montre la structure chimique (ou la formule) et la masse molaire pour dix colorants testés, et pour les colorants de références sont décrites dans le chapitre II.

Type de colorant	Masse molaire g/mol	Formule ou structure chimique
Bleu de méthylène	319.859	
Rouge neutre	288, 78	
Le carmin aluné	1118.78	
Éosine aqueuse	154.25	
Vert d'iode	655.41	$C_{27}H_{35}I_2N_3$
Vert de méthyle	458.479	
Vert lumière	792.863	
Dichromate de potassium	294.18	$K_2Cr_2O_7$
Noir d'Eriochrome	461,38	$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$
Dichromate d'ammonium	252.1	$(NH_4)_2Cr_2O_7$
Eosine méthylène bleu	111	

Tableau IV-1: Structures chimiques et masses molaires pour dix types de colorants synthétiques.

IV-2-1-2. Préparation des solutions des colorants

Pour préparer des solutions du colorant, on a utilisé le matériel suivant :

- Colorant (produit MERCK) décrit ci-dessus ;
- Agitateur magnétique ;
- Becher de 500ml ;
- Eau distillée ;
- Pipette de 5ml et 1ml ;
- Tubes à essai.

Dans ce qui suit, on montre la préparation de treize types de colorants synthétiques.

- **Bleu de méthylène « B.M »** : Dissoudre 1g de bleu de méthylène dans 1 litre d'eau distillée et bien mélanger.
- **Rouge neutre « R.N »** : Dissoudre 1g de rouge neutre dans 100ml d'eau distillée.
- **Carmin aluné « C.A »** : Dissoudre 1g de carmin 40 et 4g d'Alun de potassium dans 100ml d'eau distillée. Faire bouillir très doucement pendant 1/4 d'heure, laisser refroidir et filtrer.
- **Eosine aqueuse « E.A »** : Dissoudre 1g de l'éosine aqueuse dans 100ml d'eau distillée.
- **Vert d'iode « V.D »** : Dissoudre 1g de vert d'iode dans 100ml d'eau distillée.
- **Vert de méthyle « V.M »** : Peser 0.5g de vert de méthyle, que l'on dissout dans 2.5ml d'acide acétique, puis on ajoute 100ml d'eau distillée.
- **Orange de méthyle « O.M »** : Dissoudre 0.04g d'orange de méthyle dans 100ml d'eau distillée ou d'éthanol.
- **Colorant noir d'eriochrome « N.E »** : Dissoudre 1g du colorant noir d'eriochrome dans 100ml d'eau distillée.
- **Eosine Y « E.Y »** : Dissoudre 0.1g de l'éosine Y dans 100ml d'eau distillée.
- **Bichromate de potassium « B.P »** : Dissoudre 2.94g de bichromate de potassium dans 10ml d'eau distillée.
- **Bichromate d'ammonium « B.A »** : Dissoudre 4.5g de bichromate d'ammonium dans 15ml d'eau distillée.
- **Eosine méthylène bleu « E.M.B »** : Dissoudre 0.8Kg de L'éosine méthylène bleu dans 1L d'eau distillée.

a. Méthode de préparation des dilutions

- On prépare la solution mère, en suivant le protocole précédent.
- On utilise l'eau distillée pour la dilution.
- Une quantité de la solution mère est diluée et testée.
- On redilue la solution diluée.
- On refait les tests, pour chaque solution diluée.

❖ Pour calculer la concentration de la solution mère, on utilise la formule suivante:

$$C_m = \frac{m(g)}{M(g/mol).V(l)} \quad (IV-1)$$

Où : C_m est la concentration de la solution mère.

m est la masse.

M est masse molaire.

Le tableau IV-2 présente les concentrations des solutions mères de ces colorants :

Colorant	Concentration « mol/l »	Colorant	Concentration « mol/l »
B.M	$2.8 \cdot 10^{-3}$	O.M	$1.2 \cdot 10^{-3}$
R.N	$3.4 \cdot 10^{-2}$	N.E	$2.1 \cdot 10^{-2}$
C.A	$3.6 \cdot 10^{-1}$	E.Y	$1.4 \cdot 10^{-3}$
E.A	$6.4 \cdot 10^{-2}$	B.P	1
V.D	$1.5 \cdot 10^{-2}$	B.A	1
V.M	$8 \cdot 10^{-3}$	V.L	$1 \cdot 10^{-1}$
E.M.B	$7.2 \cdot 10^{-3}$		

Tableau IV-2 : Concentrations molaires des solutions mères pour treize types de colorants synthétiques.

- ❖ Pour calculer la concentration des solutions diluées, on applique les deux lois montrées ci-dessous:

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \quad (\text{IV-2})$$

$$V_T = V_{sol} + V_{H_2O} \quad (\text{IV-3})$$

Avec : C_i et C_f représentent respectivement les concentrations initiale et finale.

V_i et V_f représentent respectivement les volumes initial et final.

Le volume final qu'on a choisi est $V_f=10\text{ml}$, qui sera constant pour toutes les solutions préparées.

A partir de la loi (IV-2) on calcule C_f .

Le volume de l'eau qu'on doit ajouter pour avoir la concentration C_f , est calculé par la formule (IV-3).

Le tableau ci dessous présente les différentes concentrations des solutions diluées qu'on a préparé:

Colorant	Concentrations (mol/l)							
	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$
B.M	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$
C.A	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-2}$	$3.6 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$7.2 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-4}$
R.N	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$6.8 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$6.8 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$
V.I	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	
V.M	$4 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
E.A	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
N.E	10^{-2}	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	
O.M	$6 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	
V.L	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}			
E.Y	$7 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$9.9 \cdot 10^{-5}$				
B.P	$5 \cdot 10^{-1}$	10^{-1}	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}		
E.M.B	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$8.5 \cdot 10^{-5}$		
B.A	$5 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV-3 : Différentes concentrations de solutions diluées pour les treize types de colorants synthétiques.

b. Résultats et discussions

Afin de déterminer l'absorbance des solutions en fonction de longueurs d'onde dans la gamme allant de 180 à 800nm, on a fait appel au spectrophotomètre UV- Visible. Ce dernier nous donne un spectre d'absorbance, qui présente des bandes, résultant des transitions électroniques.

Le taux d'absorbance de nos colorants, a été analysé au niveau du laboratoire de biologie (UFAS Sétif) à l'aide du spectrophotomètre [Tech Comp UV-VIS 8500].

❖ Le protocole expérimental

L'appareil est connecté à un ordinateur doté d'un logiciel de type UV8500, pour tracer les spectres d'absorbance.

Etalonnage de spectrophotomètre

Après que le spectrophotomètre (décrit dans le chapitre III), s'est stabilisé, on a placé dans son deuxième compartiment, deux cuvettes en quartz de 1cm d'épaisseur, remplies en eau distillée. Dans la figure IV-1, on observe deux spectres d'absorbances, celui de l'eau distillée, et le spectre de la ligne de référence. Ce dernier est le résultat de la soustraction du spectre d'eau distillée. C'est la ligne de référence qui est prise comme référence pour tous les spectres de nos colorants analysés.

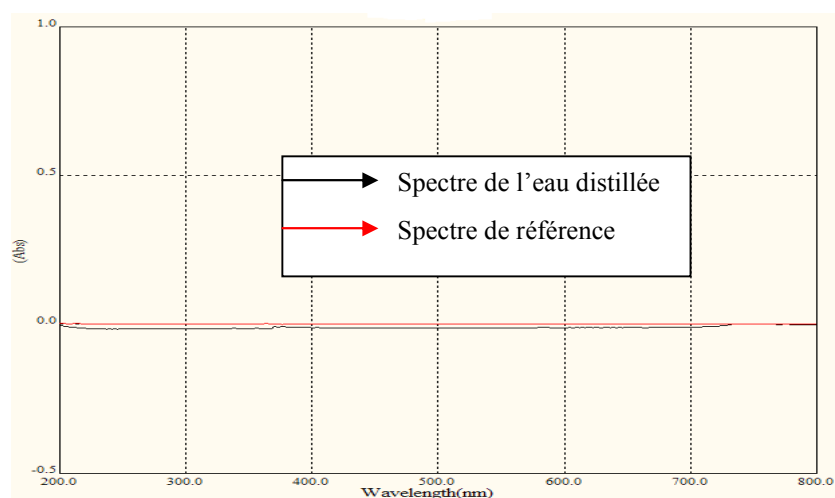


Figure IV-1 : Spectre d'absorbance de l'eau distillée et ligne de référence, en fonction des longueurs d'onde.

Les figures de IV-2-a à IV-2-m, représentent les spectres d'absorbances des treize colorant cité déjà et qui sont: l'éosine Y, le carmin aluné, l'éosine neutre, le bleu de méthylène, le noir d'ériochrome, l'orange de méthyle, le bichromate de potassium, le rouge neutre, le vert de lumière, le vert de méthyle, le vert d'iode, le bichromate d'ammonium et l'éosine méthylène bleu, d'une solution de différentes concentrations en fonction de la longueur d'onde λ .

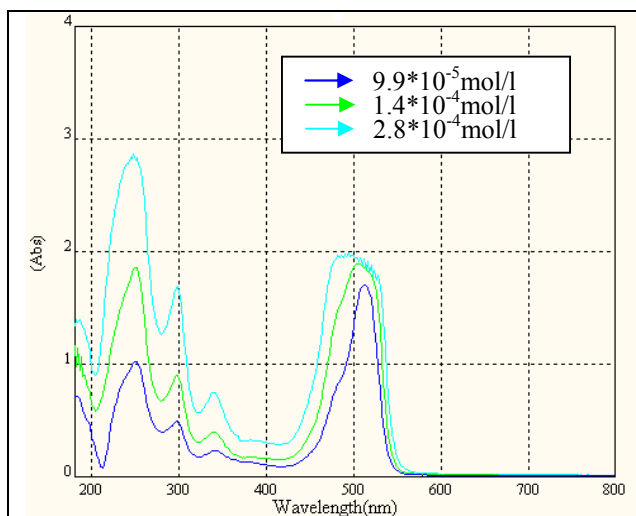


Figure IV-2-a : Spectre d'absorbance de l'éosine Y (EY) en fonction de la longueur d'onde.

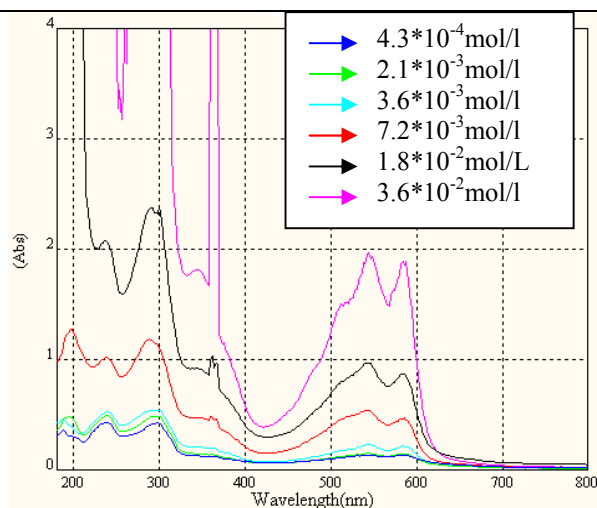


Figure IV-2-b : Spectre d'absorbance du carmin (CA) aluné en fonction de la longueur d'onde.

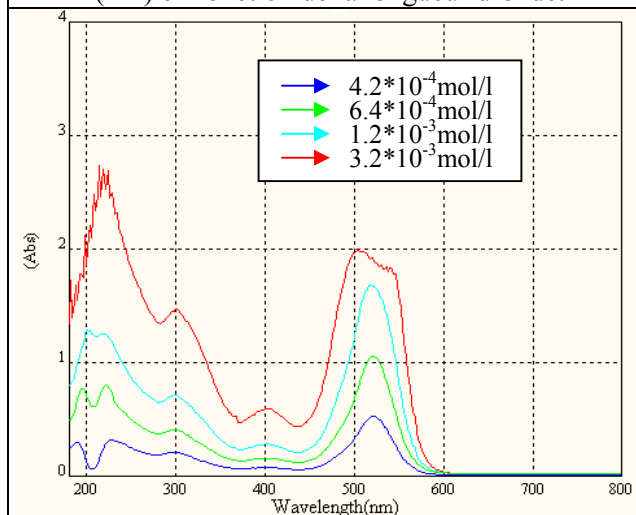


Figure IV-2-c : Spectre d'absorbance de éosine neutre (EN) en fonction de la longueur d'onde.

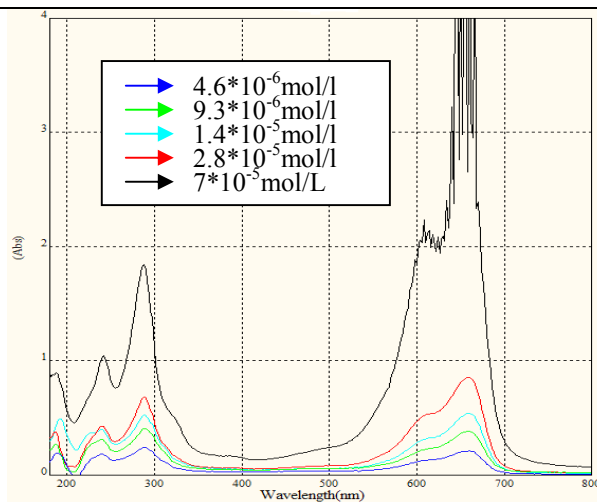


Figure IV-2-d : Spectre d'absorbance du bleu de méthylène (BM) en fonction de la longueur d'onde.

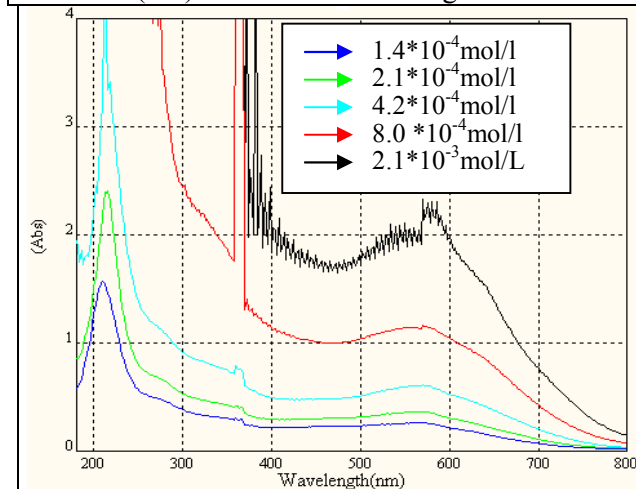


Figure IV-2-e : Spectre d'absorbance du noir d'ériochrome (NE) en fonction de la longueur d'onde.

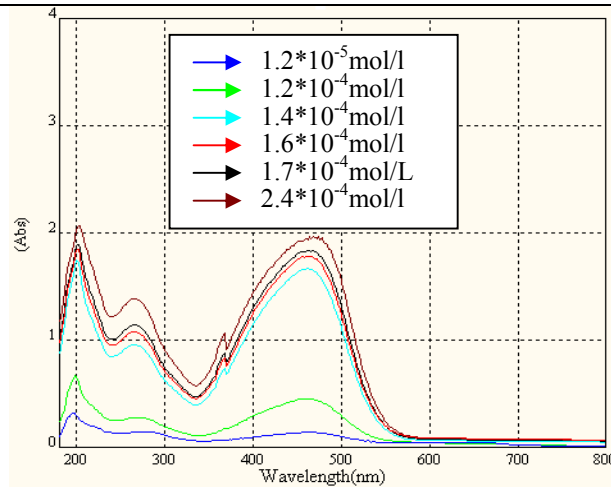


Figure IV-2-f : Spectre d'absorbance de l'orange de méthyle (OM) en fonction de la longueur d'onde.

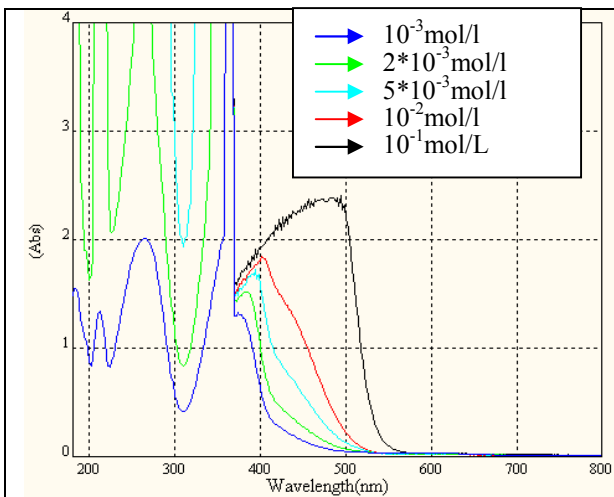


Figure IV-2-g: Spectre d'absorbance du bichromate de potassium (BP) en fonction de la longueur d'onde.

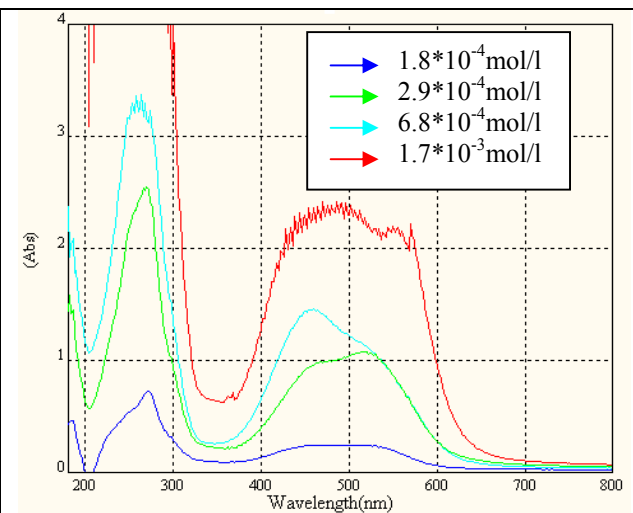


Figure IV-2-h : Spectre d'absorbance du rouge neutre (RN) en fonction de la longueur d'onde.

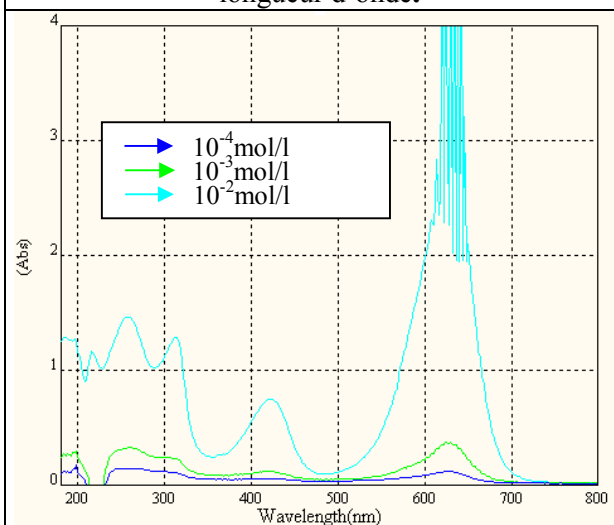


Figure IV-2-i: Spectre d'absorbance du vert de lumière (VL) en fonction de la longueur d'onde.

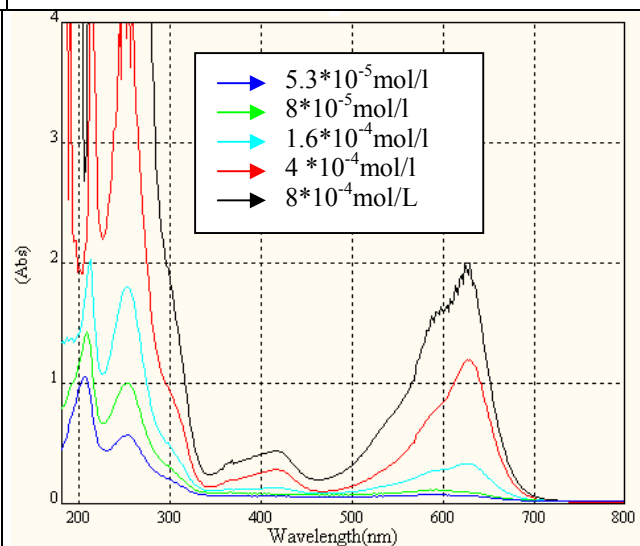


Figure IV-2-j : Spectre d'absorbance du vert de méthyle (VM) en fonction de la longueur d'onde.

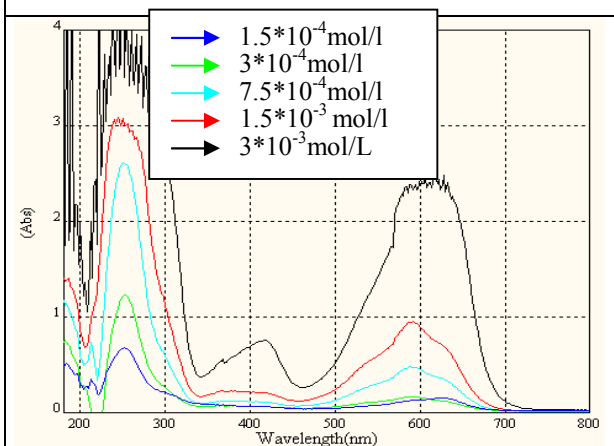


Figure IV-2-k: Spectre d'absorbance du vert d'iode (VD) en fonction de la longueur d'onde.

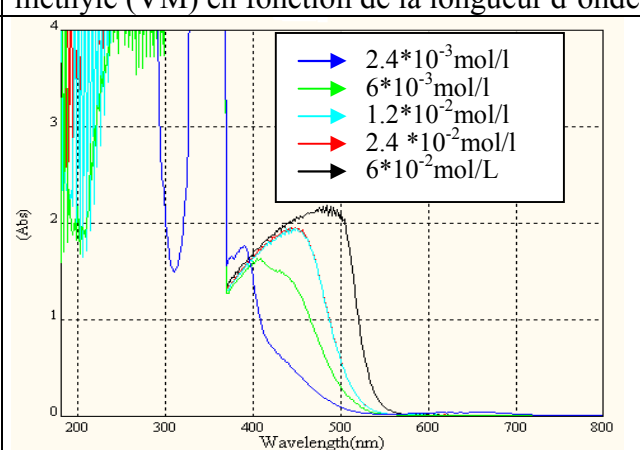


Figure IV-2-l : Spectre d'absorbance du Bichromate d'ammonium (BA) en fonction de la longueur d'onde.

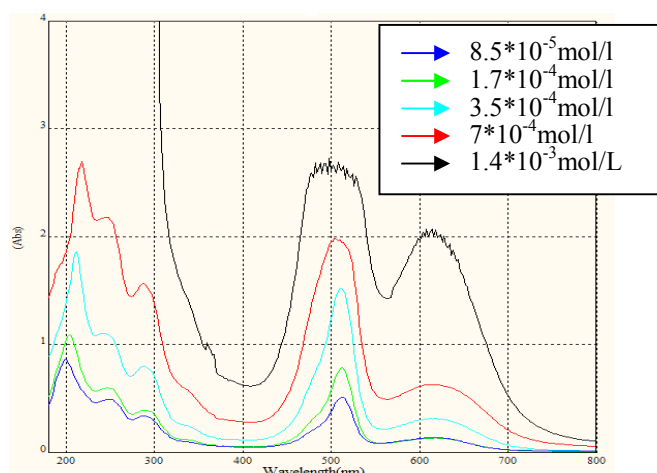


Figure IV-2-m : Spectre d'absorbance de l'éosine méthylène bleu en fonction de la longueur d'onde.

Après l'observation des courbes, on a pu constater que :

- Pour les concentrations trop faibles, les bandes d'absorption ne se distinguent pas;
- Pour les concentrations trop grandes, il y a une saturation et les bandes d'absorption sont coupées (des perturbations puis une ligne droite);
- Le taux d'absorbance est influencé par la concentration du colorant.

A partir de tous les spectres tracés ci-dessus, on a relevé seulement les spectres non perturbés. Les intervalles des bandes d'absorbances, les longueurs d'onde (correspondantes aux taux d'absorbance maximum) ainsi que les taux d'absorbance maximum, des treize types de colorants synthétiques, sont groupées dans le tableau (IV-4).

colorants	Ultraviolet			Visible		
	L'intervalle	λ_{\max}	A_{\max}	L'intervalle	λ_{\max}	A_{\max}
O.M	200-400	268	0.9525	400-550	486	1.6511
E.Y	200-400	252	1.0178	400-550	514	1.7028
B.M	200-300	280	0.6644	550-700	662	0.8503
C.A	Saturation			400-620	546	0.9581
E.N	200-400	222	1.2521	400-570	524	1.6777
E.M.B	200-400	220	2.6975	400-700	516	1.9443
N.E	Saturation			400-700	572	1.1558
B.P	saturation			400-500	404	1.8379
R.N	saturation			400-630	460	1.4442
V.L	saturation			550-670	638	0.3481
V.M	saturation			400-680	632	1.1875
V.D	saturation			400-680	594	0.9456
B.A	saturation			400-520	454	1.9447

Tableau IV-4 : Les intervalles des bandes d'absorbances pour les treize types de colorants synthétiques, ainsi des longueurs d'onde maximales et les taux d'absorbance maximum dans l'UV et le visible.

Les taux d'absorbance relevés dans le tableau ci-dessus, nous ont permis de choisir les concentrations optimales des treize types de colorants testés. La validité de ces concentrations va être vérifiée, en utilisant la formule (III-14).

Les meilleures concentrations diluées pour les différentes solutions des colorants sont montrées dans le tableau ci-dessous:

Colorants	Concentrations (mol/l)	Colorants	Concentrations (mol/l)
E.N	$1.2 \cdot 10^{-3}$	V.D	$1.5 \cdot 10^{-3}$
B.M	$2.8 \cdot 10^{-5}$	R.N	$6.8 \cdot 10^{-4}$
C.A	$1.8 \cdot 10^{-2}$	VM	$4 \cdot 10^{-4}$
E.Y	$9.9 \cdot 10^{-5}$	V.L	10^{-3}
E.M.B	$7 \cdot 10^{-4}$	B.P	10^{-2}
B.A	$6 \cdot 10^{-3}$	N.E	$8 \cdot 10^{-4}$
O.M	$1.4 \cdot 10^{-4}$		

Tableau IV-5 : Représentation des meilleures concentrations pour les treize types de colorants synthétiques.

Les premiers colorants qui ont été analysés et pris comme colorants de référence, sont l'éosine Y et l'orange de méthyle. C'est, ces colorants qui ont été testés par le groupe de Graetzel, dans le cadre de la fabrication des cellules photovoltaïques nanocristallines « voir chapitre II ».

La figure (IV-3), représente les spectres d'absorbance des différents colorants ayant des concentrations optimales, en fonction des longueurs d'onde. Ceci, nous permet de choisir les meilleurs spectres ayant une large bande d'absorption et un meilleur taux d'absorbance.

