



HAL
open science

Caractérisation et intégration de nouveaux systèmes donneur-accepteur dans des cellules photovoltaïques

Valentin Maffeis

► **To cite this version:**

Valentin Maffeis. Caractérisation et intégration de nouveaux systèmes donneur-accepteur dans des cellules photovoltaïques. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Saclay, 2018. Français. NNT : 2018SACLS376 . tel-01940557

HAL Id: tel-01940557

<https://theses.hal.science/tel-01940557>

Submitted on 30 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractérisation et intégration de nouveaux systèmes donneur- accepteur dans des cellules photovoltaïques

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystème (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Gif-sur-Yvette, le 25 octobre 2018, par

Valentin Mafféïs

Composition du Jury :

Eric Vauthey Professeur, Université de Genève (Département de Physico-Chimie)	Rapporteur
Fabrice Odobel Directeur de recherche CNRS, Université de Nantes (CEISAM)	Rapporteur
Isabelle Lampre Professeure des Universités, Université Paris-Sud (LCP)	Présidente du jury
Céline Frochot Directrice de recherche CNRS, Université de Lorraine (LRGP)	Examinatrice
Thomas Gustavsson Directeur de recherche CNRS, CEA Saclay (LIDYL)	Directeur de thèse
Bruno Jusselme Ingénieur CEA, CEA Saclay (NIMBE)	Co-Directeur de thèse

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse. Bruno Jouselme et Thomas Gustavsson (par ordre alphabétique) m'ont accordé leur confiance, ils ont su me donner un cadre, me communiquer leur passion et me transmettre les connaissances et les compétences qui m'ont permis de terminer cette thèse. Je ne saurais dire mieux que vos précédents étudiants qui déjà vous encensaient mais, succinctement, la bienveillance dont vous faites preuve fait de vous les meilleurs maîtres.

Merci à Bruno de m'avoir écouté longuement mais patiemment sur des petits détails de spectroscopie pas toujours clairs pour moi. Je n'ai que de la reconnaissance pour son téléphone magique, capable de résoudre toute situation en un claquement de combiné.

Merci à Thomas pour ces heures passées à aligner ensembles miroirs et autres optiques. C'était des moments passionnants où j'ai énormément appris, parfois même un petit mot de suédois par-ci par-là.

Je veux également remercier Eric Vauthey et Fabrice Odobel d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Etant donné la période, je n'ose imaginer leurs agendas et je suis d'autant plus honoré qu'ils aient choisi de consacrer du temps à la lecture et à la correction de cette thèse.

Ma gratitude va également à mes examinatrices, Céline Frochot et Isabelle Lampre dont l'emploi du temps ne doit pas être moins chargé. Un merci tout particulier à Céline Frochot pour ses corrections et sa lecture attentive du manuscrit et à Isabelle Lampre pour son rôle de présidente du jury.

Du fait d'une certaine étiquette, seul mon nom figure sous le titre de ce manuscrit. Que cela ne trompe personne, ce travail n'est pas de mon seul chef.

Merci à Hakan Dogan d'avoir été l'étudiant zélé dont j'avais besoin, à Romain Brisse pour avoir été le pionnier sur le sujet et pour ses suggestions de lecture pertinentes, à Vanessa Labet pour ses nombreux calculs de DFT qui n'ont malheureusement pas tous trouvé leur place dans les pages qui suivent, à Stéphane Campidelli pour son aide dans les HPLC et à Lara Martinez-Fernandez pour ses calculs complémentaires. Je tiens également à remercier Gérard Baldacchino, Jean-Philippe Renault, Thomas Gustavsson et Bruno Jouselme pour avoir obtenu les financements nécessaires à la réalisation de mes expériences.

Je suis infiniment reconnaissant envers Elsa Cassette, Dimitra Markovitsi, Adeline Fon, Thomas Gustavsson et Bruno Jousset qui ont participé à la relecture de cette thèse. Leurs retours ont considérablement amélioré l'expérience de lecture. En effet, je crois qu'il apparaît de façon assez claire, au travers de ces remerciements, qu'en l'absence de relecture, les fautes et les syntaxes lourdes s'accumulent. Merci à Elsa pour ses nombreuses critiques constructives sur le plan. Merci à Dimitra pour l'aide apportée sur les méthodes d'écriture scientifiques. Merci Adeline d'avoir corrigé si patiemment.