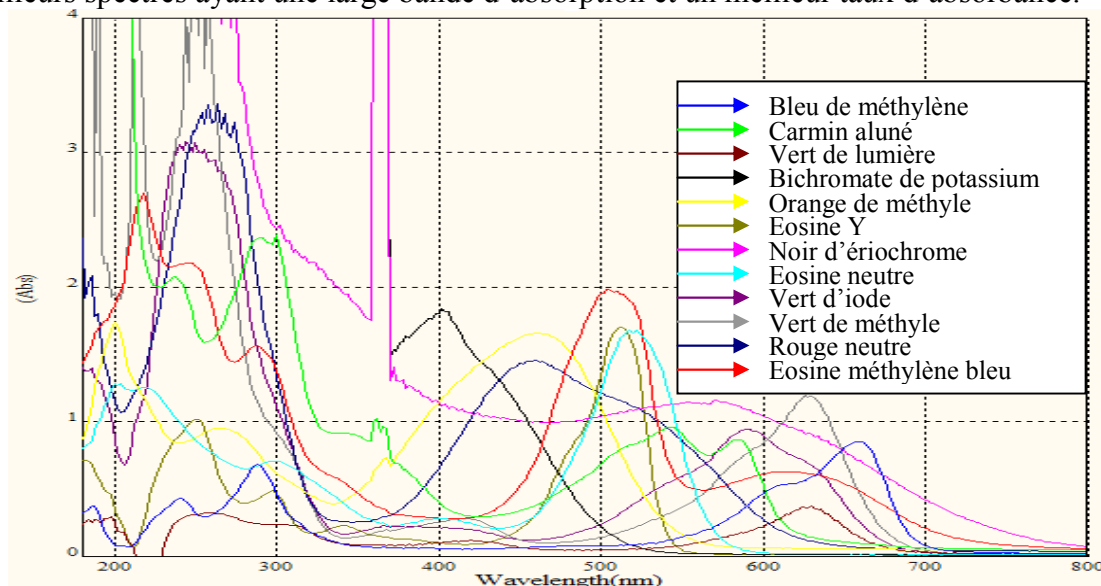


Figure IV-3 : Spectres d'absorbance pour les douze colorants en fonction des longueurs d'onde

D'après la figure (IV-3), on remarque que les colorants ayant un taux d'absorbance maximal et la bande d'absorption plus large sont: Le carmin aluné, l'éosine neutre, l'éosine méthylène bleu, le noir d'ériochrome, le rouge neutre, le vert d'iode, le vert de méthyle, ainsi que les colorants pris comme référence, l'éosine Y et l'orange de méthyle.

Après ce choix, la question qu'on se pose maintenant, quels sont les colorants qui ont une bonne adhérence avec l'oxyde de titane (TiO_2), qui permet l'injection des électrons de la molécule du colorant excité par les rayons lumineux, vers la bande de conduction du semi-conducteur « TiO_2 ». Donc il faut savoir, si, ces colorants, ont des composantes carboxyliques ($\text{C}=\text{O}$) et des composantes ($\text{O}-\text{C}-\text{O}$) qui ont une liaison avec le titane « Ti ».

La connaissance de l'existence de ces groupes, va se faire avec le spectrophotomètre FTIR décrit dans le chapitre III.

IV-2-1-3. Analyse par IR

a. Réalisation des pastilles

Pour analyser les colorants par l'infrarouge, les échantillons doivent être sous forme de pastilles.

Les pastilles de nos colorants synthétiques choisis, sont réalisées en leurs mélangeant un liant qui est le Kbr, par une presse au niveau du laboratoire de chimie.

Ces pastilles, sont ensuite analysées au sein du laboratoire de chimie de UFAS de Sétif par un spectrophotomètre FTIR.

b. Résultats et discussions

Le spectrophotomètre utilisé, est un spectrophotomètre FTIR, de type PERKINELMER FT-IR spectrometer – SPECTRUM 1000. Le signal de sortie donne le spectre d'absorption ou de transmission en fonction du nombre d'onde $1/\lambda$ (cm^{-1}), c'est-à-dire de 4000 à 1500cm^{-1} .

Les figures ci-dessous représentent les spectres des colorants choisis décrits à la fin du paragraphe IV.3.1. Ces spectres sont ensuite traités par le logiciel Grams.

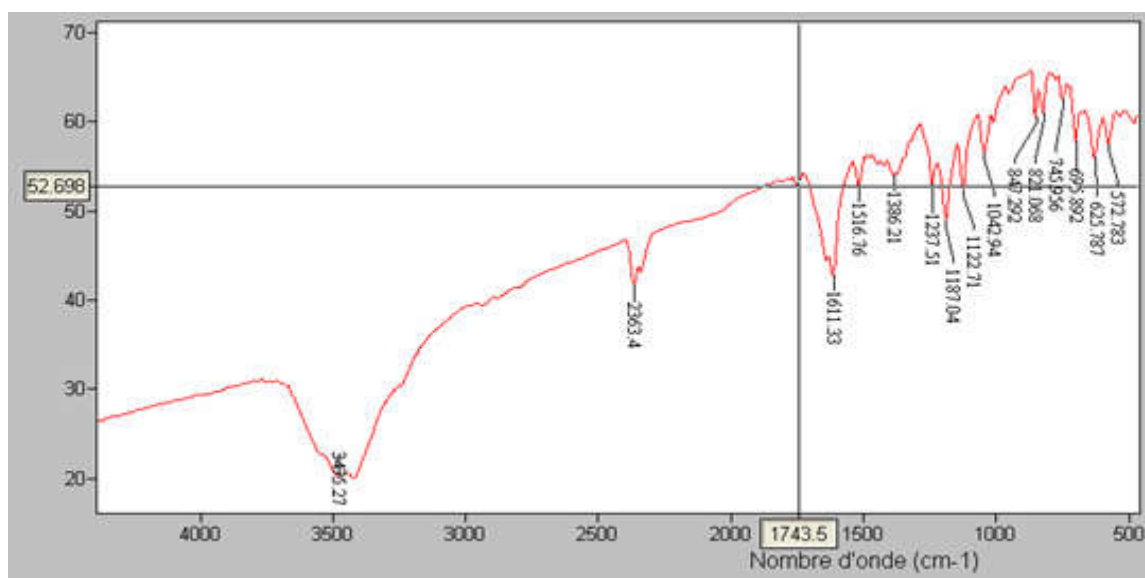


Figure IV-4-a : Spectre de transmittance de l'orange de méthyle en fonction du nombre d'onde.

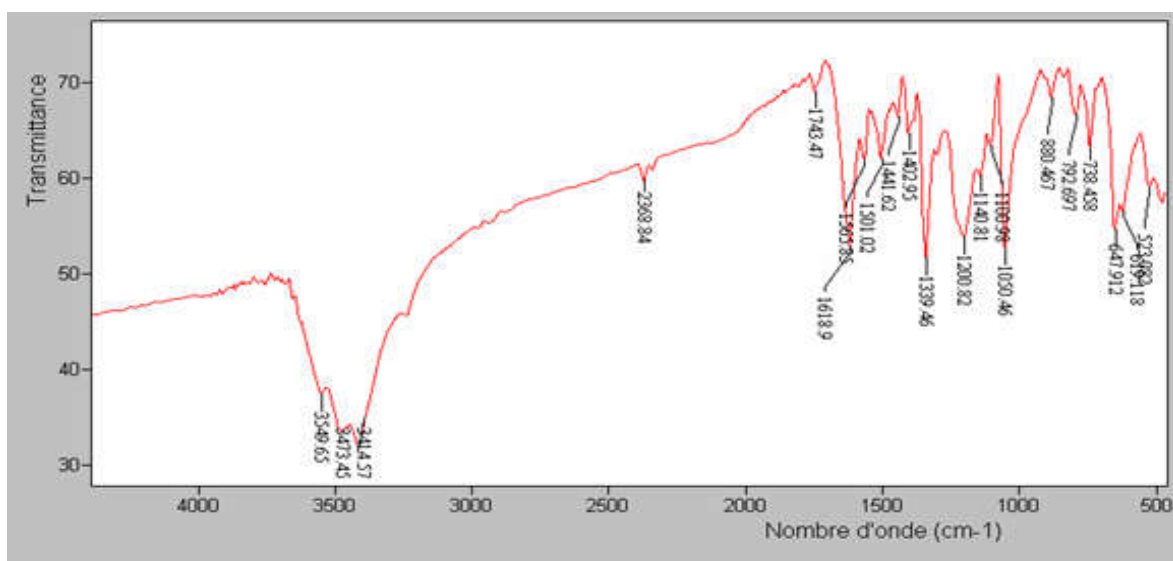


Figure IV-4-b : Spectre de transmittance du Noir d'ériochrome en fonction du nombre d'onde.

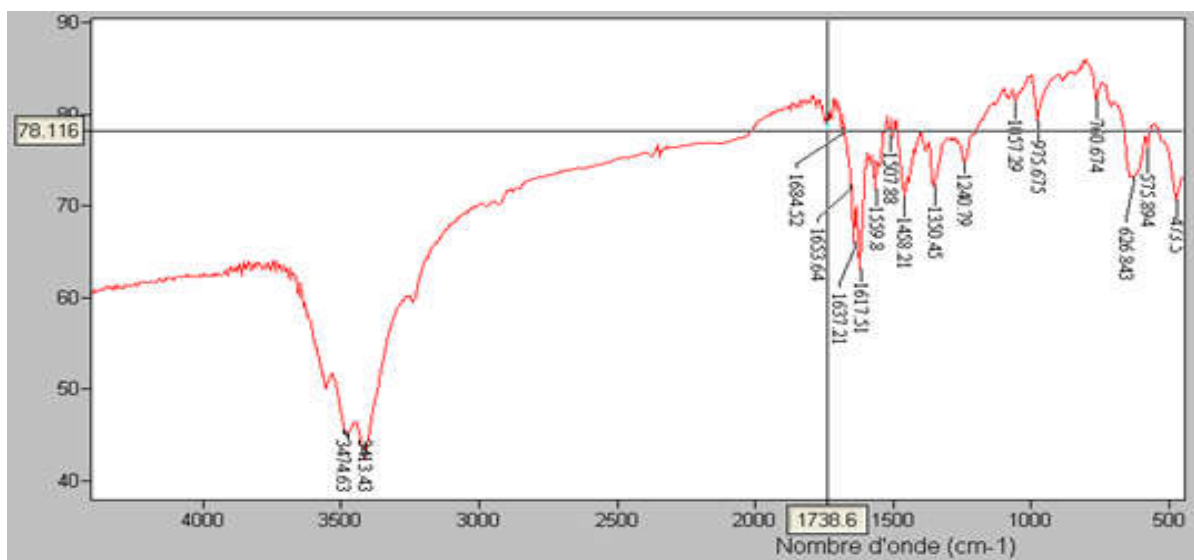


Figure IV-4-c : Spectre de transmittance de l'Éosine Y en fonction du nombre d'onde.

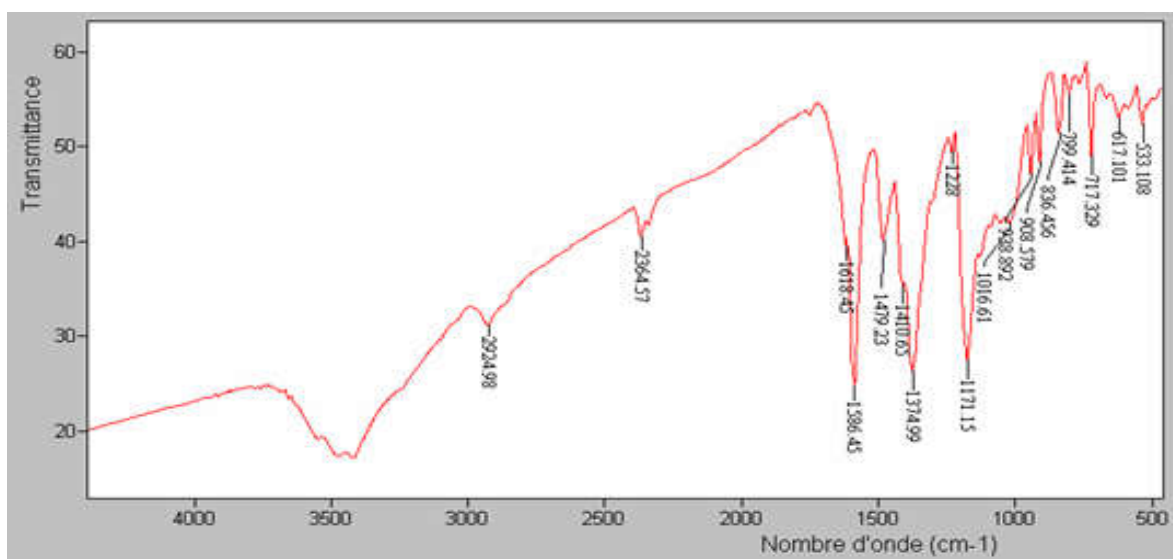


Figure IV-4-d : Spectre de transmittance du vert d'iode en fonction du nombre d'onde.

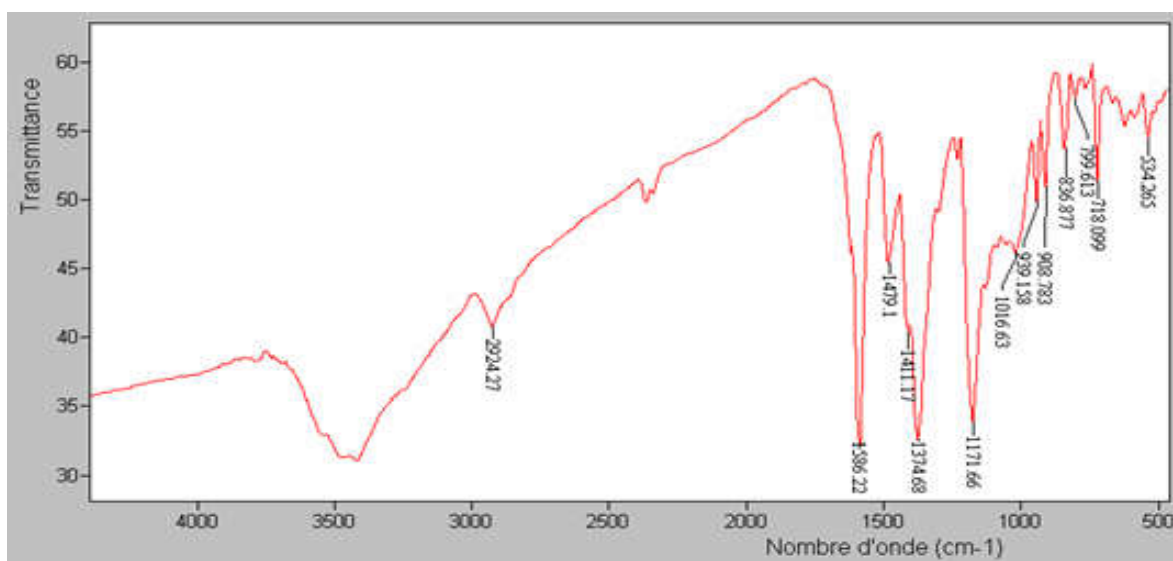


Figure IV-4-e: Spectre de transmittance du Vert de méthyle en fonction du nombre d'onde.

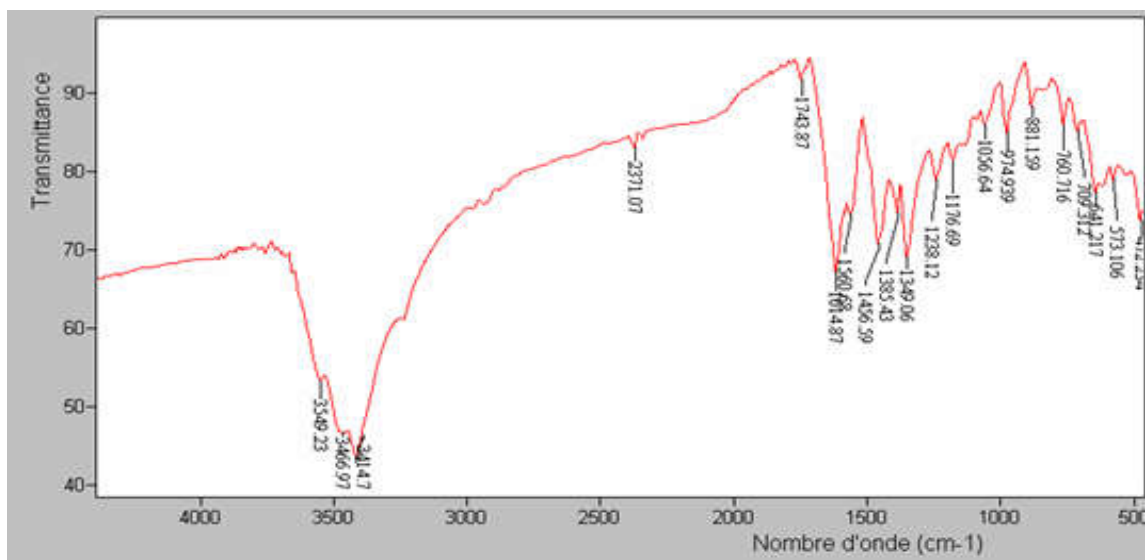


Figure IV-4-f: Spectre de transmittance de Éosine méthylène bleu en fonction du nombre d'onde.

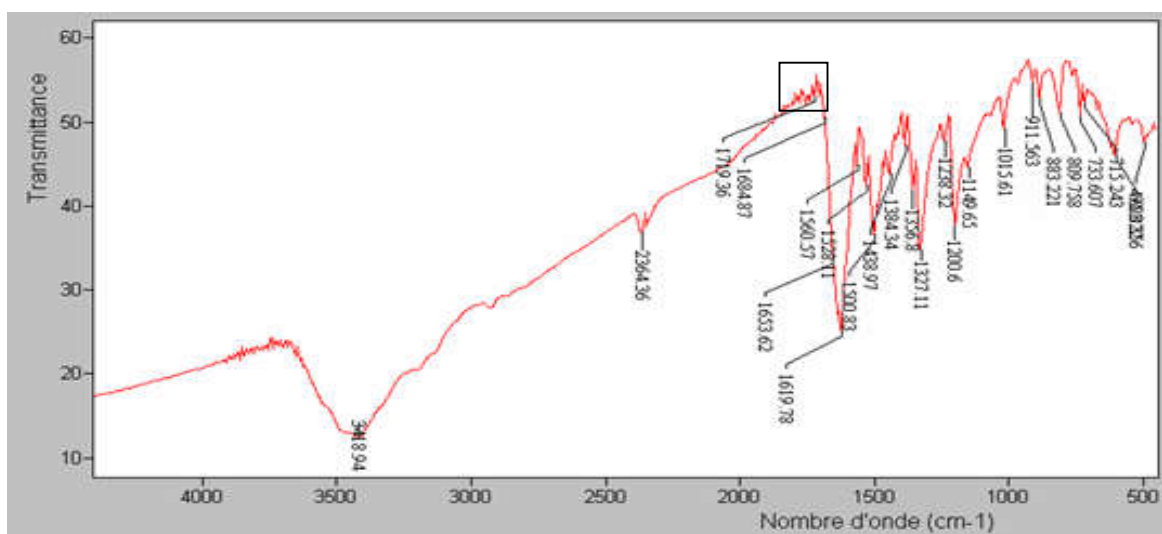


Figure IV-4-g: Spectre de transmittance du Rouge neutre en fonction du nombre d'onde.

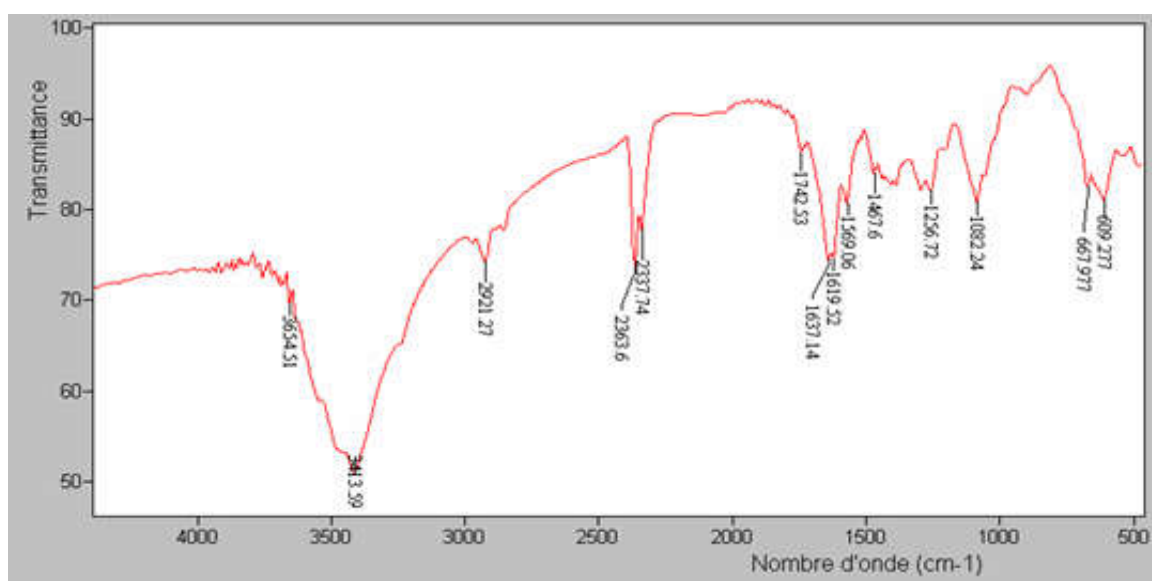


Figure IV-4-h: Spectre de transmittance du Carmin aluné en fonction du nombre d'onde.

L'utilisation du spectrophotomètre IR moyen, nous a permis de voir les groupes fonctionnels, dus à des vibrations fondamentales des molécules, qui se trouvent entre 4000 à 1500cm^{-1} .

Les composants carboxyliques C=O, se trouvent généralement dans les gammes spectrales suivantes:

1630-1690.

1690-1750.

1770-1830.

Les composants O-C-O, se trouvent dans la gamme spectrale de 1050 à 1150 (voir Annexe : le tableau des absorptions caractéristiques des groupes fonctionnels de l'IR.).

Les pics caractéristiques des groupes carboxyliques, sont donnés dans le tableau IV-6.

Type du colorant	Les pics caractérisés les groupes C=O	Les pics caractérisés les groupes O-C-O
orange de méthyle	1743.5	1122.71
éosine Y	1684.52 - 1738.6 - 1653.64 - 1637.21	1057.29
noir d'ériochrome	1743.47	1140.51-1100.98-1050.46
vert d'iode		
vert de méthyle		
éosine méthylène bleu	1743.87	1056.64
rouge neutre	1719.36- 1684.84- 1653.62- 1780- 1634.87 - 1657.62 - 1636.4	1149.65
carmin aluné	1742.53 - 1637.17	1082.24

Tableau IV-6 : Représentation des pics des groupes carboxyliques pour les colorants choisis.

Les pics représentés en gras, désignent quelques valeurs dans la zone centrée de la figure IV-4-g.

Le tableau IV-6, montre six colorants sur huit possédant des groupes carboxyliques C=O et des groupes de O-C-O.

Dans le même tableau, on remarque aussi que l'éosine Y et le rouge neutre, possèdent le plus grand nombre de liaison. C'est la raison pour la quelle nous n'allons étudié que ces deux colorants.

IV-2-1-4. Détermination du taux d'absorption de l'éosine Y et du rouge neutre en fonction de la concentration

L'absorbance exprime le phénomène d'absorption (fonction de la concentration). La relation entre l'absorbance A et la concentration C n'est pas linéaire. Elle est d'une allure hyperbolique et peut être décrite par la relation suivante:

$$A = -\text{Log}T = z + y.(1 - e^{-x.C}) \quad (\text{IV-4})$$

Où x, y, et z sont des paramètres empiriques.

❖ En général

z est très proche de zéro et il a peu de signification;

y est lié au phénomène de diffusion et pour simplifier les calculs on prend y=1 ;

x dépendant du coefficient d'absorption.

Après simplification, la formule devient:

$$A = 1 - e^{-x.C} \quad (\text{IV-5})$$

❖ Ajustage des résultats théoriques et expérimentaux

A partir d'un programme réalisé par « Matlab », on a tracé simultanément deux courbes de l'absorbance en fonction de la concentration, l'une présente la théorie et l'autre l'expérimental.

Pour l'expérimental on suit le protocole suivant:

- On prend la longueur d'onde λ_{max} , qui correspond à l'absorbance maximale de la solution qui représente le spectre d'absorption sans défaut c'est-à-dire aucune perturbation dans son spectre;
- Ensuite on recherche les valeurs des absorbances correspondantes à λ_{max} pour une série de concentrations obtenues à partir de la dilution de la solution mère.

Les courbes ci-dessous représentent l'absorbance du rouge neutre et de l'éosine Y (colorant de référence) en fonction de la concentration pour une longueur d'onde fixe.

La courbe bleue représente la théorie et la courbe rouge représente celle de la pratique.

Le cercle représente la concentration de la solution choisie.

La pente représente la partie linéaire.

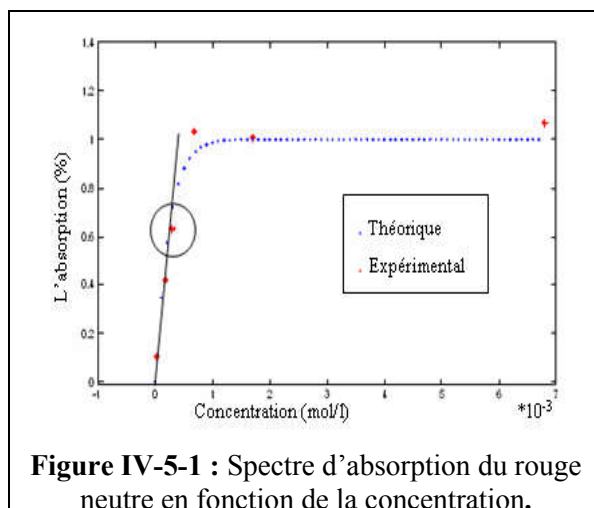


Figure IV-5-1 : Spectre d'absorption du rouge neutre en fonction de la concentration.

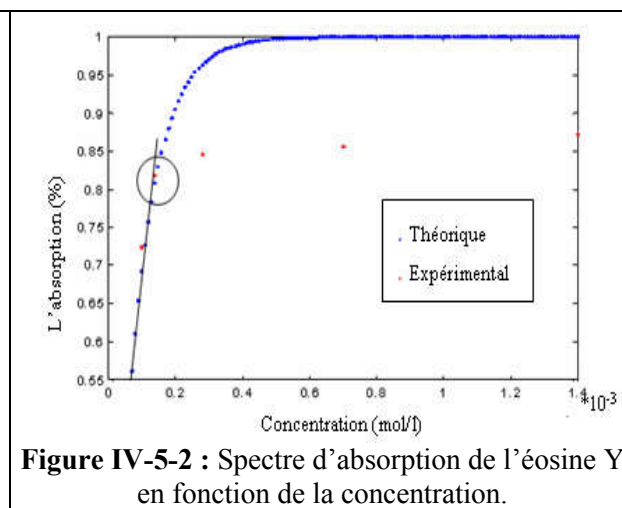


Figure IV-5-2 : Spectre d'absorption de l'éosine Y en fonction de la concentration.

❖ Discussion des résultats

On a établi les courbes d'étalonnages $A = f(c)\lambda_{\max}$, afin de vérifier la linéarité de la relation $A = \epsilon cl$, et calculer le coefficient d'extinction molaire ϵ .

Les concentrations choisies de l'éosine Y et le rouge neutre se trouvant dans le tableau (IV-5), concordent bien avec les valeurs calculées à partir de la formule III-14 (loi de Beer Lambert). On notera aussi un excellent accord entre les valeurs théoriques et expérimentales situées dans la partie linéaire des courbes.

♣ Calcul du coefficient d'extinction molaire

A partir des figures IV-5-1 et IV-5-2, on peut dire que l'absorbance est proportionnelle à la concentration, ce qui assure que :

$$A = \epsilon cl \Rightarrow \epsilon = \frac{A}{lc} \quad (\text{IV-6})$$

l : est constant et égal à 1 cm.

Les coefficients d'extinction molaire calculés à partir de la formule IV-6 en fonction de la longueur d'onde pour les deux colorants de l'éosine Y et du rouge neutre, sont représentés dans le tableau IV-7.

$\lambda(\text{nm})$	Éosine Y		rouge neutre	
	A	$\epsilon(\text{mol}^{-1}\text{l.cm}^{-1})$	A	$\epsilon(\text{mol}^{-1}\text{l.cm}^{-1})$
200	0.4557	6510	0.7041	2070.88
250	1.0048	14354.28	2.1026	6184.11
300	0.4856	6937.14	1.0142	2982.94
350	0.2040	2914.28	0.2168	637.64
400	0.1015	1450	0.3693	1086.17
450	0.1855	2650	0.8951	2632.64
500	1.2424	17748.57	1.0320	3035.29
550	0.0579	827.14	0.8845	2601.47
600	0.0093	132.85	0.2872	844.70
650	0.0086	122.85	0.1016	298.82
700	0.0064	91.42	0.0659	193.82
750	0.0056	80	0.0529	155.58
800	0.0047	67.14	0.0452	132.94

Tableau IV-7 : Représentation du coefficient d'extinction molaire (ϵ) en fonction de la longueur d'onde (λ) pour les deux types de colorants.

A partir de ce tableau, on peut dire que :

- ✓ L'extinction molaire ε est spécifique pour chaque substance colorée ;
- ✓ L'extinction molaire varie en fonction de la longueur d'onde, $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$.

Après avoir vérifié que les solutions se trouvent dans la région de la linéarité, nous allons calculer le taux d'absorption, des colorants en fonction de la longueur d'onde.

IV-2-1-5. Calcul du taux d'absorption en fonction de la longueur d'onde

Pour connaître le taux d'absorption du rouge neutre et de l'éosine Y, et pour pouvoir les comparer avec le taux d'absorption du colorant du complexe de ruthénium « N₃ », (voir chapitre II), on transforme les courbes d'absorbance par les courbes d'absorption, en se basant sur la relation (III-15).

$$A = 2.3 * \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{A}{2.3} \quad (\text{IV-7})$$

Les figures ci-dessous, sont tracées par le logiciel « Origine 6 ».

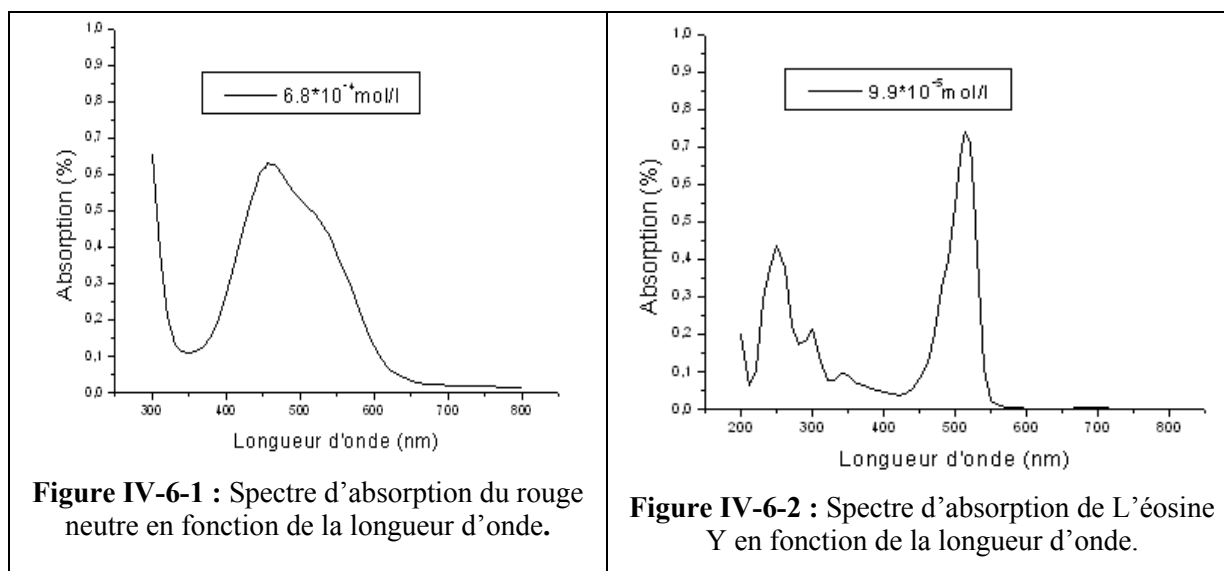


Figure IV-6-1 : Spectre d'absorption du rouge neutre en fonction de la longueur d'onde.

Figure IV-6-2 : Spectre d'absorption de l'éosine Y en fonction de la longueur d'onde.

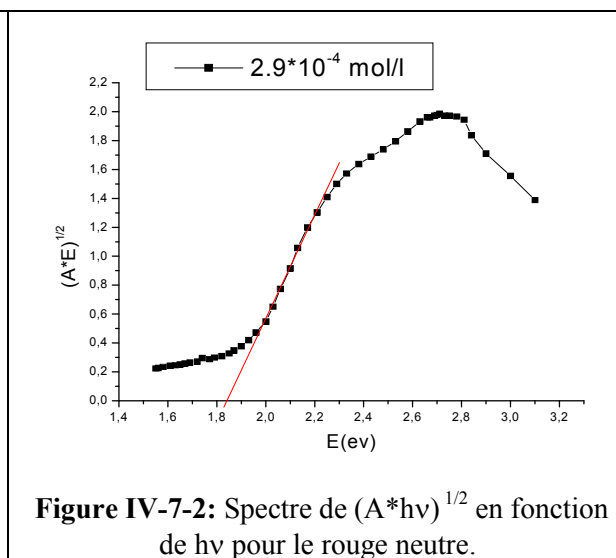
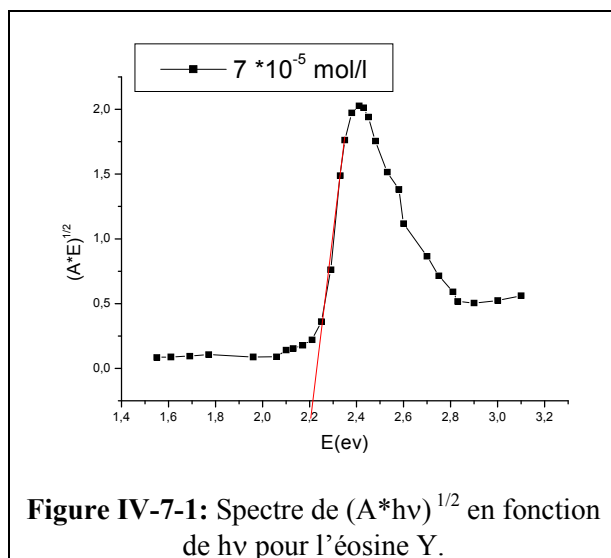
Les remarques qu'on peut tirer de ces figures sont:

- ✓ Que ces colorants, ont un taux d'absorption plus élevé que le colorant du complexe de ruthénium (0.5%), « voir chapitre II »;
- ✓ Le taux d'absorption maximum de l'éosine Y est plus élevé que celui du rouge neutre, mais ce dernier son spectre d'absorption est plus large que l'éosine Y.

IV-2-1-6 Calcul de l'énergie de gap

Pour calculer l'énergie de gap, on trace une pente dans un spectre qui représente $(A * h\nu)^{1/2}$ en fonction de E ($E=h\nu_i$), (voir chapitre III).

Les figures ci-dessous montrent comment déterminer les valeurs de l'énergie de gap pour les deux colorants, l'éosine Y et le rouge neutre.



A partir de ces figures, on trouve que l'énergie de gap de l'éosine Y, est égale à 2.214 EV, et celui du rouge neutre est de l'ordre de 1.834 EV.

Nous savons que lorsque l'énergie de gap est petite, la bande d'absorption est large. Cette dernière confirme nos résultats; c'est-à-dire le spectre d'absorption du rouge neutre est plus large que l'éosine Y (Eg du rouge neutre est inférieure à Eg de l'éosine Y).

IV-2-1-7. Etude de la stabilité des deux colorants

Afin de vérifier expérimentalement l'influence du temps et de la température sur l'élargissement des spectres et la position des maxima des λ_{\max} , ainsi que les taux d'absorption, nous avons analysé nos deux colorants choisis, préparés avec deux solvants différents.

a. En fonction du temps

Les solutions des colorants choisis (l'éosine Y et rouge neutre) ont été analysées quatre fois durant une période de un mois avec le même spectrophotomètre UV-Visible. Les solvants qui ont été utilisés, sont l'eau distillée et l'éthanol.

Les figures ci-dessous montrent la variation de l'absorbance de ces deux colorants en fonction de la longueur d'onde.

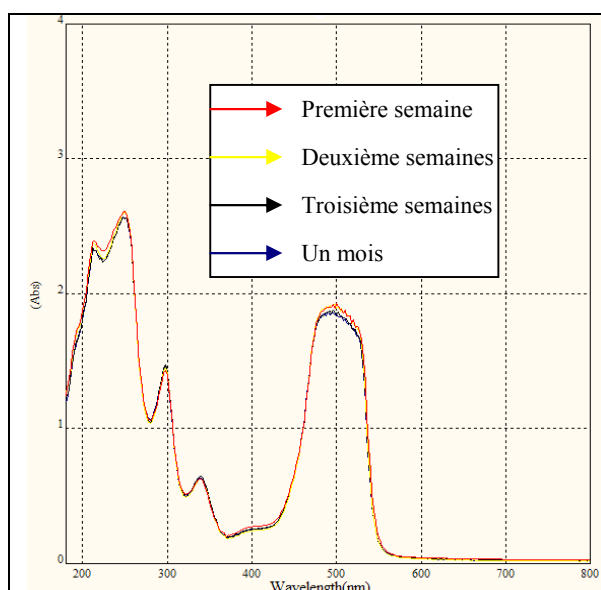


Figure IV-11-6-a : Spectre d'absorbance de l'éosine Y « eau distillée » en fonction du temps.

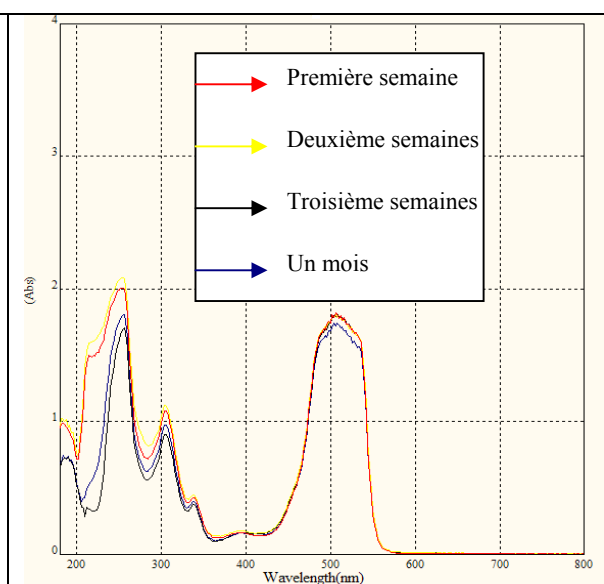


Figure IV-11-6-b : Spectre d'absorbance de l'éosine Y « éthanol » en fonction du temps.

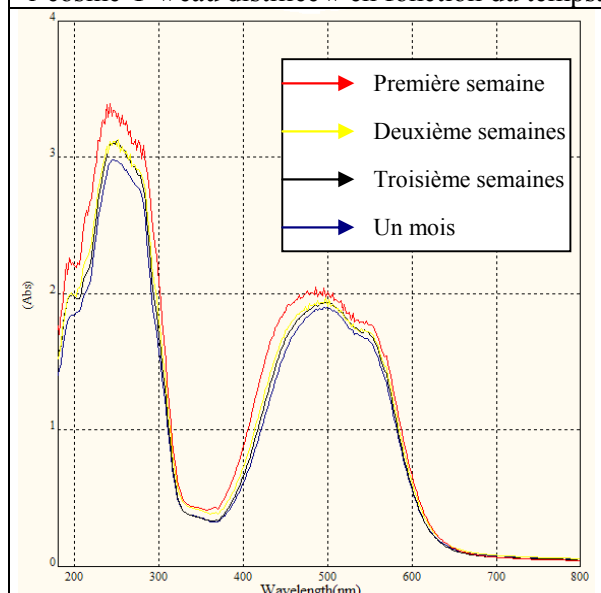


Figure IV-11-6-c : Spectre d'absorbance du rouge neutre « eau distillée » en fonction du temps.

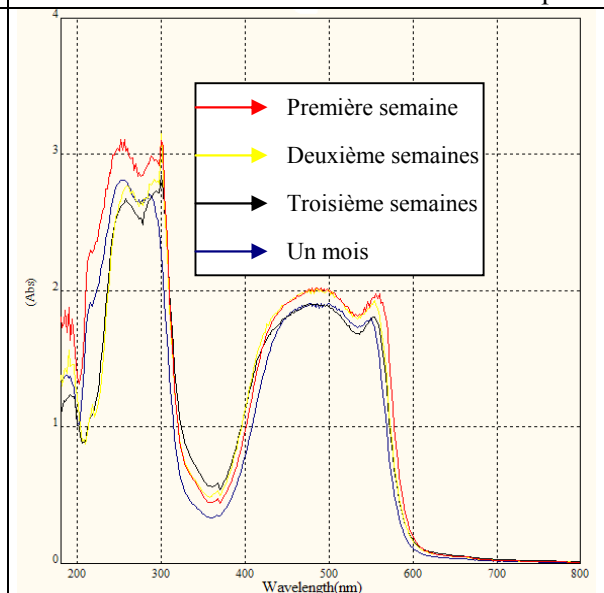


Figure IV-11-6-d : Spectre d'absorbance du rouge neutre « éthanol » en fonction du temps.

A partir de ces figures, on remarque que durant la période de un mois, les deux colorants étaient presque stables.

b. En fonction de la température

La solution de chaque colorant est divisée en trois parties égales. Chacune d'elle est soumise à trois températures différentes (5°C, 25°C et 60°C). Ensuite, on fait l'analyse spectroscopique de chaque solution, quatre fois durant un mois. Les solvants utilisés sont toujours, l'eau distillée et l'éthanol.

Les figures ci-dessous montrent la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde pendant un mois, pour trois températures déjà citées.

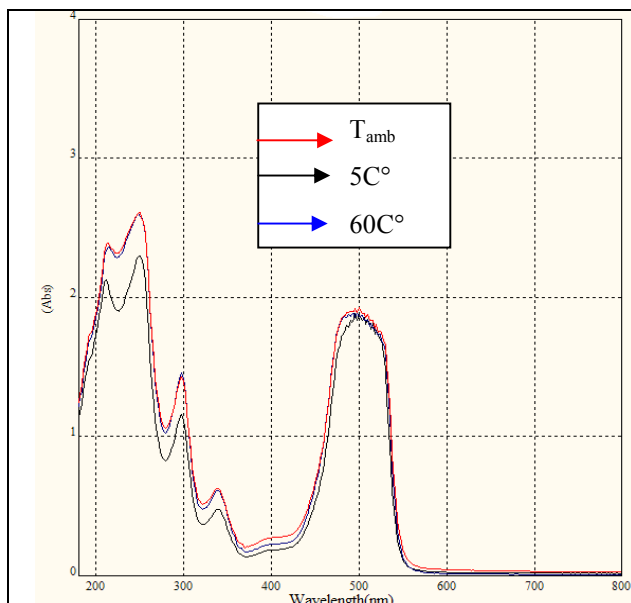


Figure IV-11-6-a : Spectre d'absorbance de l'éosine Y « eau distillée » en fonction de la température pendant une semaine.

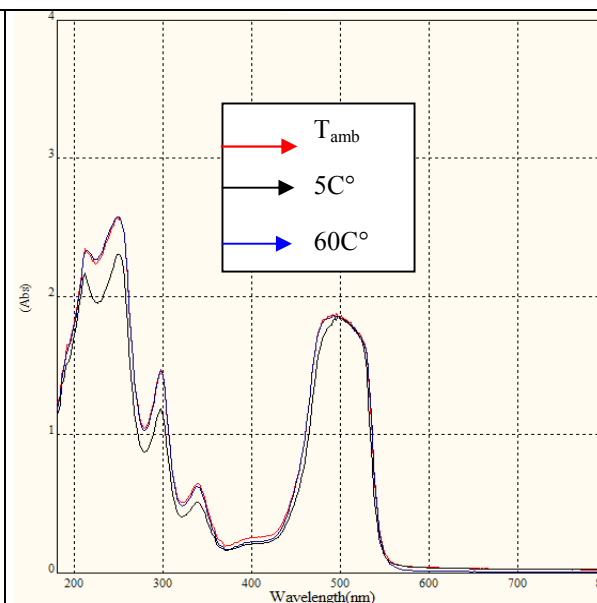


Figure IV-11-6-a' : Spectre d'absorbance de l'éosine Y « eau distillée » en fonction de la température pendant deux semaines.

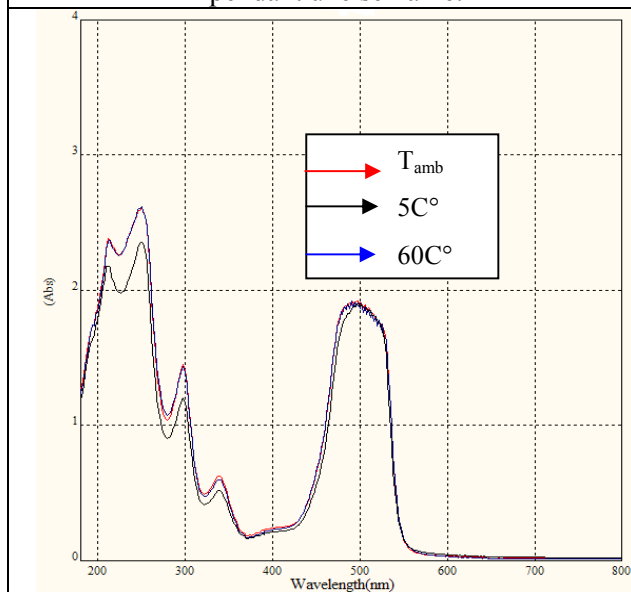


Figure IV-11-6-a'' : Spectre d'absorbance de l'éosine Y « eau distillée » en fonction de la température pendant trois semaines.

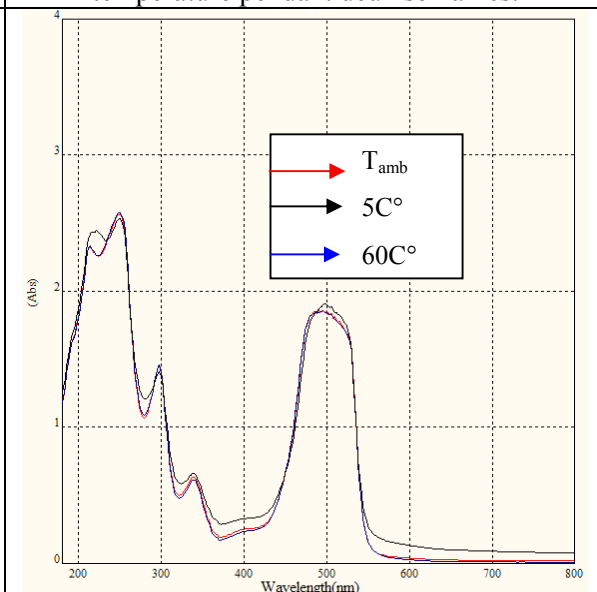


Figure IV-11-6-a''' : Spectre d'absorbance de l'éosine Y « eau distillée » en fonction de la température pendant un mois.

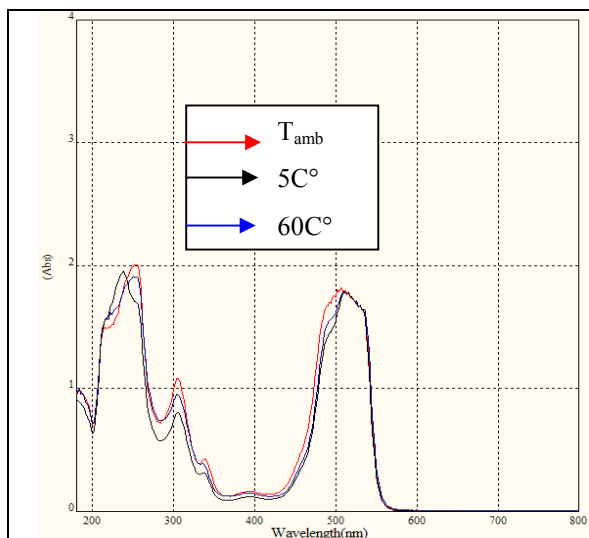


Figure IV-11-6-b: Spectre d'absorbance de l'éosine Y « éthanol » en fonction de la température pendant une semaine.

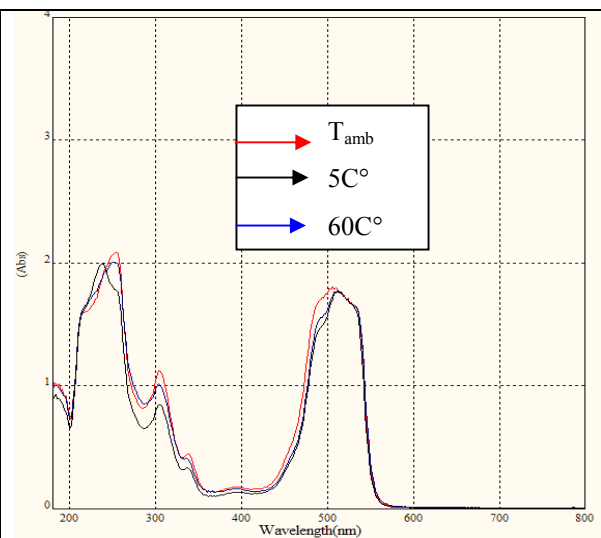


Figure IV-11-6-b' : Spectre d'absorbance de l'éosine Y « éthanol » en fonction de la température pendant deux semaines.

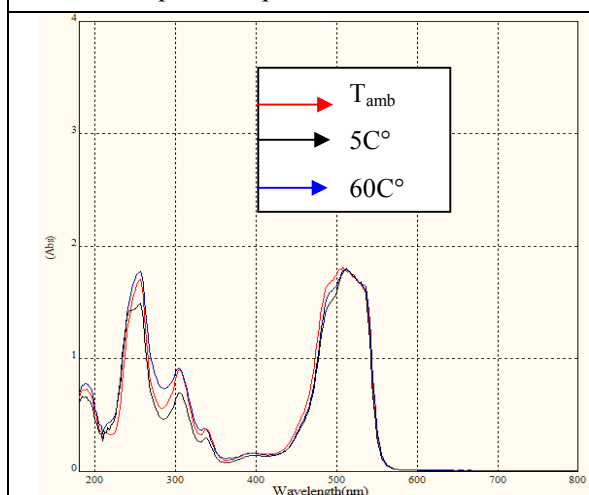


Figure IV-11-6-b'': Spectre d'absorbance de l'éosine Y « éthanol » en fonction de la température pendant trois semaines.

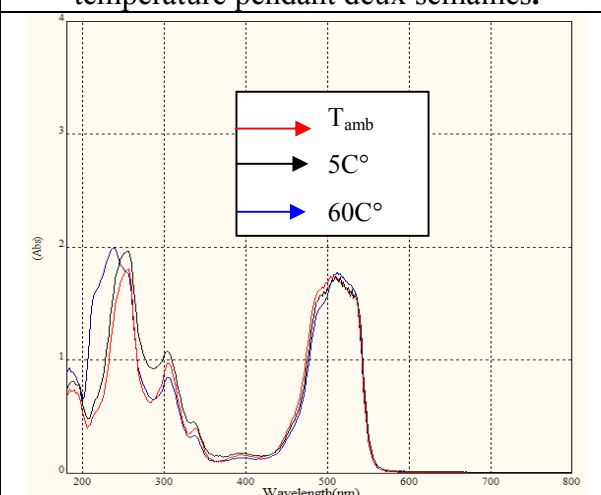


Figure IV-11-6-b''': Spectre d'absorbance de l'éosine Y « éthanol » en fonction de la température pendant un mois.

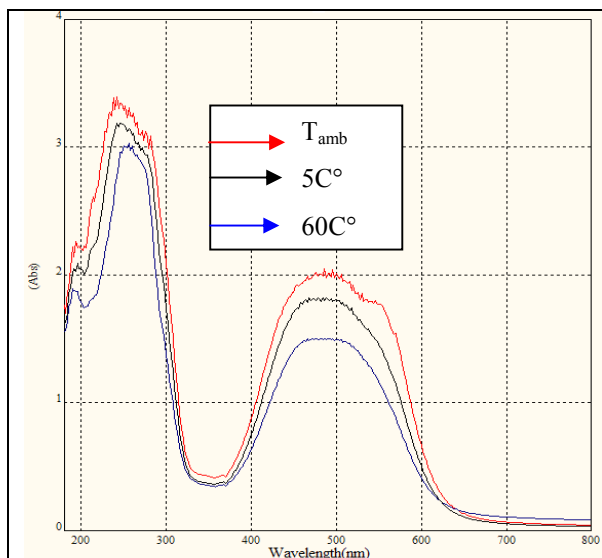


Figure IV-11-6-c: Spectre d'absorbance du rouge neutre « eau distillée » en fonction de la température pendant une semaine.

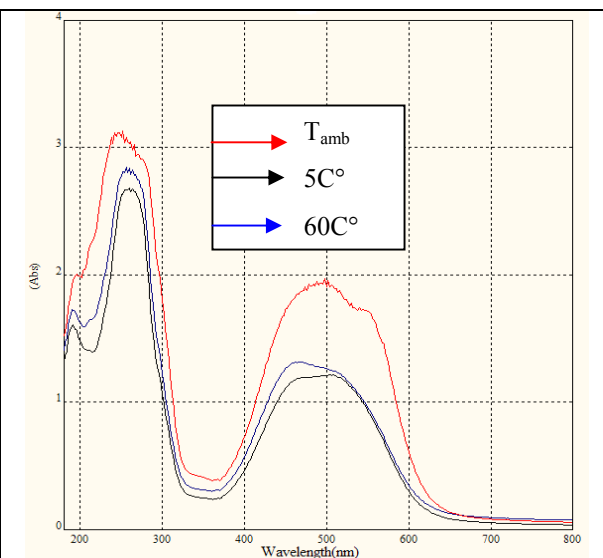


Figure IV-11-6-c': Spectre d'absorbance du rouge neutre « eau distillée » en fonction de la température pendant deux semaines.

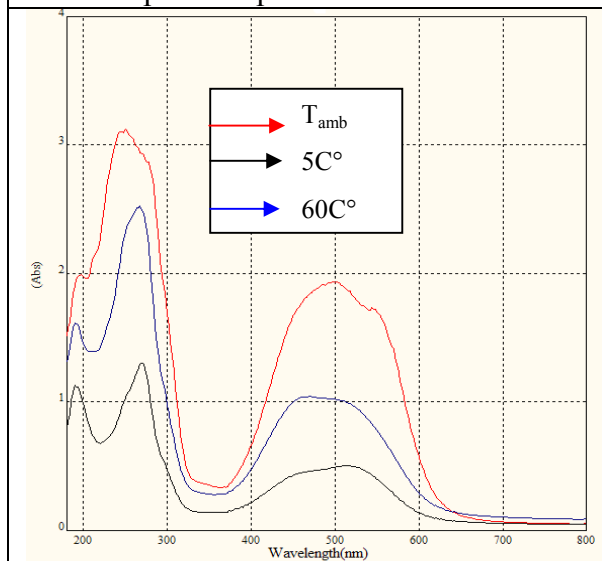


Figure IV-11-6-c'': Spectre d'absorbance du rouge neutre « eau distillée » en fonction de la température pendant trois semaines.

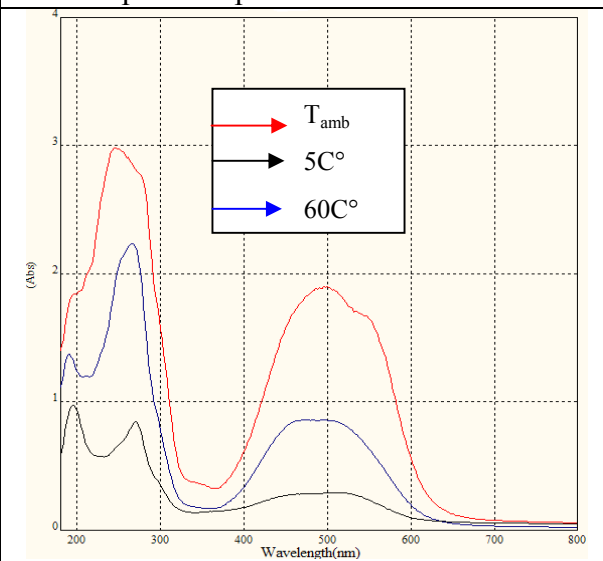


Figure IV-11-6-c''': Spectre d'absorbance du rouge neutre « eau distillée » en fonction de la température pendant un mois.

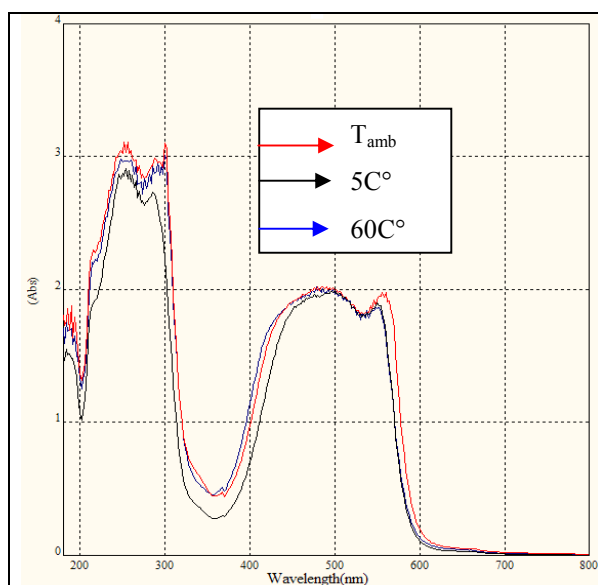


Figure IV-11-6-d: Spectre d'absorbance du rouge neutre « éthanol » en fonction de la température pendant une semaine.

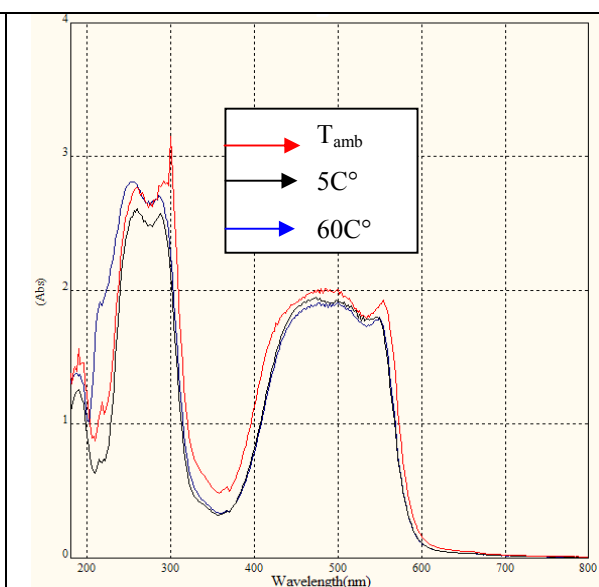


Figure IV-11-6-d': Spectre d'absorbance du rouge neutre « éthanol » en fonction de la température pendant deux semaines.

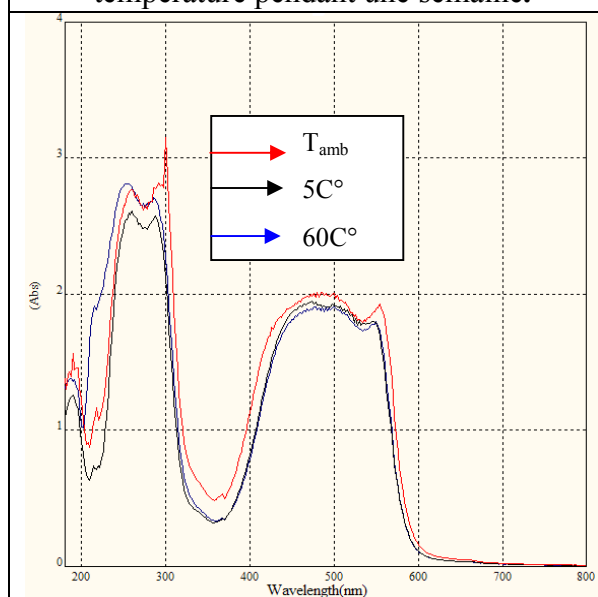


Figure IV-11-6-d'': Spectre d'absorbance du rouge neutre « éthanol » en fonction de la température pendant trois semaines.

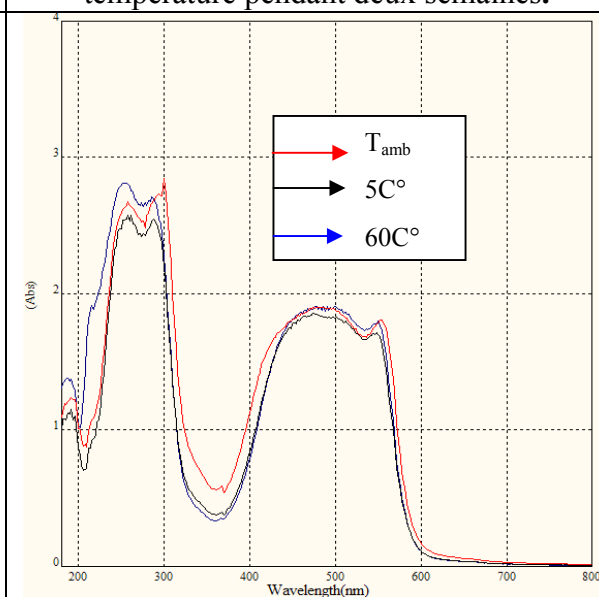


Figure IV-11-6-d''' : Spectre d'absorbance du rouge neutre « éthanol » en fonction de la température pendant un mois.

A partir des figures de IV-11-6-a,a',a'',a''' et IV-11-6-b,b',b'',b''', on remarque que les spectres d'absorption de l'éosine Y, en fonction de la longueur d'onde pour les trois températures, présentent une bonne stabilité pour toutes les solutions préparées que ce soit à base d'eau distillée ou bien l'éthanol.

Pour les figures IV-11-6-c,c',c'',c''', on remarque que les spectres d'absorption du rouge neutre, sont très instables pour les solutions préparées à base d'eau distillée, par contre dans les figures IV-11-6-d,d',d'',d''', on observe, qu'il y a une stabilité dans le cas de la solution préparée à partir d'éthanol.

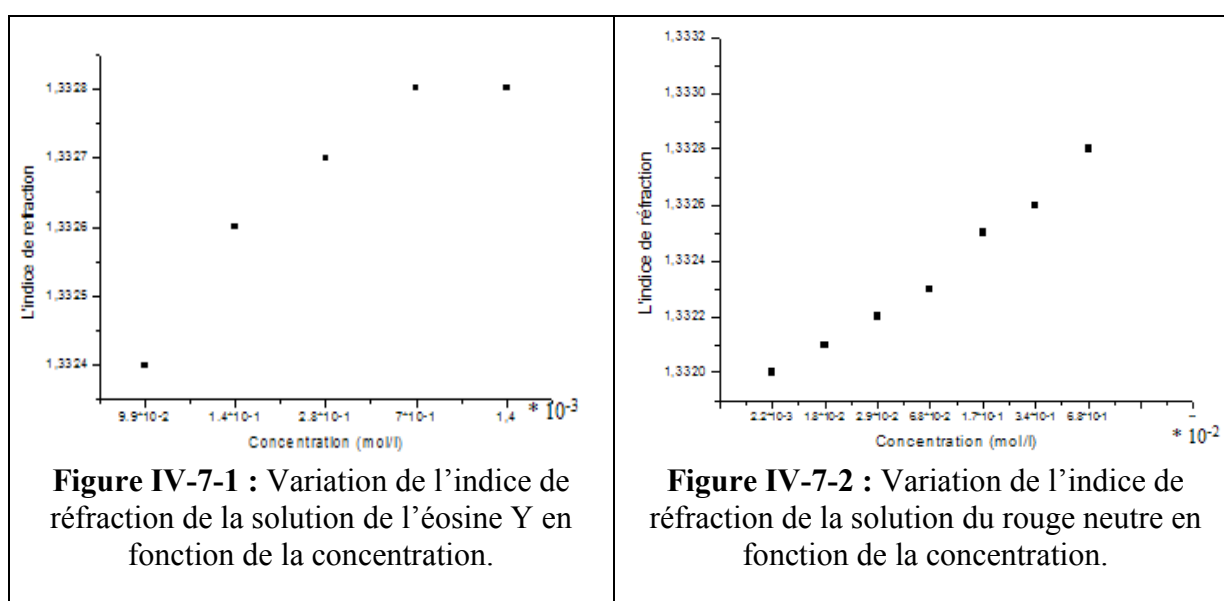
IV-2-2. Etude des propriétés optiques

IV-2-2-1. Mesure de l'indice de réfraction

a. Mesure de l'indice de réfraction en fonction de la concentration

La mesure de l'indice de réfraction a été faite au sein du laboratoire d'optique de UFAS de sétif. Le Réfractomètre utilisé, est un Réfractomètre d'Abbé, son principe de fonctionnement est décrit dans le chapitre III.

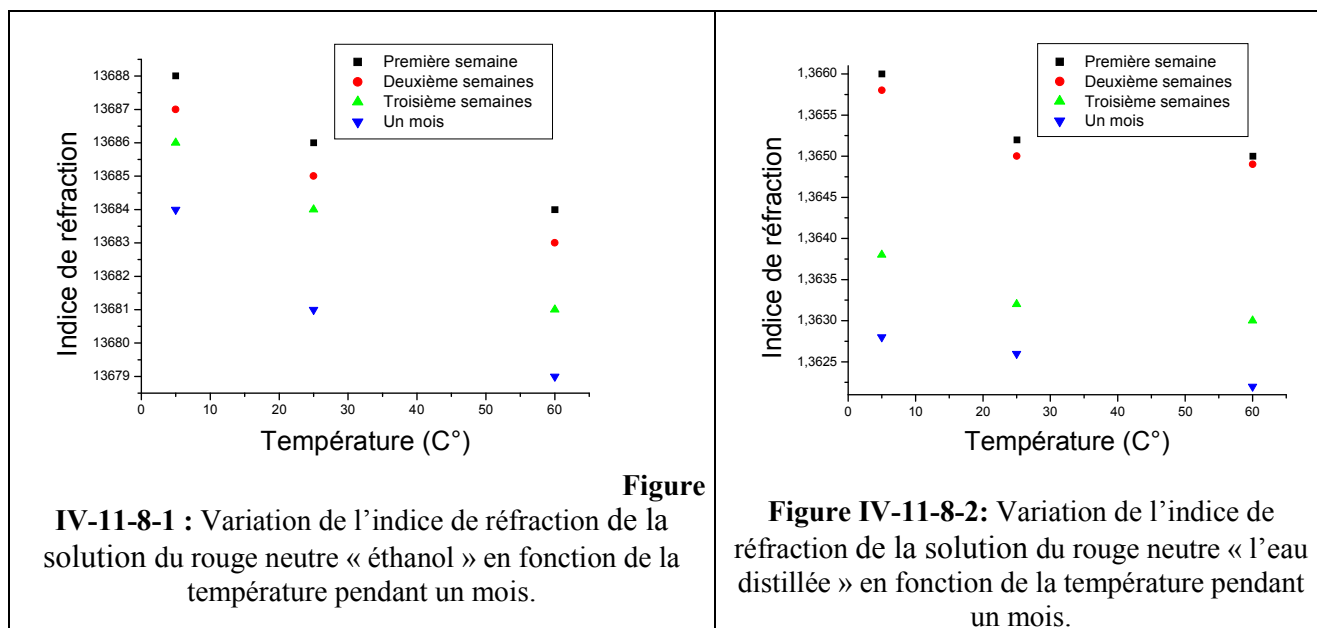
Les figures ci-dessous représentent les variations de l'indice de réfractons en fonction de la concentration.



Dans la figure IV-7-1, on voit que l'indice de réfraction est proportionnel à la concentration jusqu'à la valeur $1.4 \cdot 10^{-4}$ mol/l, et au-delà de cette valeur, on remarque une disproportionnalité de l'indice de réfraction en fonction de la concentration. La même observation est faite pour la figure IV-7-2, où la proportionnalité va jusqu'à la valeur $6.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

b. Mesure de l'indice de réfraction en fonction de la température

On montre dans cette partie, la variation de l'indice de réfraction du rouge neutre en fonction de la température, pendant un mois. La mesure de l'indice est faite par le même réfractomètre d'Abbé qui a été utilisé précédant.



Les figures IV-11-8-1 et IV-11-8-2, montrent que l'indice de réfraction diminue en fonction de la température suivant une loi exponentielle. Cette observation est aussi faite en fonction du temps.

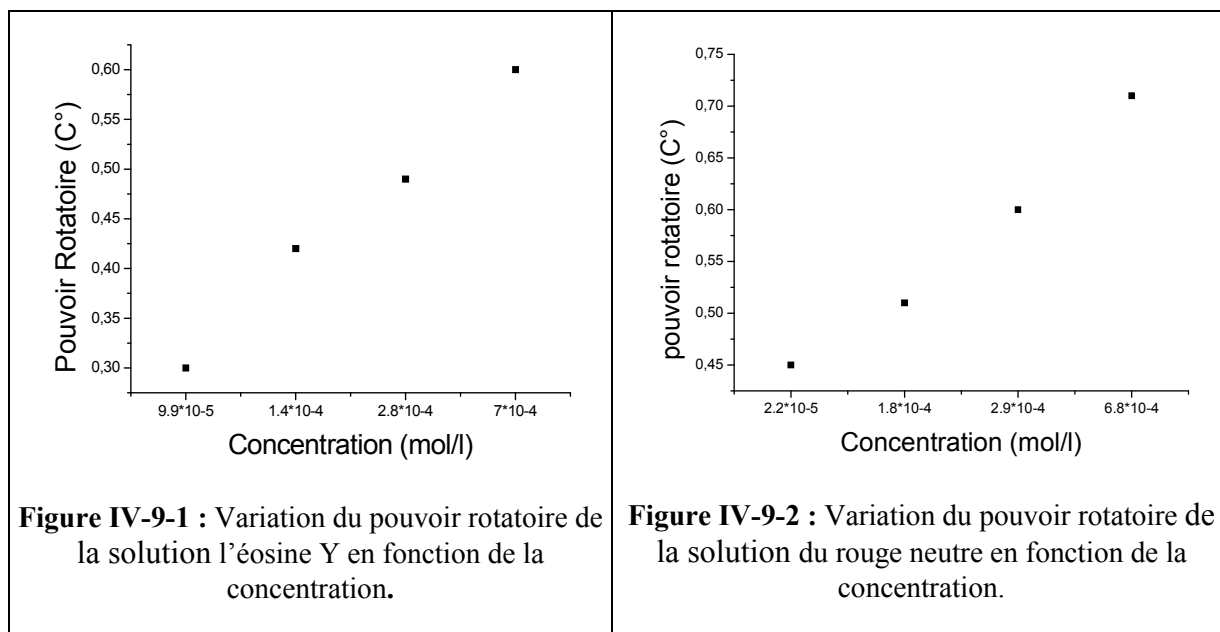
On remarque aussi que les valeurs trouvées des solutions préparées à base d'éthanol sont très proches (leurs variation Δn est de l'ordre de 10^{-4}) en comparaison avec celles trouvées avec l'eau distillée (leurs variation Δn est de l'ordre de $1.3 \cdot 10^{-3}$).

IV-2-2-2. Mesure du pouvoir rotatoire

La mesure du pouvoir rotatoire a été faite au sein du laboratoire d'optique de UFA de Sétif, avec un microscope polarisant (décrit dans le chapitre III).

Cette étude consiste à voir quelles sont les solutions qui ont le pouvoir de faire tourner le plan de polarisation de la lumière incidente. L'expérience réalisée suit les étapes suivantes :

- ☉ Le microscope est alimenté par transmission (lampe de 6v -12w);
- ☉ L'extinction est assurée avec polariseur et analyseur croisés;
- ☉ On met la cuvette contenant la solution sur la platine porte objet, on voit une petite apparition de la lumière;
- ☉ On tourne la platine de 0° à 360° , on voit que l'intensité de la lumière ne change pas. Ces solutions n'assurent pas l'extinction, donc ces solutions ont un pouvoir rotatoire;
- ☉ Pour calculer le pouvoir rotatoire (α) de ces échantillons, on tourne l'analyseur jusqu'à l'extinction. L'angle lu sur ce dernier, représente le pouvoir rotatoire. Et cette rotation est dans le sens des aiguilles d'une montre ;
- ☉ Les résultats obtenus des deux solutions de l'éosine Y et le rouge neutre, pour différentes concentrations, sont représentés sur les figures suivantes :



A partir de ces résultats, on remarque que ces solutions sont optiquement actives.

Nous savons que les substances optiquement actives, sont de deux types : lévogyre (sens gauche) et dextrogyre (sens droit). On note que le plan du champ vibratoire traversant la solution, tourne dans le sens droit des aiguilles d'une montre suivant une trajectoire circulaire. On remarque aussi que le pouvoir rotatoire α varie proportionnellement en fonction de la concentration.

IV-2-2-3. Analyse des concentrations des solutions par imagerie

a. Présentation du montage

Cette technique a été utilisée seulement pour le contrôle des concentrations des solutions du rouge neutre, afin de vérifier sa faisabilité.

L'arrangement optique qu'on a utilisé est de type 4 F. Ce dernier est représenté ci-dessous:

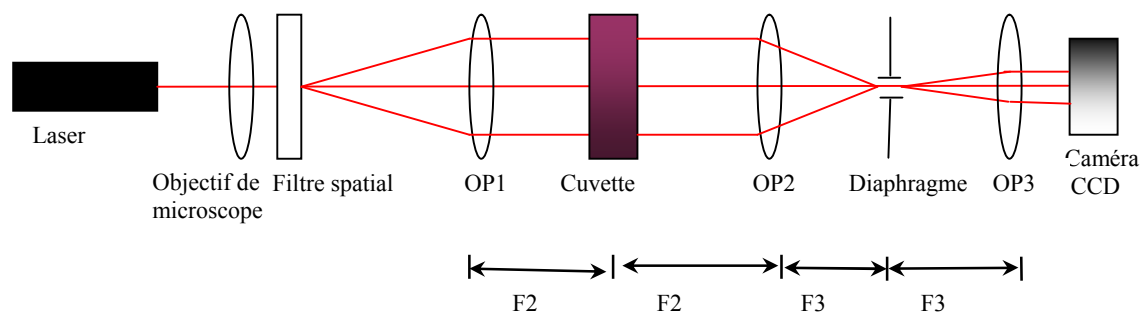


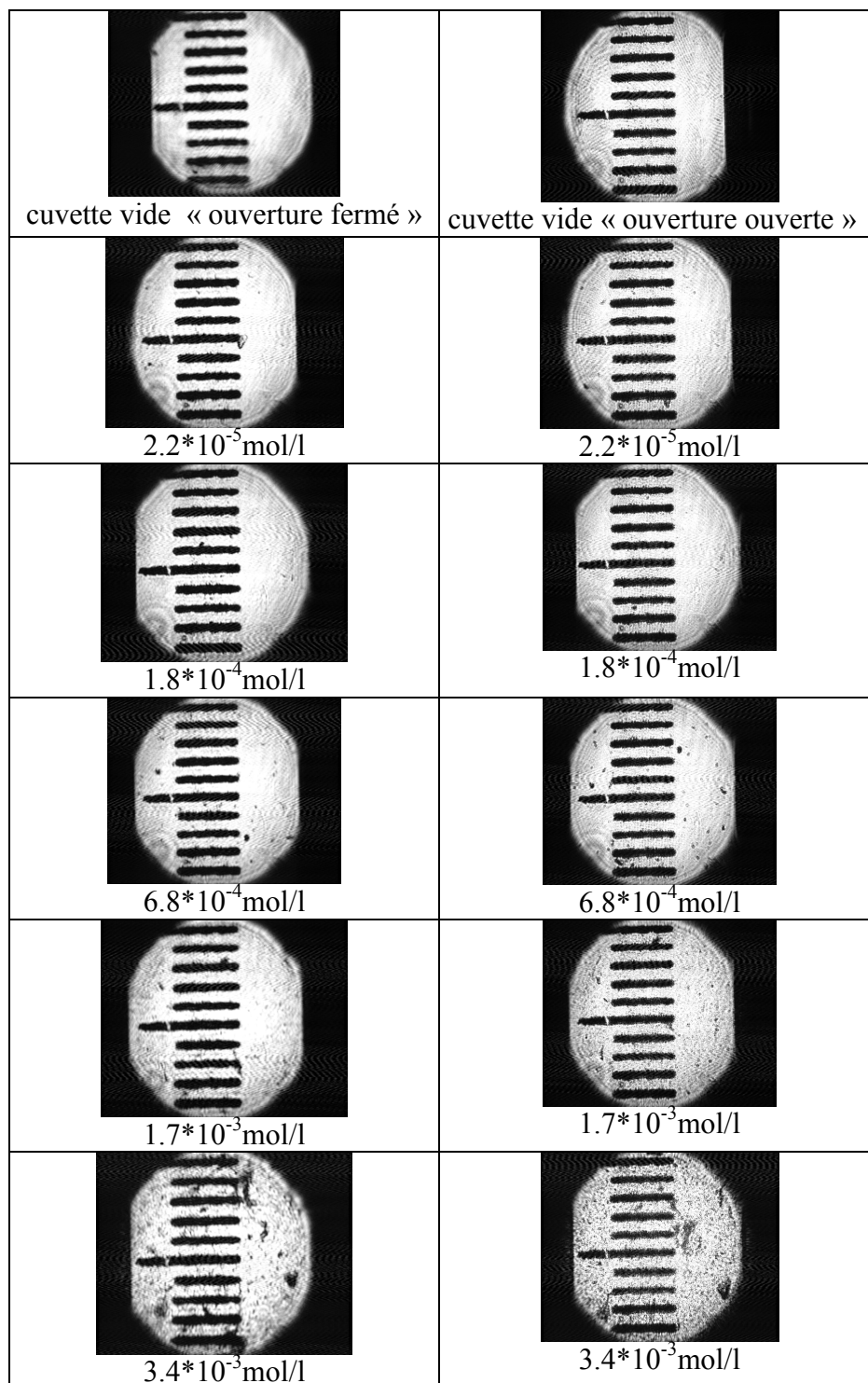
Figure IV-10 : Schéma du montage 4 F.

Le faisceau lumineux que nous avons utilisé est un laser He-Ne, émettant dans le rouge, avec une longueur d'onde $\lambda = 632,8\text{nm}$. Ce faisceau traverse un objet qui est situé sur le point focal de l'objectif photographique OP₂, à une distance focale $f_2 = 210\text{mm}$. L'objet à analyser est une règle graduée, collée sur la face d'entrée d'une cuvette remplie d'une solution de

colorant dilué. L'objectif photographique OP₂ réalise la première transformée de Fourier de l'objet dans le plan focal de la lentille OP₂, où se trouve le diaphragme. Ce dernier est utilisé pour filtrer les hautes fréquences spatiales afin d'augmenter le contraste de l'image. Cette image est réalisée par OP₃, puis captée par une caméra CCD.

Avec ce montage, nous avons capté les images de différentes solutions diluées du rouge neutre, avec diaphragme ouvert (D=30mm) et diaphragme fermé (D=1mm).

b. Résultats et discussion



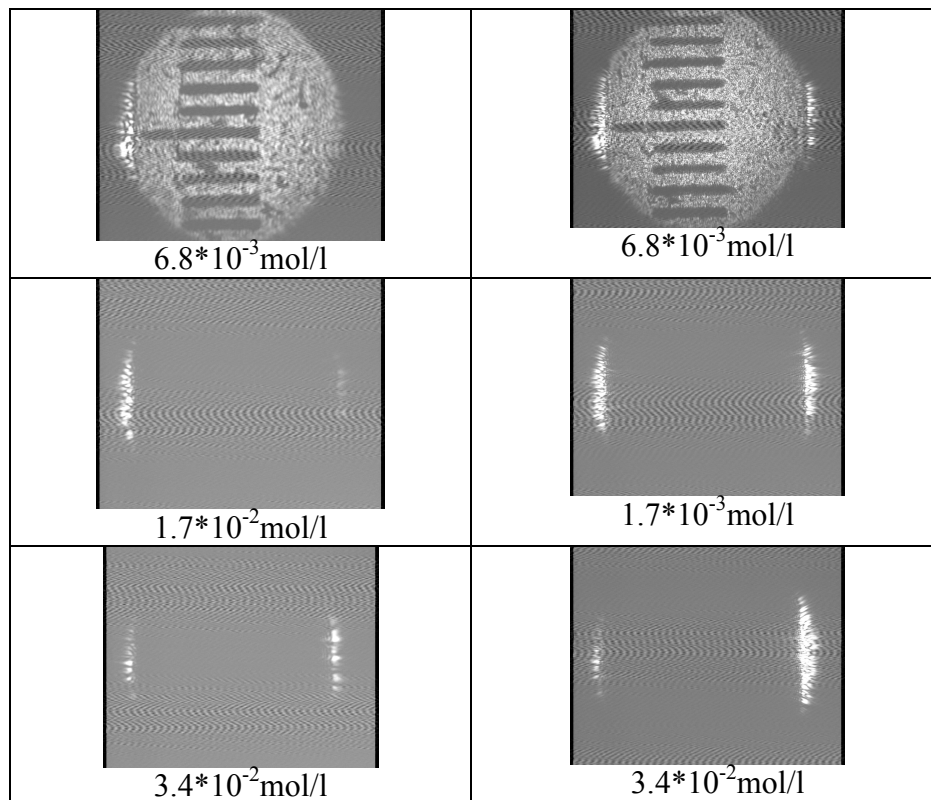


Figure IV-11 : Images captées de neuf concentrations différentes de la solution du rouge neutre.

En observant l'ensemble des images, on remarque que :

- ✓ Pour les trois premières concentrations, la différence entre les images est presque négligeable, que se soit pour le diaphragme ouvert ou fermé;
- ✓ Pour la quatrième, cinquième et sixième concentration, on voit qu'il y a une différence importante entre les images, que se soit pour le diaphragme fermé ou bien le diaphragme ouvert. On voit aussi que l'objet capté avec le diaphragme fermé est plus net que celui capté par le diaphragme ouvert. Ceci peut être expliqué par le filtrage des fréquences hautes du spectre de l'objet;
- ✓ Pour de deux dernières concentrations, l'objet est complètement noyé dans l'obscurité.

On peut dire que :

- ♣ Pour les petites concentrations, le nombre de photons diffusés est faible, donc on ne voit pas de grande différence entre les images;
- ♣ Pour de grandes concentrations, le nombre de photons diffusés augmente.

Pour confirmer les discussions données précédemment, on a calculé le contraste des images, donné par la relation :

$$V = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (\text{IV-8})$$

A l'aide du logiciel Image J, on a tracé les profils (suivant un axe perpendiculaire à l'image de l'objet) de toutes les images (voir figure IV-11-1). Ensuite on a calculé les intensités I_{\max} et I_{\min} .

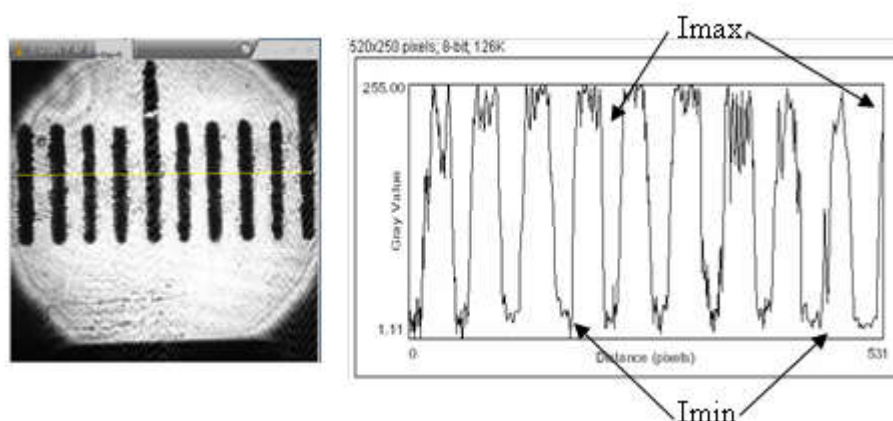


Figure IV-11-1 : L'image de l'objet considéré et son profil.

La figure IV-11-2: représente, la variation du contraste de la solution du rouge neutre en fonction de la concentration, pour les deux cas, diaphragme ouvert et diaphragme fermé.

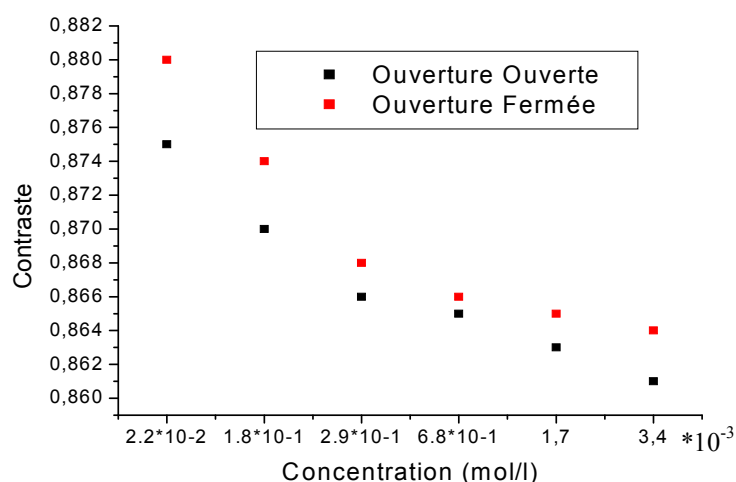


Figure IV-11-2: Variation du contraste du rouge neutre en fonction de la concentration.

D'après la figure IV-11-2, on remarque que plus la concentration augmente, plus le contraste diminue.

On observe aussi que le contraste est plus élevé pour le diaphragme fermé que pour le diaphragme ouvert.

Donc, ces résultats nous confirment ce qu'on a observé dans la figure (IV-11).

Une autre expérience a été faite dans le but d'agrandir la largeur spectrale ainsi que le taux d'absorbance, c'est le mélanges des colorants.

IV-2-3. Mélange des colorants

Les colorants utilisés sont indiqués ci-dessous :

- Le mélange d'une solution de bleu de méthylène avec une solution de bichromate d'ammonium dont leurs concentrations sont respectivement de $2.8 \cdot 10^{-5}$ mol/l, et $6 \cdot 10^{-3}$ mol/l;
- Le mélange d'une solution de vert d'iode avec une solution de carmin aluné dont leurs concentrations sont respectivement de $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, et $7.2 \cdot 10^{-2}$ mol/l;
- Le mélange d'une solution de rouge neutre avec une solution de vert de méthyle dont leurs concentrations sont respectivement de $6.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l, et $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l;
- Le mélange d'une solution de rouge neutre avec une solution de vert d'iode dont leurs concentrations sont respectivement de $6.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l, et $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l;
- La solution du rouge neutre dont la concentration est $[C_1]=6.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l avec le vert d'iode dont la concentration est $[C_2]=3 \cdot 10^{-3}$ mol/l;
- La solution du rouge neutre dont la concentration est $[C_1]=6.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l avec le noir d'ériochrome dont la concentration est $[C_2]=3 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Pour calculer la concentration totale de la nouvelle solution, on a utilisé formule suivante:

$$C = \frac{C_1 \times V_1 + C_2 \times V_2}{V_T} \quad (\text{IV-9})$$

Où: V_1 et V_2 , sont les volumes des deux solutions à mélanger, et ils sont tous les deux égaux à 5 ml.

V_T , est le volume total.

La solution obtenue après mélange des colorants, a été diluée en utilisant les formule [IV- 2] et [IV-3], afin d'obtenir différentes concentrations.

Ces concentrations, sont représentées dans le (IV-8).

type	Concentration (mol /l)						
bleu de méthylène + bichromate d'ammonium	$3 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$8.4 \cdot 10^{-5}$
Le vert d'iode + carmin aluné	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
rouge neutre + vert de méthyle	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
rouge neutre + vert d'iode	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$
rouge neutre + noir d'ériochrome	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$

Tableau IV-8 : Représentation des concentrations diluées

Les spectres d'absorption UV-VIS des différentes solutions représentées dans le tableau ci-dessus, sont donnés par les figures 12-1,2,3,4,5-a.

Les figures 12-1,2,3,4,5-b représentent les spectres de chaque solution séparément et le spectre du mélange des deux solutions.

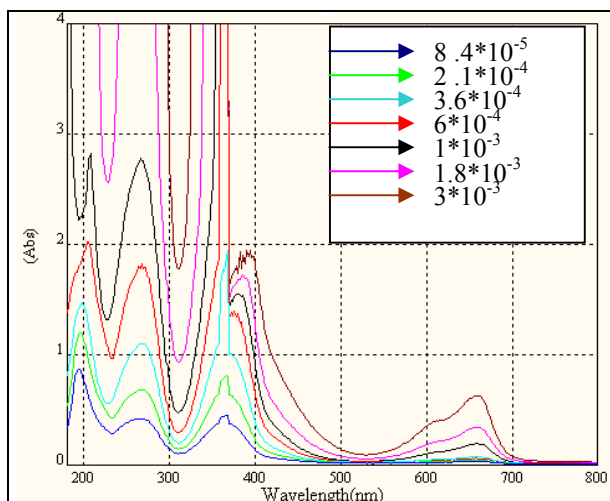


Figure 12-1-a : Spectres d'absorbance du mélange de bleu de méthylène avec le bichromate d'ammonium pour différentes concentrations

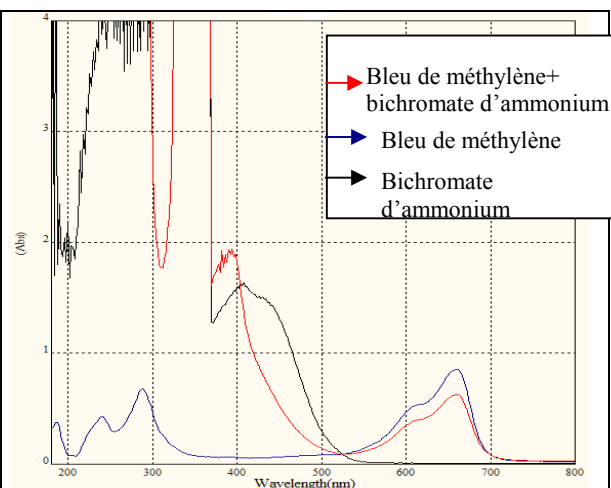


Figure 12-1-b : Spectre d'absorbance du bleu de méthylène, bichromate d'ammonium et leur mélange.

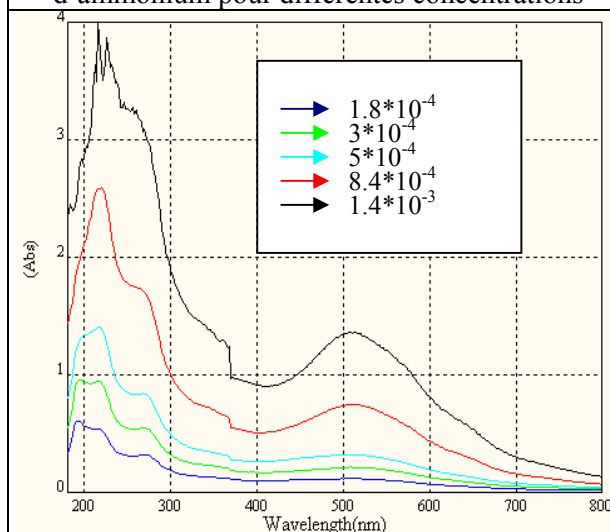


Figure 12-2-a : Spectre d'absorbance du mélange de rouge neutre et le noir d'ériochrome pour différentes concentrations.

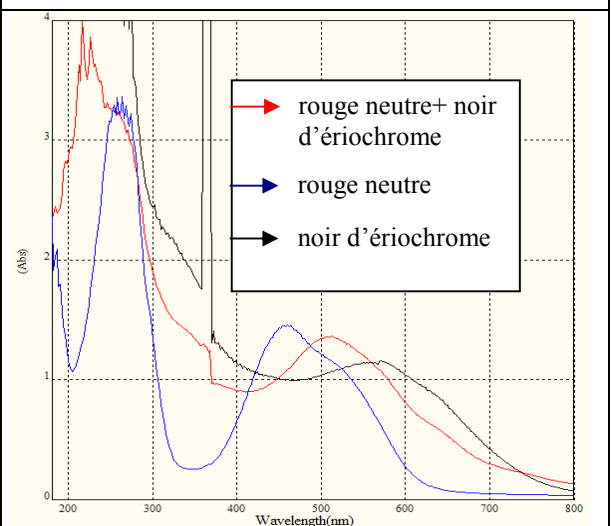


Figure 12-2-b : Spectre d'absorbance de rouge neutre, le noir d'ériochrome et leur mélange.

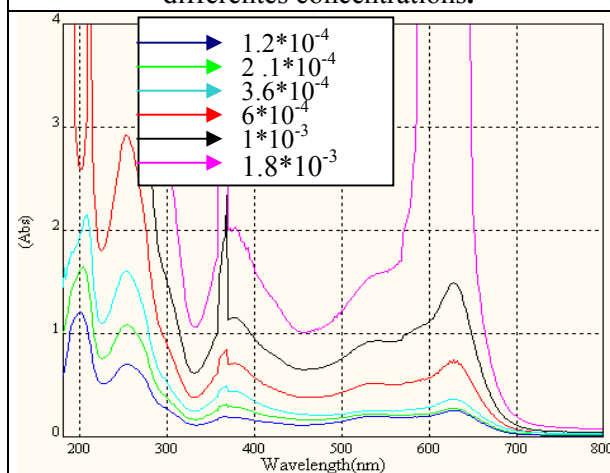


Figure 12-3-a : Spectre d'absorbance du mélange de rouge neutre et le vert d'iode pour différentes concentrations.

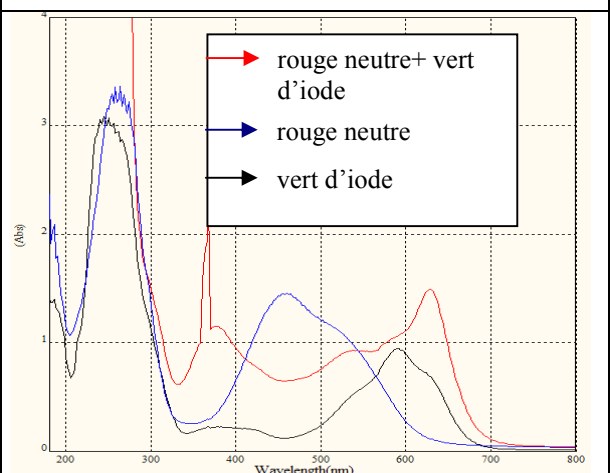


Figure 12-3-b : Spectre d'absorbance de rouge neutre, le vert d'iode et leur mélange.

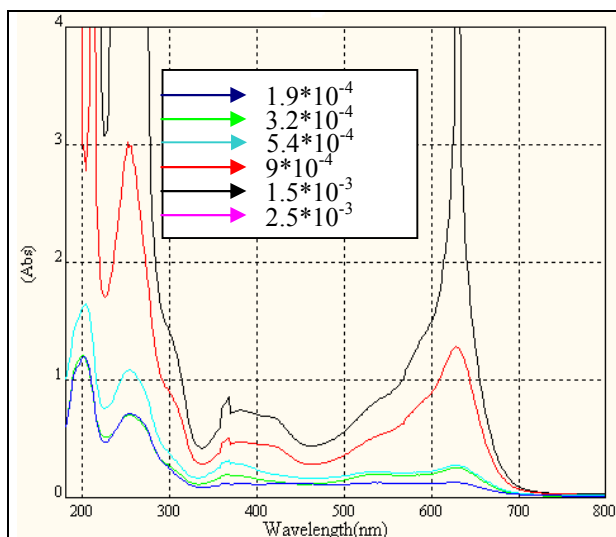


Figure 12-4-a : Spectre d'absorbance du mélange du rouge neutre et le vert de méthyle pour différentes concentrations.

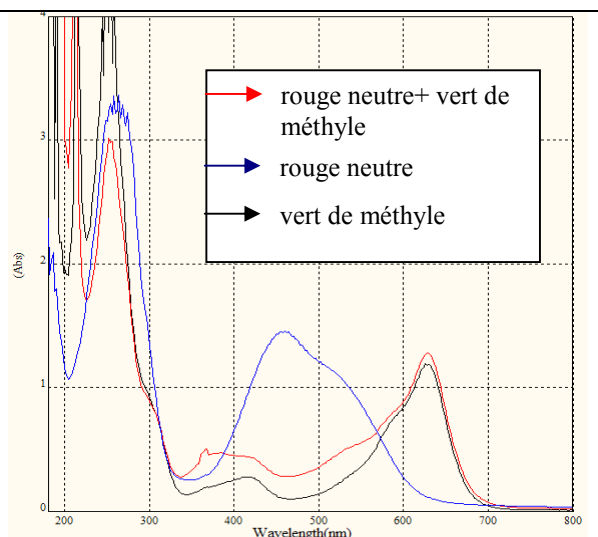


Figure 12-4-b: Spectre d'absorbance de rouge neutre, le vert de méthyle et leur mélange.

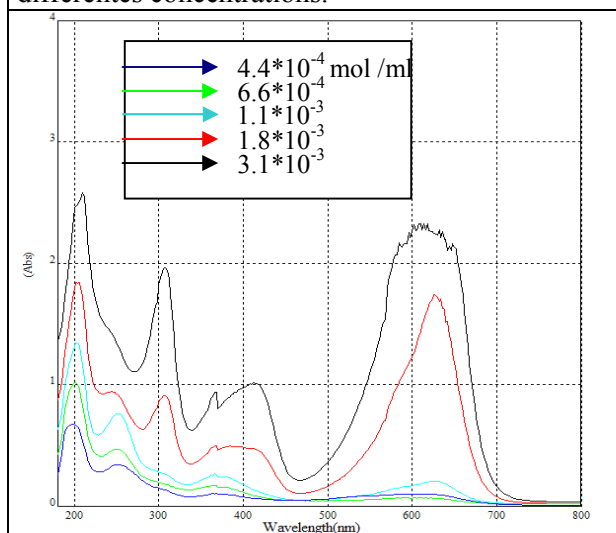


Figure 12-5-a : Spectre d'absorbance du mélange de vert d'iode et de carmin aluné pour différentes concentrations.

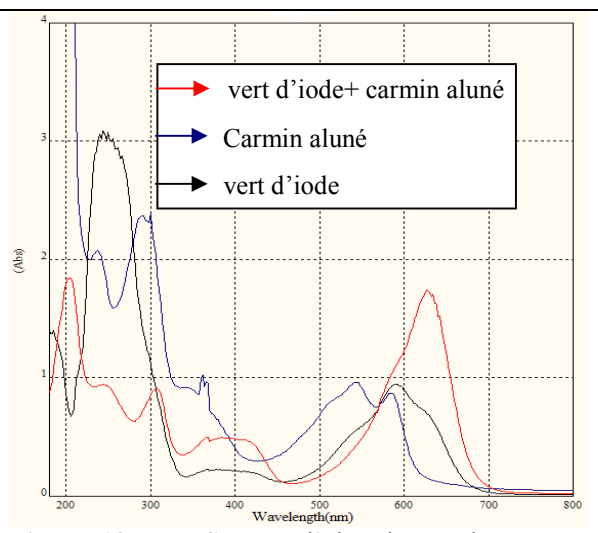


Figure 12-5-b : Spectre d'absorbance de vert d'iode, de carmin aluné et leur mélange.

En observant les spectres des cinq mélanges préparés, notre choix s'est porté sur les plus larges des mélanges suivants:

- a. Le rouge neutre avec le noir d'ériochrome;
- b. Le vert d'iode avec le carmin aluné;
- c. Le rouge neutre avec le vert d'iode.

IV-3. Etude des propriétés physico-chimiques et optiques des colorants naturels

IV-3-1. Rappel sur les produits utilisés

1- Betterave : La betterave est une plante cultivée pour sa racine charnue utilisée comme légume dans l'alimentation humaine, comme plante fourragère et pour la production du sucre. La betterave doit sa coloration typique à la bétacyanine, un pigment de la famille des anthocyanines, extrêmement soluble à l'eau. La Betterave contient ces nutritionnelles : Apports énergétiques, Glucides, Protides, Fibres alimentaires, Potassium, Phosphore, Calcium, Magnésium, Vitamines : C, A, B₃, E, B₆, B₅ et B₉.

2- Fraise : La fraise est le fruit du fraisier, une plante herbacée (*genre Fragaria*) de la famille des rosacées. La Fraise contient des anthocyanines, de l'eau, fibres, valeurs énergétiques, glucides, protéines, sucres simples, lipides, potassium, calcium, magnésium, sodium, fer, zinc, cuivre, vitamine C, B1, B6, B2, B9, B3.

3- Framboise : La framboise est le fruit du framboisier (*Rubus idaeus*), un arbrisseau de la famille des Rosacées. Les propriétés nutritionnelles de la framboise sont proches de celles de la fraise. Elle contient notamment de la vitamine E à un taux moindre que la fraise, mais un peu plus de sels minéraux, en particulier du potassium (200 mg aux 100 g). C'est un fruit peu sucré, elle contient aussi des anthocyanines (antioxydant).

4- Grenade : La grenade est le fruit comestible du grenadier. Elle est probablement originaire d'Iran et réputée avoir des vertus thérapeutiques. Son Nutritive : eau matières azotées, hydrocarbonées, fibres, valeur énergétique, protéines, lipides, glucides, cuivre, sels minéraux : potassium, phosphore, calcium, zinc, magnésium, cuivre, sodium, fer, manganèse. Vitamine : C, B₁, B₂, B₅, B₆, A.

5- Epinard : L'épinard appartient à la famille des chénopodiacées comme la betterave ou la bette. Il est cultivé pour ses qualités gustatives et nutritionnelles. Il se cultive toute l'année dans les climats tempérés, fleurit en été en raison de la hausse de la température. Il existe des épinards de printemps, d'été et d'hiver. Selon la date du semis, l'épinard est donc annuel ou bisannuel.

6- Feuilles de l'olivier :

Les feuilles d'olivier, sont des feuilles petites, épaisses, de forme arrondie ou ovale, le dessus des feuilles sont vertes et le dessous argentés. Les feuilles de l'olivier sont persistante (la feuille qui ne tombe pas en automne), ayant une durée de vie moyenne, de deux ans et demi, elles ont une expansion rapide de l'ordre de deux semaines. Des particularités spectrales des feuilles mettent en évidence l'extinction du rayonnement solaire à partir des premières couches de feuilles de la canopée. Une réflectance infinie est atteinte avec l'empilement de trois feuilles : la transmittance est nulle dans le visible et réduite de 90 % dans le proche infrarouge, d'où l'importance des modes de taille assurant la distribution de la ramification dans la couronne de l'arbre et de l'état sanitaire.

Les feuilles d'olivier sont utilisées comme médicament, elles contiennent de l'oleuropéine, de l'oleuropéoside et des flavonoïdes [116].

IV-3-2. Préparation d'extraits des colorants naturels

Pour préparer les solutions d'extraits naturels, on a utilisé le matériel suivant :

- Mortier;
- Eau distillée;
- Ethanol;
- Verre fritté très fin type 3;
- Bêcher de 500ml;
- Tubes à essai;
- Papier filtré;
- Pompe à vide.

Dans ce qui suit, on montre la préparation de six extraits de colorants naturels.

1. Solution d'extrait de fraise

- On nettoie 250g de fraise choisie sans tâches, ni meurtrissures et avec une belle coloration, rouge foncé;
- On la broie dans un mortier ;
- On ajoute 200ml d'eau distillée ;
- On met le mélange dans un bêcher puis on mélange le tout avec un agitateur magnétique pendant 1 /2 h ;
- On filtre le contenu du bêcher par la centrifugeuse de type ISB/PH. MIC /10, à une vitesse 3000 T/min pendant 10min ;
- à l'aide d'une pompe à vide, on filtre la solution une deuxième fois avec un verre fritté de type 3 ;
- On dilue cette dernière solution.

On prépare une autre solution avec les mêmes étapes qu'au paravant, mais cette fois-ci en changeant seulement l'eau distillée par l'éthanol.

2. Solution d'extrait de Framboise

On suit la même procédure précédente pour 60g de framboise dans 150ml de solvant.

3. Solution d'extrait de Betterave :

- On nettoie 125g de betterave choisie sans tâches, ni meurtrissures et avec une belle coloration ;
- On les découpe en petits morceaux ;
- On ajoute 250ml d'eau distillée ;
- On chauffe le mélange pendant 1 heure à une température constante jusqu'à l'extraction d'une couleur (sans la faire bouillir) ;
- On filtre la solution obtenue à l'aide d'un verre fritté.

On refait les mêmes étapes en utilisant l'éthanol.

4. Solution d'extrait des feuilles d'épinard

- On met 3g des feuilles vertes d'épinard dans un mortier ;
- On ajoute une pincée de sable et 20 ml d'éthanol ;
- On les broie dans l'alcool pendant 5 min avec un pilon ;
- On filtre le liquide obtenu avec un papier filtre ;
- On recueille le filtrat dans un tube à essai ;
- On dilue la solution filtrée dans les tubes à essai.

5. Solution d'extrait des feuilles d'olivier

- On met 2,5g des feuilles d'olivier dans 20ml d'éthanol;
- On suit les mêmes étapes de la préparation de la solution d'extrait des feuilles d'épinard.

On refait les mêmes étapes qu'auparavant, en changeant seulement le sable par la coquille d'œuf.

Puis on prépare une autre solution, mais cette fois-ci on change l'alcool par l'eau distillée.

6. Solution d'extrait de grenade

- On sèche l'écorce de grenade ;
- On les écrase avec un concasseur jusqu'à l'obtention d'une poudre ;
- On prend 1g de poudre pour 50ml d'eau distillée ;
- On le chauffe pendant 1heure avec une température constante, jusqu'à l'extraction d'une couleur ;
- On filtre le liquide obtenu avec un papier filtre ;
- On recueille le filtrat dans un tube à essai ;
- On dilue la solution filtrée dans les tubes à essai.

On prépare une autre solution avec les mêmes étapes précédentes, mais cette fois-ci en changeant l'eau distillée par l'éthanol.

On a fait aussi un test sur le jus pur de grenade.

Le tableau ci-dessous représente les différentes concentrations des solutions diluées que nous avons préparées.

La dilution est faite en utilisant les formules (IV-2) et (IV-3).

type	Concentrations (g/ml)			
fraise	1.25	$6.25 \cdot 10^{-1}$	$3.12 \cdot 10^{-1}$	$1.56 \cdot 10^{-1}$
framboise	$4 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$
betterave	$5 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-1}$	$1.25 \cdot 10^{-1}$	$6.25 \cdot 10^{-2}$
grenade	2.10-2	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$
épinard (sable)	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$3.75 \cdot 10^{-2}$	$1.87 \cdot 10^{-2}$
olivier (sable)	$1.25 \cdot 10^{-1}$	$6.25 \cdot 10^{-2}$	$3.12 \cdot 10^{-2}$	$1.56 \cdot 10^{-2}$
olivier (coquille d'œuf)	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV-9 : Différentes concentrations des solutions diluées pour les différents types de colorants naturels.

❖ Résultats expérimentaux et discussions

La détermination de l'absorbance des solutions des colorants naturels, en fonction de longueurs d'onde dans la gamme allant de 180 à 800nm, est faite par le même spectrophotomètre UV -Visible utilisé pour les colorants synthétiques.

On commence par l'étalonnage, puis on fait l'analyse des solutions.

Dans la figure IV-13, on observe deux spectres d'absorbances, de l'éthanol, et celui du spectre de la ligne de référence.

Concernant l'eau distillée, l'étude a été déjà faite pour des colorants synthétique.

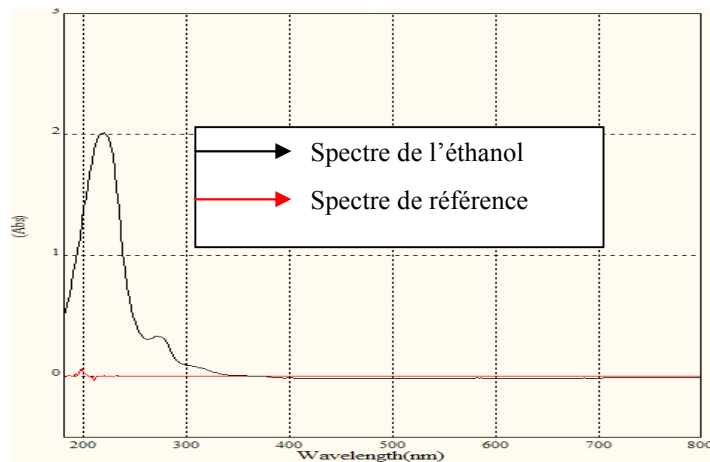


Figure IV-13: Spectre d'absorbance de l'éthanol et celui de la ligne de référence, en fonction des longueurs d'onde.

Les figures de IV-13-1 à IV-13-6, représentent les spectres d'absorbances des solutions des suivantes: fraise, framboise, betterave, olivier, épinard, grenade, avec différentes concentrations, en fonction de la longueur d'onde λ .

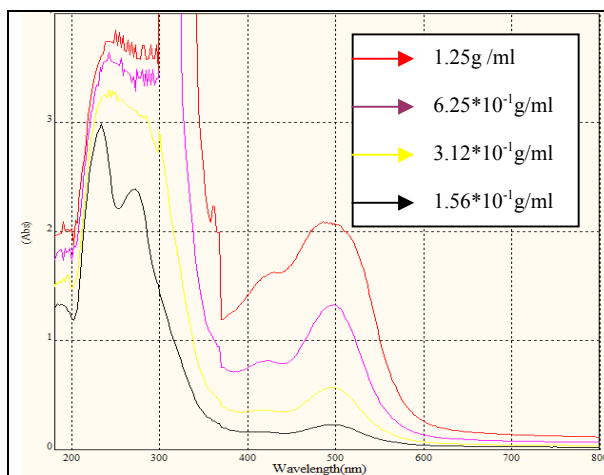


Figure IV-13-1-a : Spectre d'absorbance de la fraise « eau distillée » en fonction de la longueur d'onde.

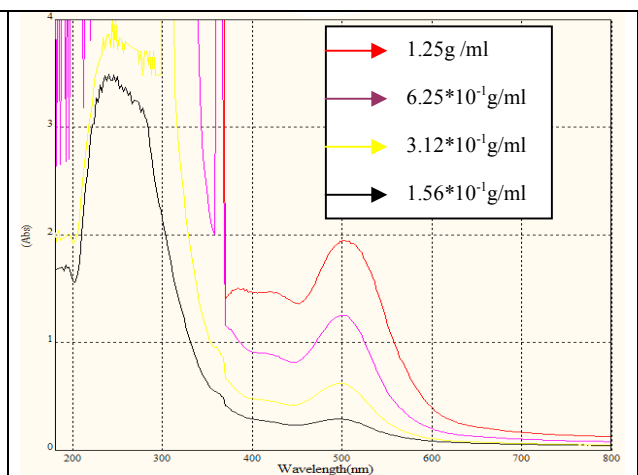


Figure IV-13-1-b : Spectre d'absorbance de la fraise « éthanol » en fonction de la longueur d'onde.

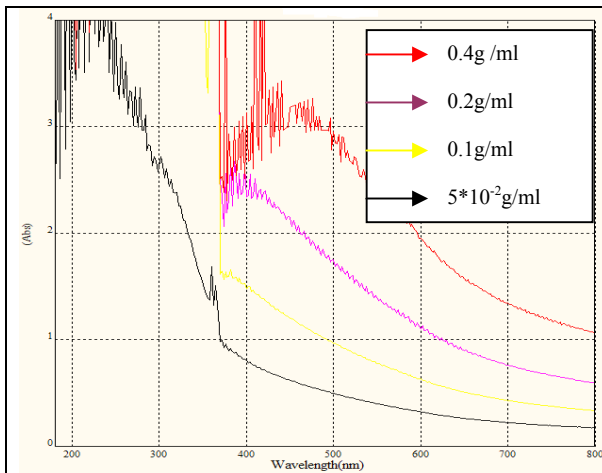


Figure IV-13-2-a : Spectre d'absorbance de la framboise « eau distillée » en fonction de la longueur d'onde.

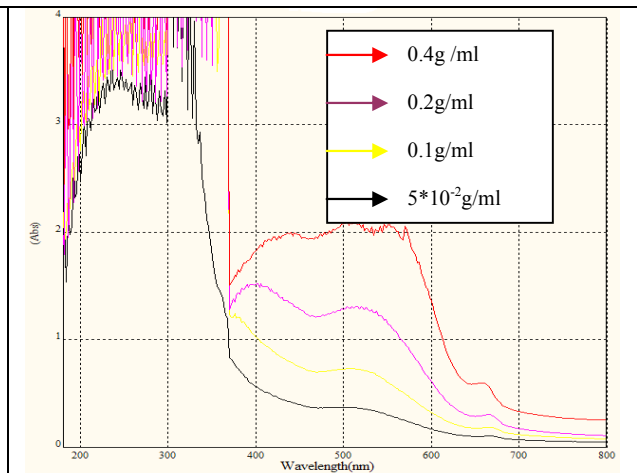


Figure IV-13-2-b : Spectre d'absorbance de la framboise « éthanol » en fonction de la longueur d'onde.

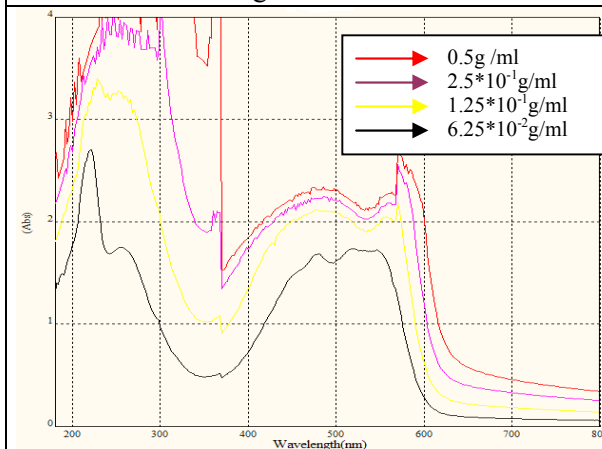


Figure IV-13-3-a : Spectre d'absorbance de la betterave « eau distillée » en fonction de la longueur d'onde.

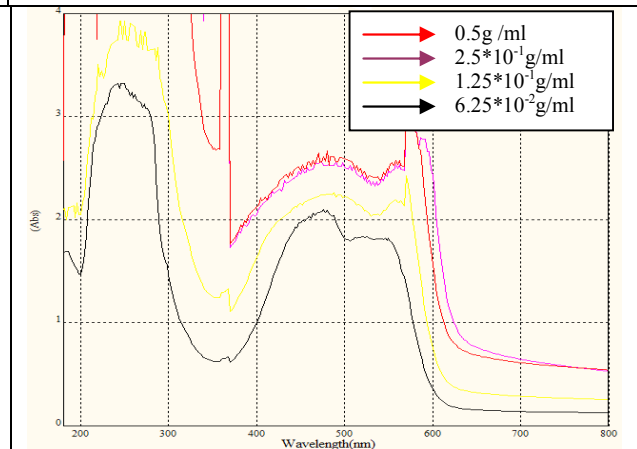


Figure IV-13-3-b : Spectre d'absorbance de la betterave « éthanol » en fonction de la longueur d'onde.

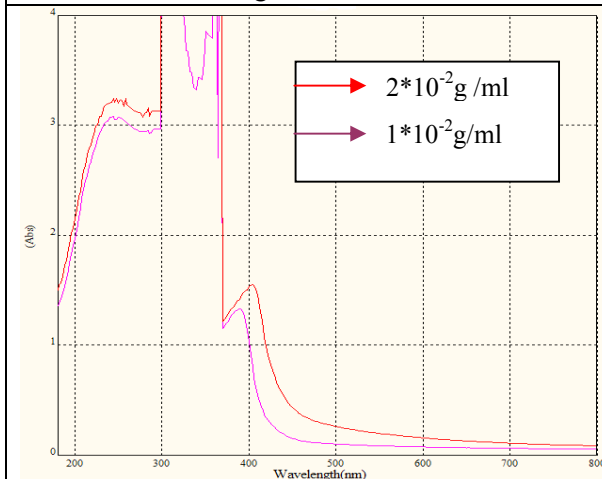


Figure IV-13-4-a : Spectre d'absorbance de la grenade « eau distillée » en fonction de la longueur d'onde.

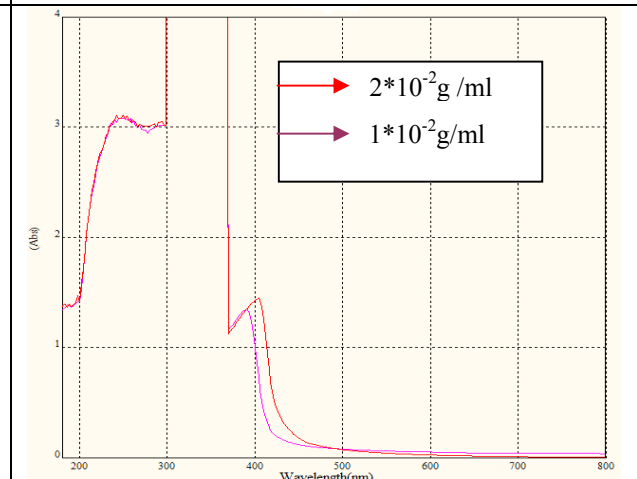


Figure IV-13-4-b : Spectre d'absorbance de la grenade « éthanol » en fonction de la longueur d'onde.

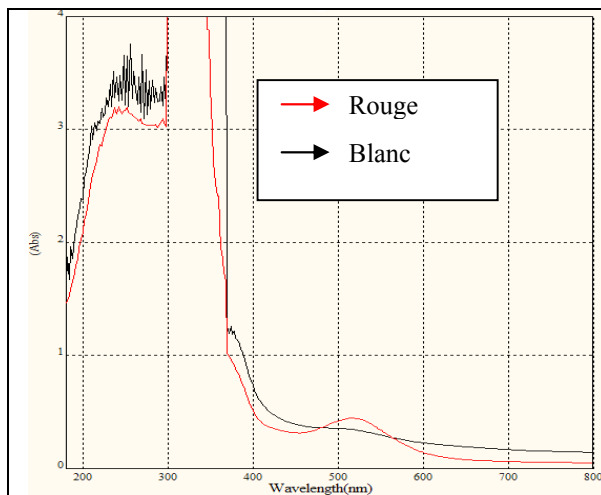


Figure IV-13-4-c : Spectre d'absorbance du jus de grenade en fonction de la longueur d'onde.

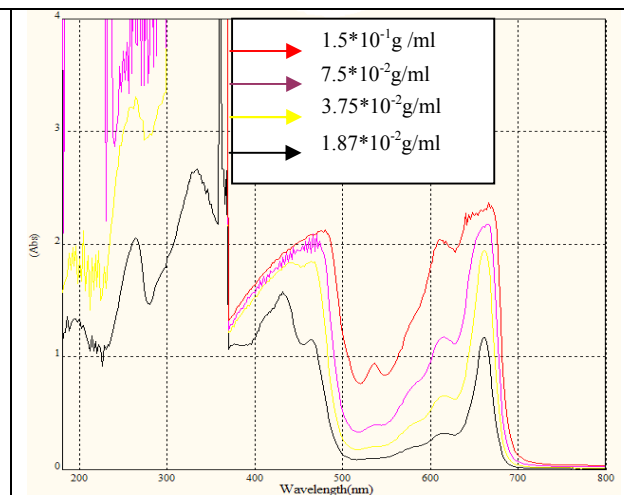


Figure IV-13-5: Spectre d'absorbance d'épinard en fonction de la longueur d'onde.

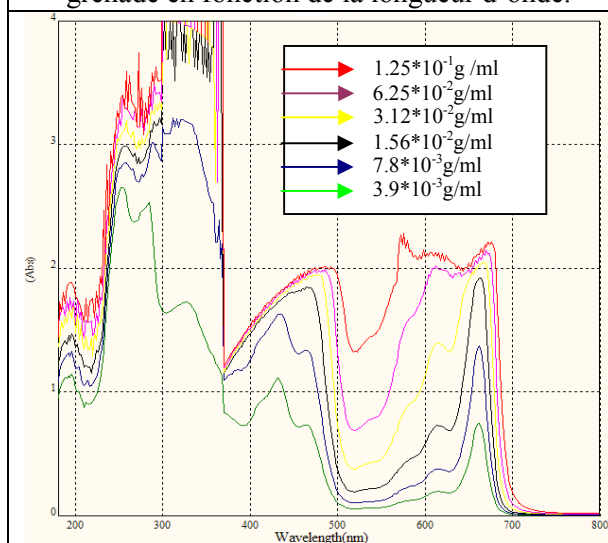


Figure IV-13-6-a : Spectre d'absorbance de l'olivier « éthanol + sable » en fonction de la longueur d'onde.

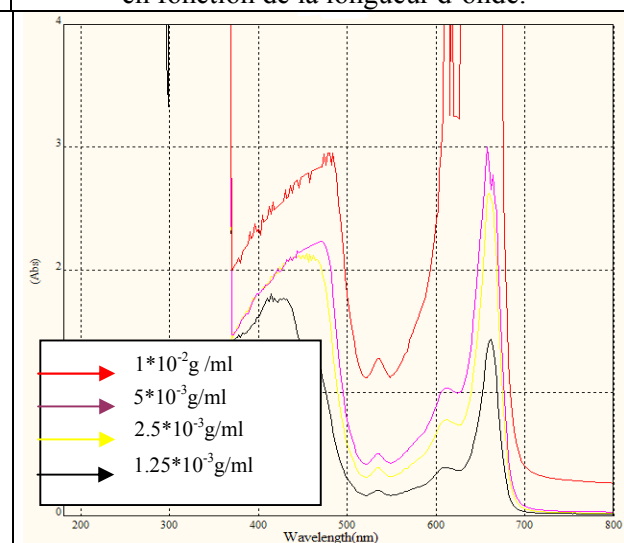


Figure IV-13-6-b : Spectre d'absorbance de l'olivier « éthanol + coquille d'œuf » en fonction de la longueur d'onde.

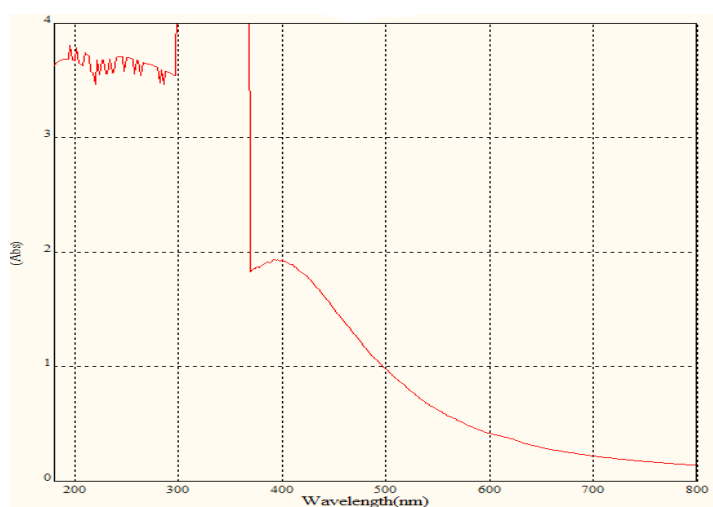


Figure IV-13-6-c : Spectre d'absorbance de l'olivier « l'eau distillée+sable » en fonction de la longueur d'onde.

Après observation des courbes, on a constaté que les colorants naturels se sont comportés de la même façon que les colorants synthétiques.

A partir des spectres non saturés ou perturbés, on a relevé les taux d'absorbances maximaux, qui nous ont permis de choisir les concentrations optimales pour les colorants testés.

Le tableau IV-10 représente les meilleures concentrations pour les différentes solutions de colorants, ainsi que les longueurs d'onde maximales qui correspondent aux taux d'absorbance maximum dans le visible.

Type	Solvant	Absorbance	Longueur d'onde nm	Concentration g/ml
Fraise	Eau distillée	1.3253	500	1.25
	Ethanol	1.9381	500	1.25
Framboise	Eau distillée	1.5295	400	0.1
	Ethanol	0.7285	510	0.1
Betterave	Eau distillée	1.7240	548	$6.25 \cdot 10^{-2}$
	Ethanol	2.0407	482	$6.25 \cdot 10^{-2}$
Grenade	Eau distillée	1.5468	406	$2 \cdot 10^{-2}$
	Ethanol	1.4463	406	$2 \cdot 10^{-2}$
	Jus « blanc »	0.3555	494	
	Jus « rouge »	0.4426	518	
Olivier	Eau distillée	1.9294	402	$1.56 \cdot 10^{-3}$
	Sable	1.8456	466	$1.56 \cdot 10^{-3}$
		1.9198	644	
	Coquille d'œuf	1.5268	434	$1.25 \cdot 10^{-3}$
		1.2106	644	
Epinard	Ethanol	1.8308	466	$3.75 \cdot 10^{-2}$
		1.9381	644	

Tableau IV-10 : Concentrations de six types de colorants naturels, les longueurs d'onde maximales et les taux d'absorbances maximums.

A partir des courbes tracées ci-dessus et les données indiquées sur le tableau (IV-10), on remarque que:

- ✓ Le taux d'absorbance est influencé par les deux solvants utilisés ;
- ✓ Le jus de grenade et la solution de l'écorce de grenade donnent presque le même spectre d'absorbance;
- ✓ Les spectres d'absorbances des extraits des solutions de l'olivier et de l'épinard sont presque identiques;
- ✓ La coquille d'œuf augmente le taux d'absorbance par rapport au sable, mais elle ne modifie pas l'allure du spectre ;
- ✓ Pour le cas des feuilles vertes, on constate que:

Les solutions préparées avec l'éthanol donne une meilleure extraction des pigments que celles préparées avec l'eau distillée.

IV-3-3. Etude de la stabilité des colorants naturels en fonction du temps

Afin de voir l'effet du temps sur la stabilité du domaine d'absorbance des colorants, on a fait les mêmes procédures d'analyses que celles des colorants synthétiques.

Les figures ci-dessous montrent la variation de l'absorbance des colorants en fonction des longueurs d'onde.

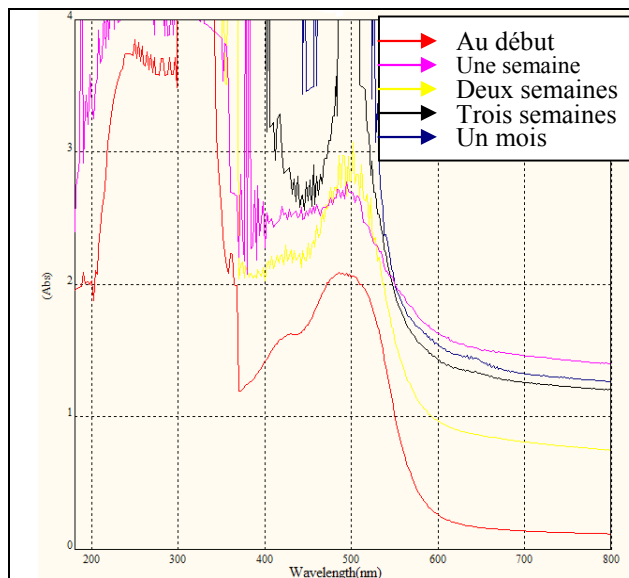


Figure IV-14-a : Spectre d'absorbance de la fraise « eau distillée » en fonction de la longueur d'onde pendant un mois (température ambiante).

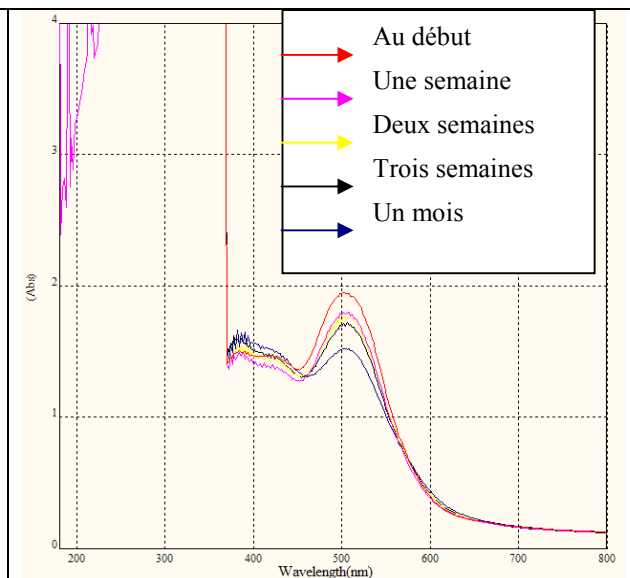


Figure IV-14-b : Spectre d'absorbance de la fraise « éthanol » en fonction de la longueur d'onde pendant un mois (température ambiante).

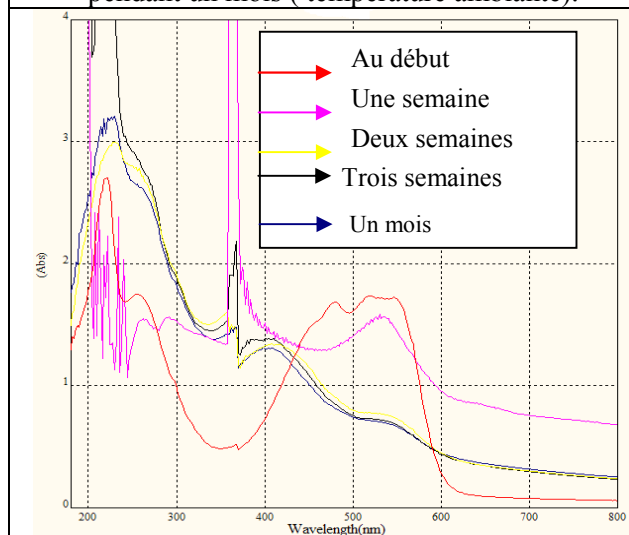


Figure IV-14-c : Spectre d'absorbance de la betterave « eau distillée » en fonction de la longueur d'onde pendant un mois (température ambiante).

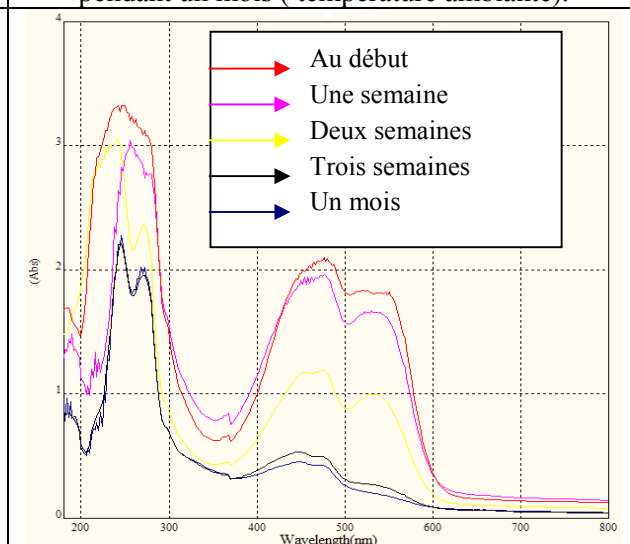


Figure IV-14-d : Spectre d'absorbance de la betterave « éthanol » en fonction de la longueur d'onde pendant un mois (température ambiante).

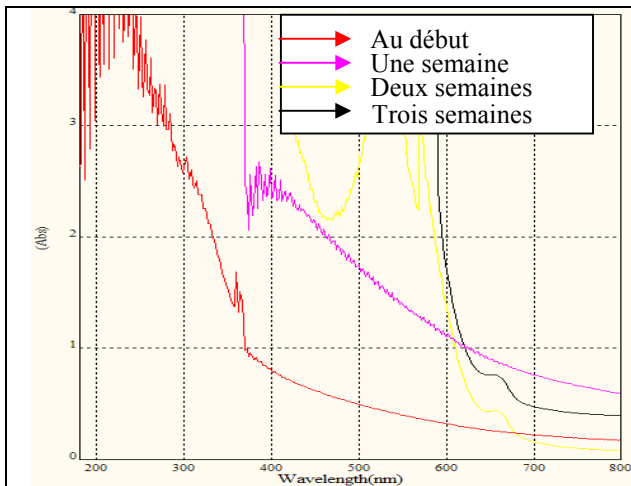


Figure IV-14-e: Spectre d'absorbance de la framboise « eau distillée» en fonction de la longueur d'onde pendant trois semaines (température ambiante).

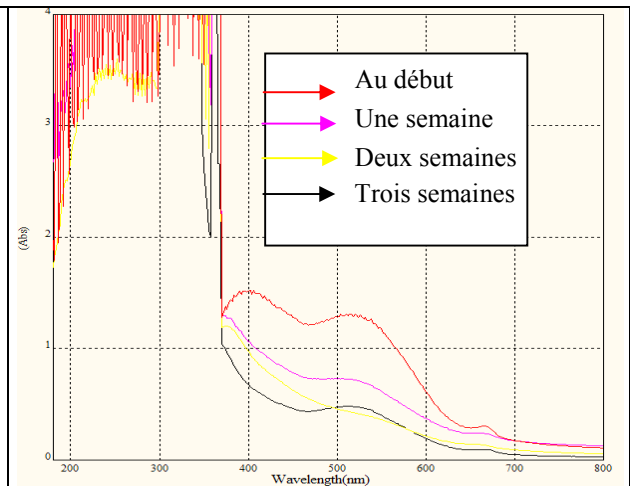


Figure IV-14-f : Spectre d'absorbance de la framboise « éthanol» en fonction de la longueur d'onde pendant trois semaines (température ambiante).

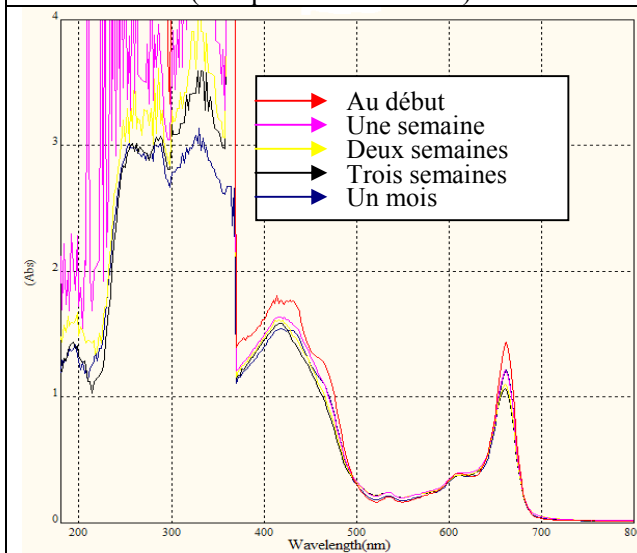


Figure IV-14-g: Spectre d'absorbance de l'olivier « coquille d'ouf» en fonction de la longueur d'onde pendant un mois (température ambiante).

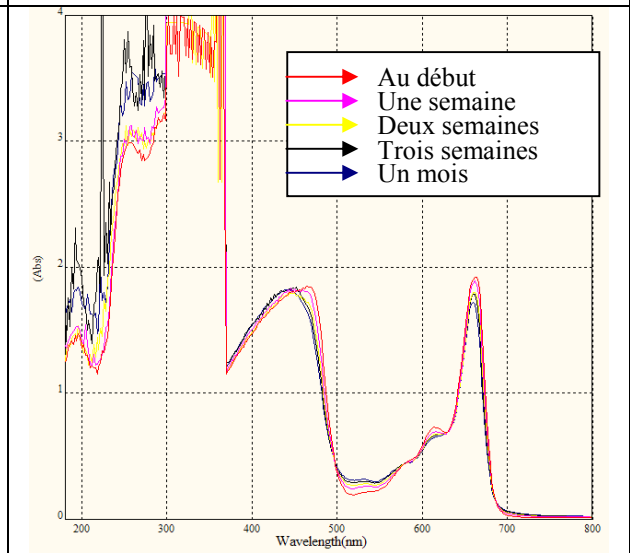


Figure IV-14-h : Spectre d'absorbance de l'olivier « sable» en fonction de la longueur d'onde pendant un mois (température ambiante).

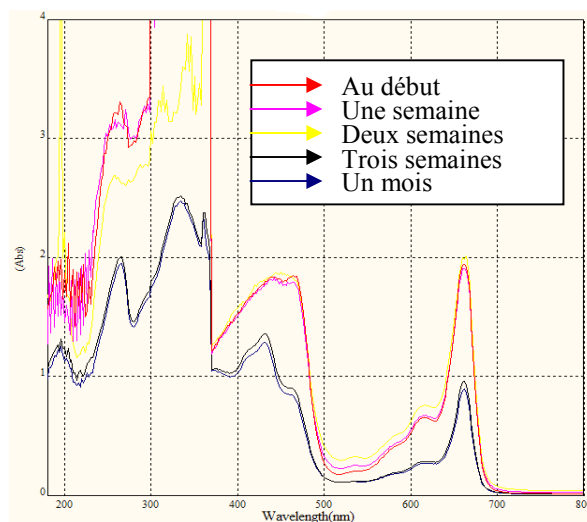


Figure IV-14-i : Spectre d'absorbance de l'épinard « éthanol» en fonction de la longueur d'onde pendant un mois (température ambiante).

Concernant les solutions préparées à base d'éthanol, les figures précédentes, ont montré :

- ♣ Une bonne stabilité de la solution de l'olivier en fonction du temps;
- ♣ Une faible stabilité concernant la solution extraite de la fraise;
- ♣ En dernier, une très faible stabilité, concernant les autres solutions;
- ♣ Le décalage de la longueur d'onde maximale, en fonction du temps, est insignifiant.

Pour ce qui est des solutions préparées à base d'eau distillée ; on voit que la variation du taux d'absorbance est aléatoire.

Pour voir l'adhérence des colorants sur la couche de TiO₂, on a terminé l'étude avec la solution la plus stable, celle de l'olivier.

IV-3-4. Etude de l'Adhérence d'extrait de feuilles d'olivier sur la couche de TiO₂

Nous savons que pour avoir une adhérence de ce colorant avec la couche de TiO₂, il faut que ce colorant comporte des liaisons C=O et O-C-O (voir le chapitre II). Ces derniers, se trouvent dans les pigments d'anthocyanines, localisés généralement dans les feuilles de plantes (voir le chapitre II).

La présence de ces groupements a été faite par analyse infrarouge.

Les échantillons à étudier sont préparés de la même façon que celle décrite pour les colorants synthétiques.

La figure ci-dessous représente le spectre enregistré par le logiciel Grams, pour les feuilles d'olivier.

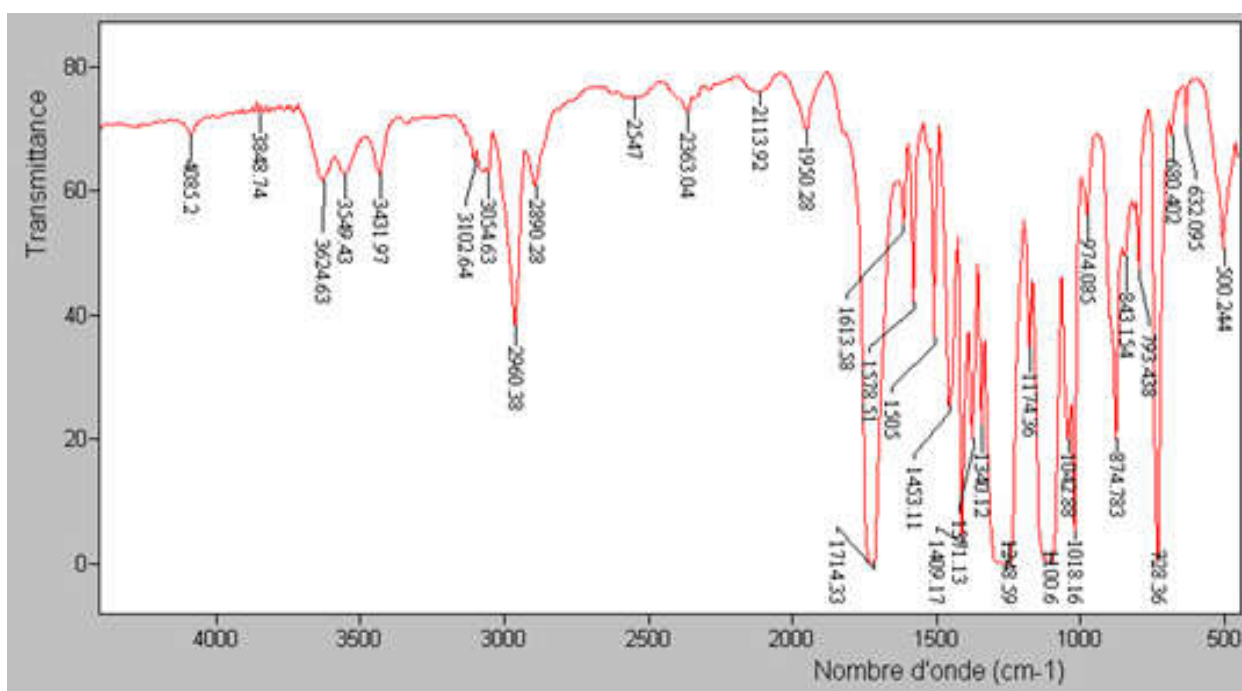


Figure IV-15: Spectre de transmittance des feuilles d'olivier en fonction du nombre d'onde.

Sur la figure IV-15, on voit que les feuilles d'oliviers présente un seul pic de la composante C=O, située à 1714,33, et deux pics pour la composante O-C-O, qui sont 1147,36 et 1100,6. Donc on peut dire que la solution des feuilles d'olivier adhère avec la couche de TiO_2 .

IV-3-5. Détermination du taux d'absorption de la solution d'olivier et celle de la fraise en fonction de la concentration et de la longueur d'onde

IV-3-5-1. Détermination du taux d'absorption des colorants choisis en fonction de la concentration

Le protocole utilisé pour la détermination du taux d'absorption des colorants choisis en fonction de la concentration pour une longueur d'onde constante (λ_{max}), est le même que celui décrit dans la partie synthétique.

Les courbes ci-dessous représentent $A=f(c)_{\lambda_{\text{max}}}$ pour les deux colorants qu'on a choisis: Les feuilles d'olivier et le colorant de référence qui est l'extrait de fraise.

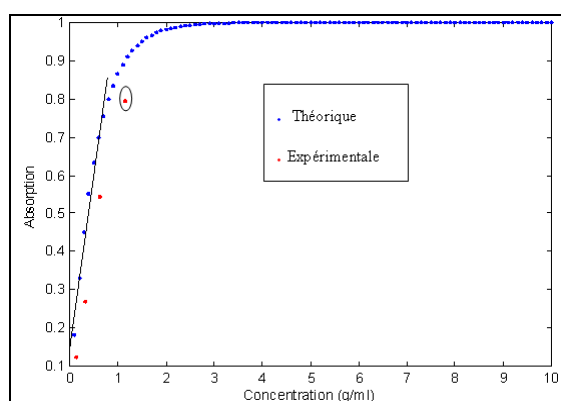


Figure IV-16-1: Spectre d'absorption de la solution de la fraise en fonction de la concentration.

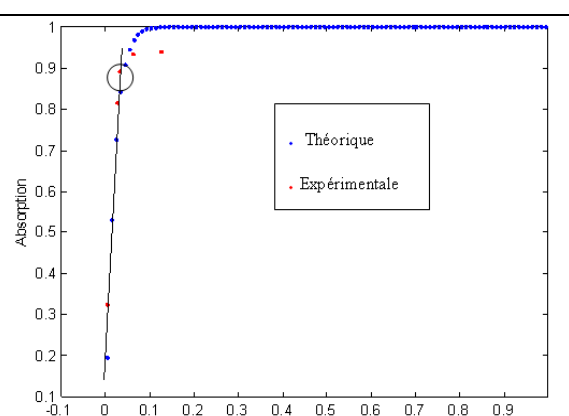


Figure IV-16-2: Spectre d'absorption de la solution de l'olivier en fonction de la concentration.

Le cercle représente la concentration de la solution choisie.

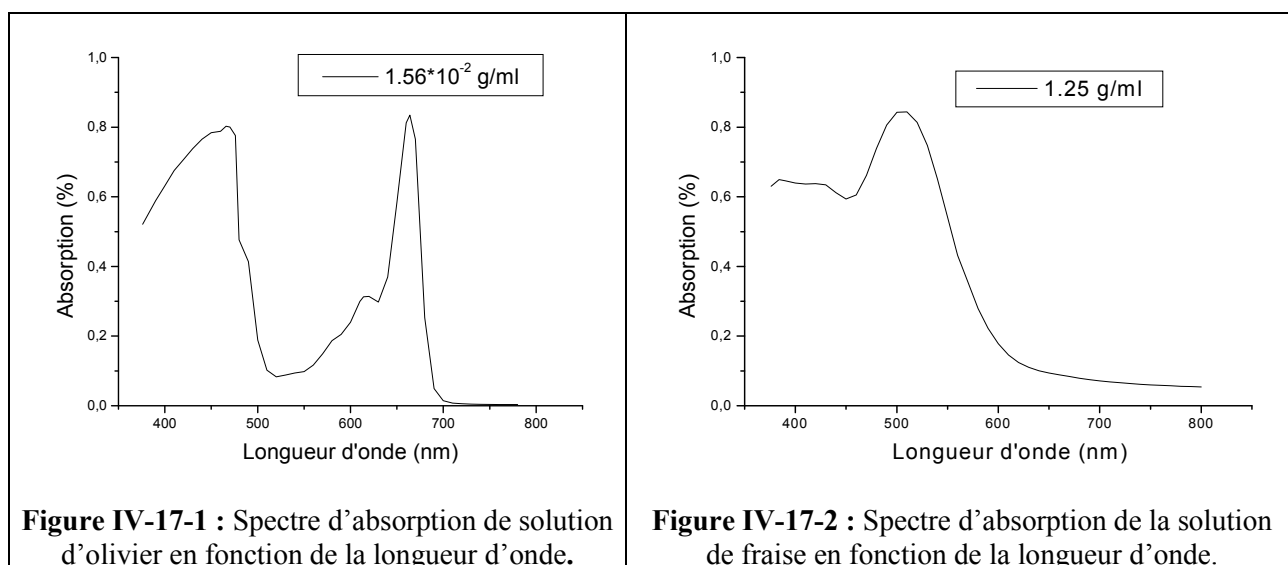
La pente représente la partie linéaire.

On a établi les courbes d'absorption des colorants choisis, en fonction de la concentration pour une longueur d'onde constante (λ_{max}), afin de vérifier la linéarité de la relation $A = \epsilon cl$. Ceci permet de conclure que la concentration choisie de la solution de l'olivier se trouvant dans le tableau (IV-9), concorde bien avec la valeur calculée à partir de la formule III-14 (loi de Beer Lambert) et qui est représentée dans la partie linéaire de la figure IV-16-2. Mais la concentration choisie pour la solution de la fraise ne concorde pas avec la valeur indiquée dans la partie linéaire de la figure IV-16-1.

IV-3-5-2. Calcul du taux d'absorption en fonction de la longueur d'onde

Afin de comparer les deux colorants naturels choisis avec celui du complexe de ruthénium « N_3 », et ceux choisis dans la partie synthétique, on a recalculé les taux d'absorption en fonction de la longueur d'onde de nos deux spectres, en utilisant la relation (III-15).

Les figures ci-dessous, représentent les taux d'absorption (tracés avec Origine 6) en fonction de la longueur d'onde.



Les remarques qu'on a pu distinguer sont:

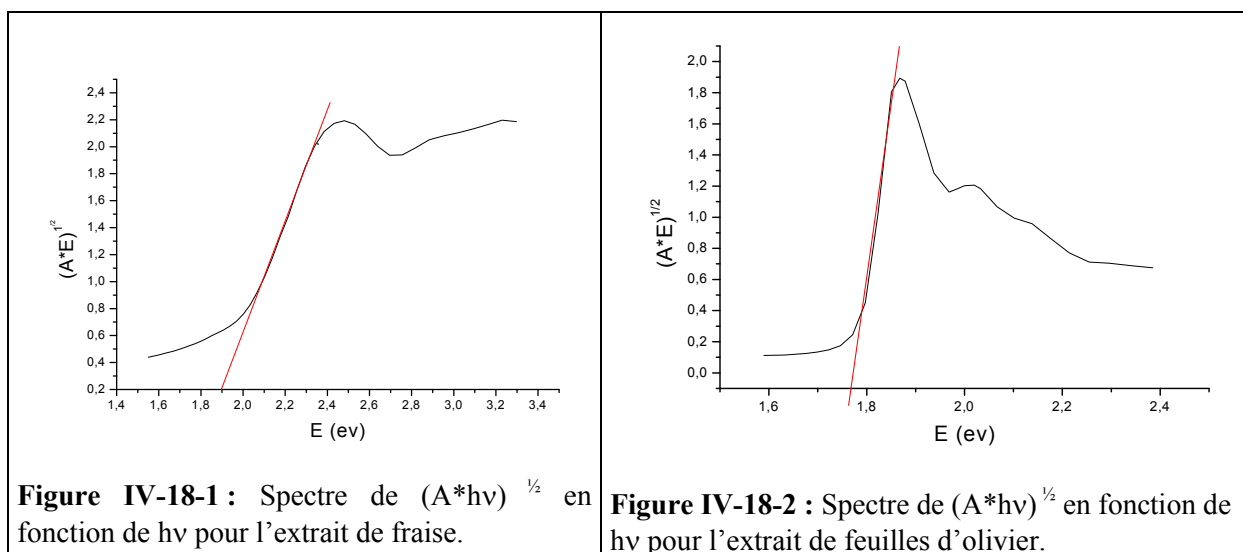
- ✓ Les taux d'absorption maximum de ces deux colorants sont presque identiques et qui d'environ 83%;
- ✓ Le taux d'absorption de ces deux colorants, est beaucoup plus élevé que celui du complexe de ruthénium (50%);
- ✓ Ces colorants, ont un taux d'absorption plus élevé que les colorants synthétiques qui est de l'ordre de 75%.

IV-3-6. Calcul de l'énergie de gap

Les énergies de gap, nous permettent de vérifier et de choisir le spectre le plus large.

Pour calculer l'énergie de gap, on a utilisé l'expression $(A * h\nu)^{1/2}$ en fonction de $E(E=h\nu_i)$, décrite dans le chapitre III.

Les figures suivantes, montrent les valeurs de l'énergie du gap pour les deux colorants.



A partir des pentes tracées sur le spectre d'extrait de fraise, et celui des feuilles d'olivier, on a trouvé les énergies de gap suivantes:

- ♣ **Eg= 1.896 EV** pour la fraise;
- ♣ **Eg= 1.773 EV** pour les feuilles d'olivier.

Ces résultats expérimentaux confirment bien ce qui a été décrit dans la théorie, que lorsque l'énergie de gap diminue, la largeur du spectre augmente.

IV-3-7 Effet de la température sur le taux d'absorbance des colorants

On veut savoir l'effet de la température sur le taux d'absorbance de ces deux colorants durant la période de un mois. La solution de chaque colorant est divisée en trois parties égales. Chacune d'elle est soumise à trois températures différentes (5°C, 25°C et 60°C). Ensuite, on fait l'analyse spectroscopique de chaque solution, quatre fois durant un mois.

Les figures ci-dessous montrent l'influence de la température sur le taux d'absorbance de ces colorants en fonction de la longueur d'onde pendant un mois.

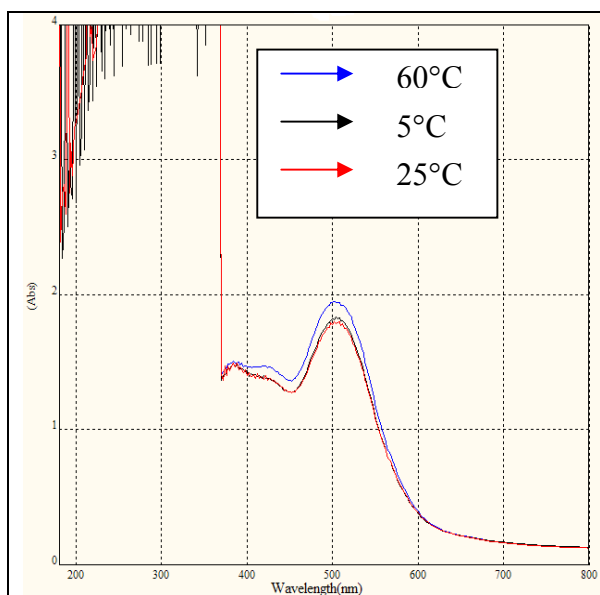


Figure IV-20-1-a: Spectre d'absorbance de l'extrait de fraise en fonction de la température pendant une semaine.

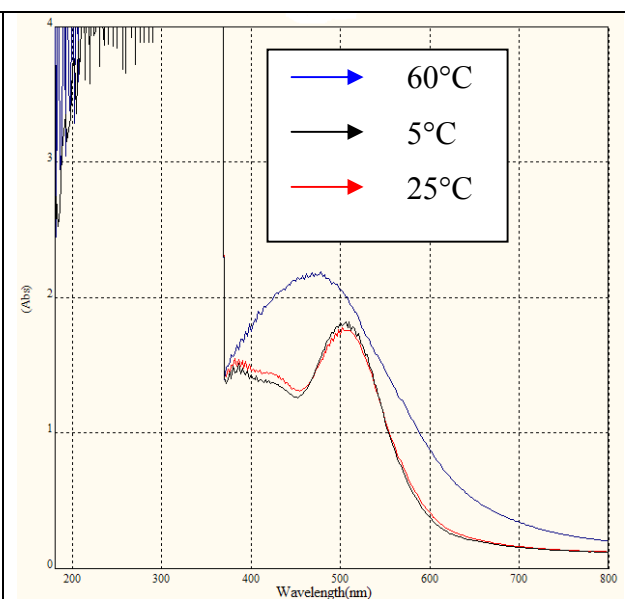


Figure IV-20-1-b: Spectre d'absorbance de l'extrait de fraise en fonction de la température pendant deux semaines.

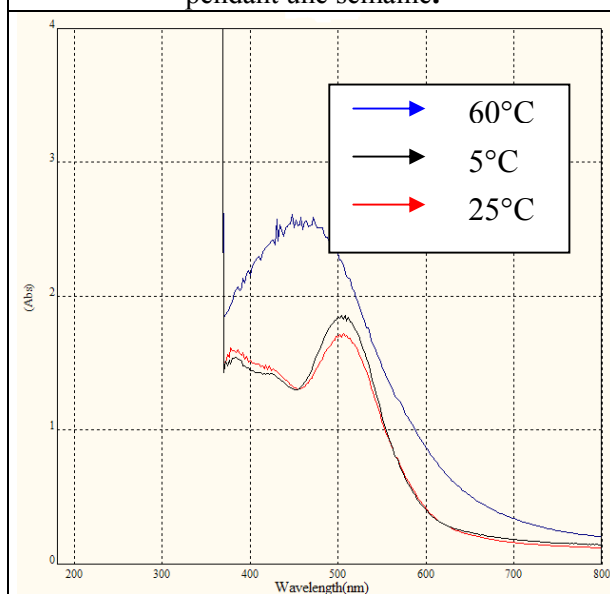


Figure IV-20-1-c: Spectre d'absorbance de l'extrait de fraise en fonction de la température pendant trois semaines.

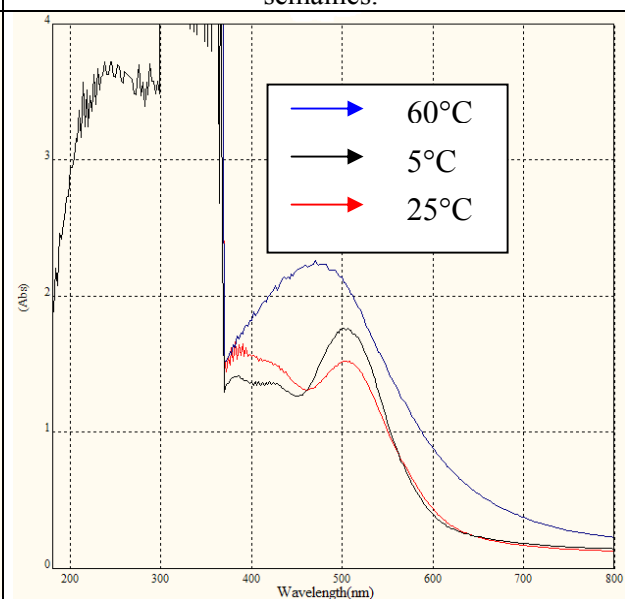


Figure IV-20-1-d: Spectre d'absorbance de l'extrait de fraise en fonction de la température pendant un mois.

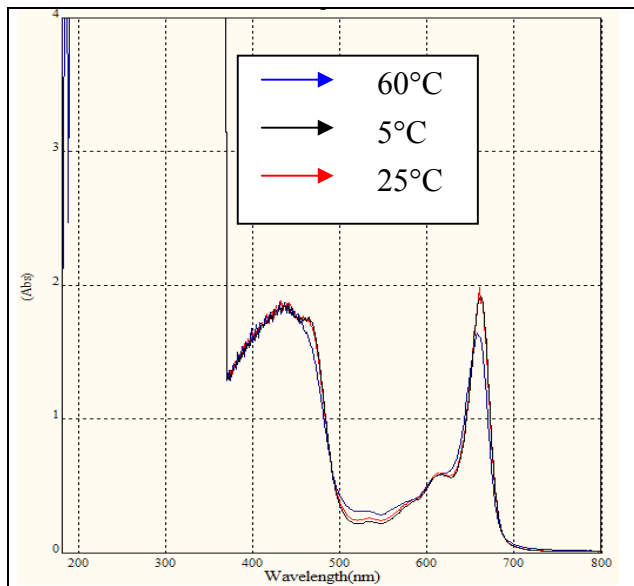


Figure IV-20-2-a: Spectre d'absorbance de l'extrait des feuilles d'olivier en fonction de la température pendant une semaine.

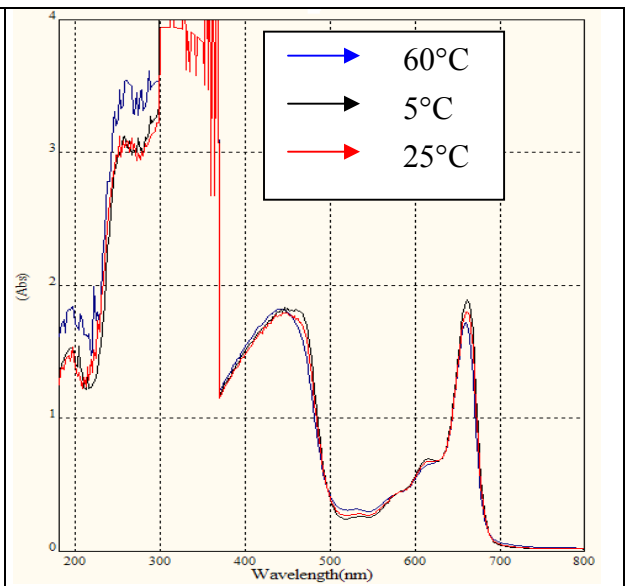


Figure IV-20-2-b: Spectre d'absorbance de l'extrait des feuilles d'olivier en fonction de la température pendant deux semaines.

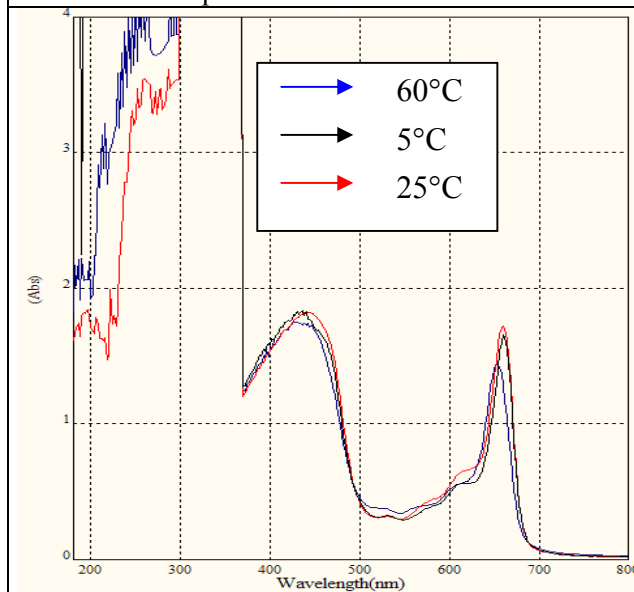


Figure IV-20-2-c: Spectre d'absorbance de l'extrait des feuilles d'olivier en fonction de la température pendant trois semaines.

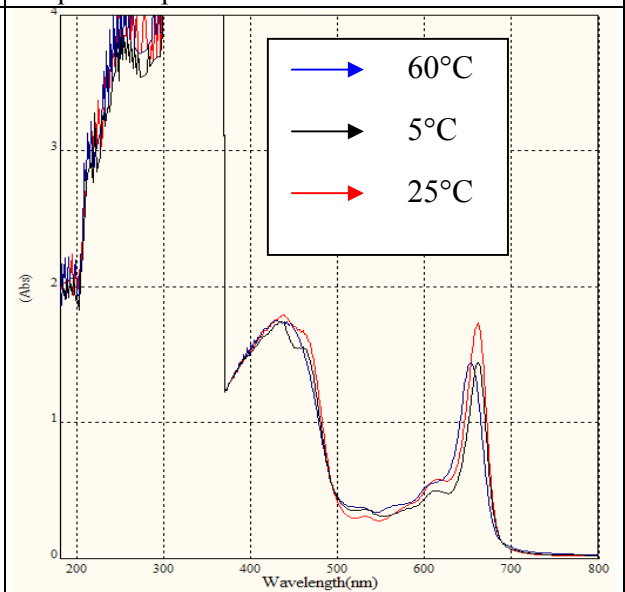


Figure IV-20-2-d: Spectre d'absorbance de l'extrait des feuilles d'olivier en fonction de la température pendant un mois.

A partir de ces figures, on remarque que :

- ✓ L'effet de la température sur la largeur des spectres d'absorption pour les deux colorants, est négligeable;
- ✓ L'effet de la température n'influe pas beaucoup sur le taux d'absorbance des solutions d'extrait des feuilles d'olivier par rapport à celles de l'extrait de fraise.

IV-3-8. Etude des propriétés optiques

IV-3-8-1. Mesure du pouvoir rotatoire

La mesure du pouvoir rotatoire a été faite par le même microscope polarisant utilisé dans la partie synthétique.

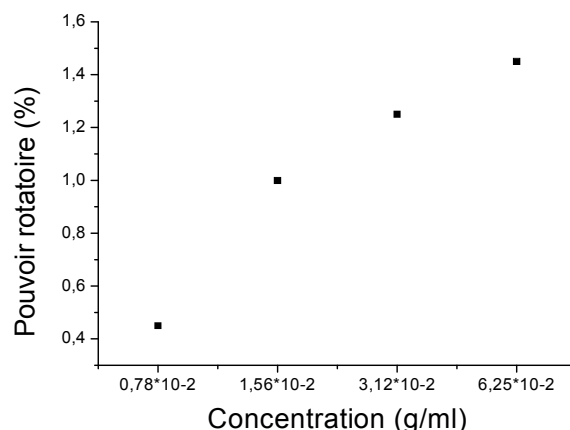


Figure IV-19 : Variation du pouvoir rotatoire des feuilles d'olivier en fonction de la concentration

La figure montre que le pouvoir rotatoire augmente au fur et à mesure que la concentration augmente. Ceci permet de dire que ces colorants, sont optiquement actifs, et ils sont de type dextrogyre.

IV-3-8-2. Variation de l'indice de réfraction en fonction de la température

On montre ici, la variation de l'indice de réfraction de la solution d'extrait des feuilles d'olivier en fonction de la température pendant un mois. La mesure de l'indice est faite par le même réfractomètre utilisé pour les colorants synthétiques.

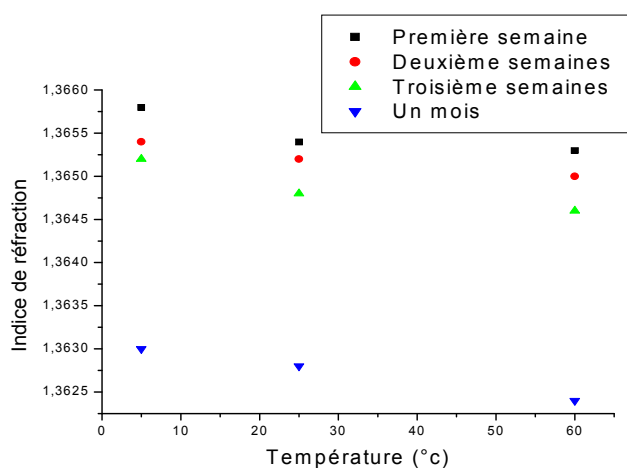


Figure IV-21: Variation de l'indice de réfraction d'extrait des feuilles d'olivier en fonction de la température pendant un mois.

La figure IV-21, montre que l'indice de réfraction diminue en fonction de la température suivant une loi exponentielle. Cette observation est aussi faite en fonction du temps. Ces variations sont très faibles et sont de l'ordre d'environ $1,5 \cdot 10^{-4}$. L'allure des courbes, ainsi que le taux de variation de l'indice de réfraction en fonction de la température et en fonction du temps, sont pratiquement les mêmes que ceux des colorants synthétiques.

IV-4. Interprétation générale

Les colorants choisis, sont les colorants qui ont les meilleurs spectres d'absorption dans l'UV- VIS. Ces colorants sont, ceux du rouge neutre et l'extrait des feuilles d'oliviers, dont les spectres sont caractérisés par une bande large et intense, et une bonne stabilité en fonction du temps et de la température.

Comme c'est déjà montré, ces colorants présentent les groupes C=O, O-C-O, permettant une adhérence avec la couche de TiO₂. Ceci confirme ce qui a été montré en théorie; c'est-à-dire que ces groupes sont liés avec les groupes, Ti, Ti-O, O-Ti-O, Ti-O-Ti.

D'après toutes les expériences faites sur les colorants synthétiques et naturels, on peut dire que :

- Le taux d'absorption de chaque pic à la même longueur d'onde dans l'UV-VIS, revient à la présence du même chromophore;
- Les taux d'absorbance de tous les colorants, sont proportionnels à la concentration de la solution, suite à la loi de Beer Lambert;
- Le décalage de la longueur d'onde maximale en fonction de la température signifie une instabilité thermique du colorant, c'est-à-dire changement fonctionnel de la structure des molécules ou rupture des liaisons.

Les solutions des colorants naturels préparées à base d'eau distillée, ont montré des spectres d'absorbance aléatoire en fonction du temps et de la température, cela n'est pas étonnant, car il y a eu un reproduction de bactéries, influençant négativement sur l'absorbance de la lumière.

Donc le solvant joue un rôle très importants dans la stabilité chimique et la réactivité des molécules des colorants synthétiques et naturels en fonction du temps et de la température. Ceci a été confirmé, en utilisant l'éthanol, qui a joué le rôle de conservateur pour les colorants de l'éosine Y, le rouge neutre et enfin l'extrait des feuilles d'olivier.

L'influence de la température sur le taux d'absorption, est probablement due à un début de décomposition de la structure moléculaire.

En ce qui concerne, les énergies de gap trouvées pour les colorants choisis (extrait d'olivier, rouge neutre), on a noté qu'elles sont inférieures aux énergies de gap des colorants de référence (extrait de fraise, éosine Y), et qu'elles présentent un large spectre d'absorption. Cela prouve qu'il y a eu une augmentation du nombre de liaisons π conjuguées (la longueur de la chaîne). Donc, l'orbitale HOMO s'est rapproché de l'orbital LUMO. Les résultats trouvés concordent bien avec ce que prévoit la théorie, c'est-à-dire que lorsque le gap E_g augmente, la largeur de la bande spectrale $\Delta\lambda$ augmente.

Le mélange de deux colorants induit que les chromophores de deux colorants différents se conjuguent et ils se comportent comme une nouvelle individualité et leurs spectres se trouvent totalement transformés.

L'étude faite sur le mélange de deux colorants différents, n'est pas définitive, car l'étude n'est pas complète. Pour confirmer la miscibilité des mélanges, et l'emploi de ces mélanges pour les cellules photovoltaïques nanocristallines, il faut connaître avant tout :

- ✓ Les liaisons de C=O et O-C-O des mélanges ;
- ✓ Jouer sur le taux de concentration de chaque colorant ;
- ✓ Tester avec le TiO₂.

En ce qui concerne les variations Δn de l'indice de réfraction des solutions choisies (préparées à base d'éthanol) en fonction du temps et de la température sont faibles et n'ont pas d'effet sur le changement de la structure moléculaire des colorants. Ceci nous ramène à dire que les directions des ondes lumineuses réfractées à l'intérieur du mélange TiO₂/colorant, est presque invariable.

Les variations des valeurs du pouvoir rotatoire en fonction de la concentration sont très petites, ce qui permet de dire que le plan de vibration d'une onde électromagnétique à travers de la solution a tourné d'un angle très petits,

- Du vue optique; l'une des deux composantes sera absorbée plus rapidement que l'autre. Puisque le sens de rotation du plan de polarisation de la lumière incidente, est positif, donc l'indice de réfraction au sens négatif est supérieur à l'indice de réfraction au sens positif;
- Du vue chimie;
 - ✓ Les molécules de ces solutions, sont des molécules chirales, ce que signifie que les solutions ont une structure asymétriques. Ces résultats confirment ce qui a été prouvé par l'FTIR.
 - ✓ L'asymétries des structures des molécules, provient des solutions des colorants et non pas celle de l'éthanol, puisque ce dernier présente une structure symétrique.

Pour savoir et comprendre la structure et les composants chimiques plus profondément, il faut faire appel à d'autres techniques complémentaire comme par exemple ; la spectroscopie de masse, l'analyse élémentaire, RX....

Conclusion Générale

Le présent travail nous a permis de contribuer à la compréhension de méthodes et technique d'analyses.

Dans cette perspective, nous avons fait une étude théorique sur les propriétés des cellules photovoltaïques. L'ensemble des considérations théoriques a été corrélé avec les expériences faites. Ceci nous a permis de connaître et comprendre certaines conditions d'études des colorants synthétiques et naturels.

Nous avons abordé premièrement le problème de caractérisation des propriétés optiques et physico-chimiques de quelques colorants utilisés pour la fabrication des cellules solaires nanocristallines à colorant.

Puis notre préoccupation s'est porté essentiellement sur la préparation et l'analyse des propriétés citées précédemment de quelques colorants synthétiques et naturels, dont quelques paramètres ont été contrôlés, tels que : la concentration idéale, l'absorption maximale, la longueur d'onde maximale, la largeur de spectre, l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire, l'énergie de gap « E_g ».

Les résultats obtenus pour ces paramètres pour les deux colorants choisis, rouge neutre et extrait de feuilles d'oliviers, ont montré :

- ✓ Un spectre d'absorption large avec un taux maximal d'absorption pour une concentration optimale;
- ✓ Stabilité du pic d'absorption maximal en fonction du temps et de la température ;
- ✓ Les valeurs trouvées pour les E_g , du rouge neutre et l'extrait de feuilles d'oliviers, sont inférieurs aux E_g des colorants déjà utilisés par d'autres auteurs;
- ✓ L'analyse spectrophotométrique FTIR, a révélé des groupement C=O, O-C-O ; permettant l'adhérence avec le TiO_2 ;
- ✓ La variation de l'indice de réfraction est très faible en fonction du temps et de la température pour les solutions préparées à base d'éthanol ;
- ✓ Le pouvoir rotatoire, varie très faiblement en fonction de la concentration.

Ces résultats induits un bon accord avec ce que prévoit la théorie. La démarche suivie se trouve confirmée. D'autre part les différentes expériences, ont montré la validité des résultats.

Nos mesures faites, offrent des perspectives intéressantes du point de vue pratique et industriel.

Il est clair que notre étude sur les colorants utilisés, qui a donné des résultats plausibles pour la fabrication des cellules solaires nanocristallines à colorants, ne peut être considérée comme définitive. Des études complémentaires plus ciblées et plus systématiques devront être faites, notamment en fabricant des cellules avec les colorants choisis.

Notre étude doit être considérée comme un travail exploratoire ; si notre étude pouvait être poursuivie, approfondie et précisée, elle pourrait déboucher sur des applications plus vastes.

Références Bibliographiques

- [1] A. Labouret, P. Cumunel « Cellules Solaires, les bases de l'énergie photovoltaïque » 3^e édition, ETSF, Paris, 2001.
- [2] A. Khedim « l'énergie solaire, utilisation thermique photovoltaïque » ANEP 2005.
- [3] C. Vauge, M. Bellanger « L'aube des énergies solaires » Hachette, 1984.
- [4] A. Labouret, M. Viloz « Energie Solaire photovoltaïque, le manuel du professionnel » Dunod, Paris, 2003.
- [5] P. Nolfgaup « L'électricité Solaire, les énergies nouvelles » UNESCO, Paris, 1981.
- [6] A. Ricaud « Photopiles solaires, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes » (Suisse), collection (cahiers de chimie), 1997.
- [7] M. Graetzel, P. Liska « Photoelectrochemical Cells and Process for Making Same », US Patent, 5,084,365, (1992).
- [8] B. Oregan, M. Graetzel « Nature » London, 353, 1991
- [9] A. J. McEVOY, « Outlook for Photovoltaic Electricity », Endeavour 17 (1), 17-20 (1993).
- [10] A. Kay, M. Graetzel, « Artificial Photosynthesis. 1. Photosensitization of TiO₂ Solar Cells with Chlorophyll Derivatives and Related Natural Porphyrins », J. Phys. Chem., 97, 6272- 6277. (1993).
- [11] M. Wautelet « Sciences, Technologies et société – questions et réponses pour illustrer le cours de sciences » ISBN 2005.
- [12] Bulletin signalétique de centre national de la recherche scientifique. France, centre de documentation 1968, P :365
- [13] M. Graetzel, P. Bonhote « Développement d'un nouveau type de cellules solaires basées des films semi-conducteurs nanocristallines » Lausanne 1995.
- [14] K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-Oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Arakawa, New J. Chem. 27 (2003) 783.
- [15] Z.-S. Wang, F.- Y. Li, C.-H. Huang, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 9210.
- [16] C. J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, Adv. Funct. Mater. 11 (2001) 15.
- [17] J. Michael Marshall, D. Dimova Malinowska « Photovoltaic and photoactive materials, properties, Technology and Applications » DORDRECHT, Boston, London, 2002.
- [18] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel (Eds.), Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- [19] J. A. Bard, M.A. Fox, Acc. Chem. Res. 28 (1995) 141.
- [20] C.G. Garcia, N.Y. Murakami Iha, C.J. Kleverlaan, C.A. Bignozzi, J. Photochem. Photobiol. A 147 (2002) 143.
- [21] M. Graetzel, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 4 (2003) 145.
- [22] D. Cahen, M. Gratzel, J.F. Guillemoles, G. Hodes, in: G. Hodes, " Electrochemistry of Nanomaterials", Wiley/VCH, Weinheim, 2000, pp. 201–227.
- [23] M. Graetzel, « Perspectives for Dye-sensitized Nanocrystalline Solar cells », Millennium Special Issue, Progress in Photovoltaics Research and Applications, 2000, 8, 171-185.
- [24] B. O'Regan and M. Graetzel, « A low cost, high- efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films », Nature, 1991, 336, 737-739.
- [25] Takuro N. Murakami, Yujiro Kijitori, Norimichi Kawashima, Tsutomu Miyasaka « Low temperature preparation of mesoporous TiO₂ films for efficient dye-sensitized photoelectrode by chemical vapour deposition combined with UV light irradiation » Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 164 (2004) 187–191.
- [26] Satoshi Uchida, Miho Tomiha, Natuhico Masaki, Akihiro Miyazawa, Hirotugu Takizawa « Preparation of TiO₂ nanocrystalline electrode for dye-sensitized solar cells 28 GHz microwave irradiation ». Solar Energy Materials, Solar Cells 81 (2004) 135-139.
- [27] Seigo Ito, Takayuki Kitamura, Yuji Wada, Shozo Yanagida, « Facile fabrication of mesoporous TiO₂ electrodes for dye solar cells: chemical modification and repetitive coating » Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 3–13.
- [28] H. Greijer, J. Lindgren, A. Hagfeldt, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 6314.

- [29] H. Kusama, H. Arakawa « Influence of pyrazole derivatives in I^-/I^{3-} redox electrolyte solution on Ru(II)-dye-sensitized TiO₂ solar cell performance » *Solar Energy Materials & Solar Cells* 85 (2005) 333–344.
- [30] S. Chappel, S.-G. Chen, A. Zaban, *Langumir* 18 (2002) 3336.
- [31] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382–6390.
- [32] K. Tennakone, P.V.V. Jayaweera, P.K.M. Bandaranayake. « Dye-sensitized photoelectrochemical and solid-state solar cells: charge separation, transport and recombination mechanism » *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) 125–130.
- [33] J. Farineau, J. François, M. Gaudry « **La photosynthèse**, Processus physiques, moléculaires et physiologiques » Edition 2006.
- [34] D.L. Martin, P. Mazliak, « *Physiologie végétale* » volume I - "Nutrition et métabolisme" 1995.
- [35] D.O. Hall, K.K. Rao, « *Photosynthesis* » (sixth edition), Cambridge University Press, Studies in Biology, 1999.
- [36] H. Jupin, A. Lamant, Masson, « *La photosynthèse* », Enseignement des Sciences de la Vie, Paris, 1997.
- [37] Buchanan, Gruissen, Jones, « *Biochemistry and Molecular Biology of Plants* », American Society of Plant Physiologists, 2000.
- [38] P.F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in color*, Springer Verlag, Berlin, 1987.
- [39] Maurice RAVAILLE: chimie générale, éd. Baillièrre, Paris, 1968.
- [40] D.C Miles et J.H. Briston, « *Technologie de polymères* », Ed :Dunod, Paris, 1968,
- [41] Robert Perrin, Jean-Pierre Scharff: chimie industrielle, Masson, Paris 1997.
- [42] La nature des colorants, [http://www.google.fr/la nature des colorants](http://www.google.fr/la%20nature%20des%20colorants).
- [43] Collection Microsoft®2003-©1993-2002 Microsoft corporation.
- [44] membres.lycos.fr/colorants/programmation.html.
- [45] ENCYCLOPAEDIA Universel, corpus5, choitres, design, à Paris, Avril 1985, P103-108.
- [46] Hans BREUER: atlas de la chimie, Librairie Générale Française, 2000.
- [47] M. Dubusc, A. Soulié. « *Couleur et colorants* », B.U.P. n° 658, 1983, 129-146.
- [48] M. Capon, V. Courilleau, C. Valette. « *Chimie des couleurs et des odeurs* ». Culture et techniques, 1993.
- [49] Gregory, *High-Technology Applications of organic Colorants*, Plenum Press, New York, 1991.
- [50] A. Peters, H. Freman, « *Color Chemistry. The design and Synthesis of organic dyes and pigments* », Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [51] H. Zollinger, « *color chemistry. Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments* », VCH, Weinheim, 1991.
- [52] N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, « *Chemistry of the elements*, Betterworth-Heinemann, Oxford», 1997, P.1341.
- [53] M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bigozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1613.
- [54] Kohjiro Hara, Yasuhiro Tachibana, Yasuyo Ohgami, Akira Shinobu, Sadaharu Suganuma, « *Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes* » *Solar Energy Materials & Solar Cells* 77 (2003) 89–103.
- [55] Hideo Otaka, Michie Kira, Kentaro Yano, Shunichiro Ito « *Multi-colored dye-sensitized solar cells* » *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004) 67–73.
- [56] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382.
- [57] Ruthénium, [http://www.google.fr/ Ruthénium - Tableau périodique des éléments .htm](http://www.google.fr/Ruth%C3%A9nium%20-%20Tableau%20p%C3%A9riodique%20des%20%C3%A9l%C3%A9ments).
- [58] M. Grätzel, « *Sensitized Nanocrystalline Solar Cells* », Personal Communication, Athens, Greece, 24 May 2001.
- [59] M.K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shklover, L. Spiccia, G.B. Deacon, C.A. Bigozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1613.

- [60] T. Stergiopoulos, S. Karakostas, P. Falaras, « Comparative studies of substituted ruthenium(II)-pyrazoyl-pyridine complexes with classical N3 photosensitizer ; the influence of -NCS dyeligands on the efficiency of solid-state nanocrystalline solar cells», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 331–340.
- [61] Yutaka Amao, Yuriko Yamada, Keiko Aoki « Preparation and properties of dye-sensitized solar cell using chlorophyll derivative immobilized TiO₂ film electrode » *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004) 47–51.
- [62] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzler, M. Graetzel, *Nature* 395 (1998) 583.
- [63] Wayne M. Campbell, Anthony K. Burrell, David L. Officer, Kenneth W. Jolley, « Porphyrins as light harvesters in the dye-sensitized TiO₂ solar cell », *Coordination Chemistry Reviews* 248 (2004) 1363–1379.
- [64] P. Falaras, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 53 (1998) 163.
- [65] N.W. Duffy, K.D. Dobson, K.C. Gordon, B.H. Robinson, A. Mc-Quillan, *J. Chem. Phys. Lett.* 266 (1997) 451.
- [66] T. Ma, K. Inoue, K. Yao, H. Noma, T. Shuji, E. Abe, J. Yu, X. Wang, B. Zhang, *J. Electroanal. Chem.* 537 (2002) 31.
- [67] Y.-X. Weng, L. Li, Y. Liu, L. Wang, G.-Z. Yang, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4356.
- [68] H. Gerischer, M.E. Michel-Beyerle, F. Rebertost, H. Tributsch, *Electrochim. Acta* 13(1968) 1509–1515.
- [69] H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 72 (1968) 437–445.
- [70] T. Watanabe, A. Fujishima, O. Tatsuoki, K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 8– 11.
- [71] H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature* 261 (1976) 402–403.
- [72] Junshui Chen, Meichuan Liu, Jidong Zhang, Xiangyang Ying, Litong Jin, « Photocatalytic degradation of organic wastes by electrochemically assisted TiO₂ photocatalytic system » *Journal of Environmental Management* 70 (2004) 43–47.
- [73] O. Enea, J. Moser, M. Graetzel, *J. Electroanal. Chem.* 259 (1989) 59.
- [74] Sayama K, Hara K, Mori N, Satsuki M, Suga S, Sugihara S, Arakawa H. « Photosensitization of a porous TiO₂ electrode with merocyanine dyes containing a carboxyl group and a long alkyl chain ». *Chem Commun* 2000:1173.
- [75] Hideo Otaka, Michie Kira, Kentaro Yano, Shunichiro Ito, Hirofumi Mitekura, Toshio Kawata, Fumio Matsui « Multi-colored dye-sensitized solar cells » *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004) 67–73.
- [76] Fuji Film. « Gel electrolytes, gel electrolytes for photoelectrochemical cells, and the cells ». JP 2000-058140.
- [77] Wang ZS, Li FU, Huang CH. « Photocurrent enhancement of hemicyanine dyes containing RSO₃-group through treating TiO₂ films with hydrochloric acid ». *J Phys Chem B* 2001;105:9210.
- [78] Weon-Pil-tai, Kozo Inoue « Eosin Y-sensitized nanostructured SnO₂/TiO₂ solar cells » *Materials Letters* 57 (2003) 1508–1513.
- [79] Juan Yang, Dan Li, Xin Wang, XuJie Yang, and LuDe Lu « Rapid Synthesis of Nanocrystalline TiO₂/SnO₂ Binary Oxides and Their Photoinduced Decomposition of Methyl Orange » *Journal of Solid State Chemistry* 165, 193-198 (2002).
- [80] G. T. Brown and J. R. Darwent, *J. Phys. Chem.* 88, 4955 (1984).
- [81] Christian Graziani Garcia, André Sarto Polo, Neyde Yukie Murakami Iha, « Fruit extracts and ruthenium polypyridinic dyes for sensitization of TiO₂ in photoelectrochemical solar cells » *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 160 (2003) 87–91
- [82] K.W. Bentley, *The Natural Pigments*, Interscience, New York, 1960.
- [83] N.J. Cherepy, G.P. Smestad, M. Grätzel, J.Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 9343.
- [84] C.G. Garcia, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, « Natural Extracts Ruthenium Polypyridinic Dyes for Sensitization of Photoelectrochemical Solar Cells ». in: *Proceedings of the 14th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Sapporo, 2002, W1-P-54.
- [85] C.G. Garcia, A.S. Polo, N.Y. Murakami Iha, Photoelectrochemical solar cell using extract of *Eugenia jambolana* Lam as natural.
- [86] Q. Dai, J. Rabani, *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 17.

- [87] Q. Dai, J. Rabani, *New J. Chem.* 26 (2002) 421.
- [88] R.Ouahés, B.Dévallez « Chimie générale ». Achevé d'imprimer sur les presses de l'office des publications universitaires-Ben-Aknoun.
- [89] A. Kirmann, I.tacuzene, P.Duhamel, " Chimie organique, T1, collection V (1984).
- [90] N.Kaliteeveski ; « Optique ondulatoire », Moscou, 1980.
- [91] A.HadjadJ ; A.F.Benhajib ; Optique physique -tome 2-(Alger 1993).
- [92] Eric Vauthey , « CHIMIE-PHYSIQUE III »,Spectroscopie optique avancée .Edition 2006.
- [93] Georges Bourrey « la thechnique moderne », 1908
- [94] Jacques-E. Moser, Privat-docent « processus photochimiques » école polytechnique fédérale de Lausanne, section de chimie 2000-2001.
- [95] A. Gilbert, J. Baggott, « Essential of Molecular Photochemistry» Blackwell, London (1991).
- [96] P.W. Atkins, R.S. Friedman, «Molecular Quantum Mechanics» Oxford University Press, Oxford (1997).
- [97] A. M. Braun, M.-T. Maurette, E. Oliveros, "Technologie Photochimique", Presses Polytechniques Romandes, Lausanne (1986).
- [98] L'Année Biologique, Par Fédération des Sociétés de Sciences, 2001.
- [99] Lionel Michelet, « Mise au point de l'analyse de liquides par spectrométrie infrarouge d'extraits en phase solide », Mémoire d'ingénieur, Université Catholique de Louvain. Juin 1996.
- [100] « Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation » " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [101] R. Swanepoel, «Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon» J. Phys. E: Sci. Instrum., 16, 1214 (1983).
- [102] J. P. Chatelon, « Etude de differents parametres d'élaboration de films minces d'oxyde d'étain obtenus par la technique Sol-Gel », Thèse doctorat, Université ; Claude, Bernard, Lyon, soutenue le ; 20/09/1995.
- [103] Joseph-Louis Gay-Lussac, François AragoJ « Annales de chimie et de physique » Ed Willm 1860
- [104] Berty, Escaut, Marchand, Martin, Oustry, « Physique pratique » Tome3, VUIBERT, France, 1977.
- [105] http://fr.wikipedia.org/wiki/Pouvoir_rotatoire.
- [106] G.Charlot, « Chimie analytique quantitative, méthodes chimiques et physico-chimiques », Masson et Cle Editeurs, Paris, 1980.
- [107] W. R. S. Garton, « Spectroscopy in the vacuum ultraviolet, in advances in atomic and molecular physics», Vol. II, New York, 1966.
- [108] Société française de chimie, Gauthier-Villars « Revue de chimie minérale » publié 1987.
- [109] Technique d'ingénieur « spectrométrie d'absorption dans l'ultra violet - visible » P2795 (1990).
- [110] Polster et Ladmann spectrométrie uv-visible. [www.spectrometrie VCH](http://www.spectrometrie.vch) (1989).
- [111] R. M. Silverstein, G. C. Bassler et T. C. Morrill, dans "Identification spectrométrique ecomposés organiques", Traduction française de la 5ième Édition par E. Larue, DeBoeck Université, Paris, 1998.
- [112] B. N. Campbell Jr. et M. McCarthy Alli, dans "Organic Chemistry Experiments",Brooks/Cole Publishing Co., Pacific Grove, 1994, pp. 192-196.
- [113] Robert Milton Silverstein, Geralt Clayton Bassler, Terence C Morrill « Identification spectrométrique de composés organiques » de bœck 1998,
- [114] Revue : CARLZISS JENA. "Réfractomètre d'Abbé".
- [115] Y. BENCHEIKH « Caractérisation optique des couches minces d'oxyde métalliques par Ellipsométrie, microscopie à polarisation, spectrométrie », Mémoire d'ingénieur, université Farhat Abbes, Sétif, 2006.

Annexe : Fréquence d'absorption dans l'infrarouge

v, [cm⁻¹]	Structure
1050-1400	C-O (dans les éthers, les alcools et les esters)
1150-1360	SO₂ (dans les dérivés des acides sulfoniques)
1315-1475	C-H (dans les alcanes)
1340-1500	NO₂
1450-1600	C=C liaison des cycles aromatiques (se présente sous la forme de plusieurs bandes)
1620-1680	C=C
1630-1690	C=O (dans les amides O=C-N)
1690-1750	C=O (dans les composés carbonyles et les esters)
1700-1725	OH C=O (dans les acides carboxyliques)
1770-1820	Cl C=O (dans les chlorures d'acides)
2100-2200	C≡C
2210-2260	C≡N
2500	S-H
2700-2800	O-C-H (dans groupe aldéhyde)
2500-3000	O-H dans COOH
3000-3100	C-H (le C fait partie d'un cycle atomique)
3300	C-H (le C fait partie d'un acétylène)
3020-3080	C-H (le C fait partie d'une double liaison)
2800-3000	C-H (dans les alcanes)
3300-3500	N-H (dans les amiacs et les amides)
3200-3600	O-H (dans les ROH et ArOH avec liaisons H)
3600-3650	O-H
2100	O-D
1150	O=S=O
1580	C-S
1606	C-N
1400	C-N
1050-1150	O-C-O