Durant ces trois dernières années passées au sein du DICO et du LICSEN, j'ai été entouré de personnes extraordinaires. Je veux remercier Akos, Aninda, Aurora, Behnaz, Carolina, Caroline, Christian, Clémence, Dimitra, Elsa, Esma, Eugène, George, Gérard, Justina, Marie, Mathilde, Philippe, Roberto, Sana, Sarah, Sylvie, Thibaut, Thomas, Thu-hoa, Tiia et Vangelis mais aussi Bernard, Bruno, Fanny, Fatima, Florian, Guy, Renaud, Stéphane, Thomas, Tiphaine et Vincent pour m'avoir parfois aidé à me lever les matins gris de Paris pour enfile une blouse blanche ou pour m'enfermer dans la salle noire du laser. A Akos, Roberto et Gérard, j'espère que nous aurons l'occasion de poursuivre nos discussions. J'oublie très probablement de citer de nombreuses personnes, pardonnez-moi s'il vous plait.

Pour finir, je remercie ma famille, récemment élargie, et mes amis pour leur soutien tout au long de cette thèse et particulièrement le jour de la soutenance. Je m'excuse de ne pas détailler ma reconnaissance mais vous savez que je préfère vous remercier à table ou au comptoir qu'ici. Charge à vous de me le rappeler.

Table des matières

AVANT-PROPOS	8
CHAPITRE 1 : PERSPECTIVES ACTUELLES SUR LA CONVERSION D'ENERGIE SOLAIRE	10
1.1 Place de l'énergie renouvelable dans la production de l'énergie	10
1.1.1. Production et consommation d'énergie dans le monde d'aujourd'hui et de demain.....	10
1.1.2. Place des énergies renouvelables	11
1.2. Photovoltaïque	13
1.2.1. Effet photovoltaïque	13
1.2.1.1. Découverte	13
1.2.1.2. Jonction p-n.....	14
1.2.2. Trois générations de cellules solaires	15
1.2.2.1. Le silicium cristallin, première génération	15
1.2.2.2. Vers les films fins, seconde génération	15
1.2.2.3. Des cellules inspirées du vivant, troisième génération	16
1.2.3. Conversion du rayonnement solaire.....	16
1.2.3.1. Rayonnement solaire et limite de Shockley–Queisser	16
1.2.3.2. Caractéristique et rendement de conversion	18
1.3. Rendements et coûts comparés	19
1.4. Considérations environnementales	21
1.4.1. Cycle de vie des cellules solaires.....	21
1.4.2. Impact environnemental	22
1.4.3. Localisation des centrales photovoltaïques et rayonnement solaire dans le monde	23
1.5. Commentaire personnel sur l'émergence de nouvelles technologies dans le photovoltaïque	24
CHAPITRE 2 : ÉTAT DE L'ART DE LA SPECTROSCOPIE DES CELLULES SOLAIRES A COLORANT .	25
2.1. Cellules solaires à colorant	25
2.1.1. Structure	25
2.1.1.1. La cellule à colorant classique : type n.....	25
2.1.1.2. Type p.....	26
2.1.1.3. Cellules tandems	27
2.1.1.4. Rendements comparés	27
2.1.1.5. Comparer les résultats dans la littérature	28
2.1.2. Composants	30
2.1.2.1. Cahiers des charges des composants, aspects thermodynamiques	30
2.1.2.2. Colorant	31
2.1.2.3. Semi-Conducteur	34
2.1.2.4. Electrolyte	35
2.1.2.5. Ajouts et complexité du milieu	35
2.1.3. Cinétiques et performances.....	38
2.1.3.1. Cinétiques des étapes de génération du photo-courant	38
2.1.3.1.1. Excitation et relaxation du colorant (1).....	38
2.1.3.1.2. Injection de charges (2).....	38
2.1.3.1.3. Régénération du colorant (3)	39
2.1.3.1.4. Transport de charge dans le semi-conducteur (4)	40
2.1.3.2. Étapes de recombinaison.....	40
2.1.3.2.1. Désexcitation du colorant	40
2.1.3.2.2. Recombinaison géminée	41
2.1.3.2.3. Recombinaison non géminée.....	41
2.1.3.3 Relation dynamique/performance.....	42

2.2. Spectroscopie ultrarapide des cellules solaires à colorant.....	43
2.2.1. Utilisation d'impulsions lasers	44
2.2.1.1. Expérience pompe sonde.....	44
2.2.1.2. Phénomènes détectés	46
2.2.1.3. Influence du régime impulsionnel d'excitation.....	47
2.2.2. De la spectroscopie résolue en temps à la dynamique	47
2.2.2.1. En solution	48
2.2.2.2. Sur films minces	49
2.2.2.3. Cellules complètes	50
2.3. Dynamiques moléculaires	50
2.3.1. Transfert électronique	50
2.3.1.1. Théorie de Marcus	51
2.3.1.2. Transfert électronique photoinduit	52
2.3.1.3. Modèle de Gerischer.....	52
2.3.2. Solvatation	53
2.3.2.1. Fonction de la réponse spectrale	53
2.3.2.2. Détermination expérimentale de la réponse spectrale	53
2.3.2.3. Molécules sondes et temps de solvatation tabulés.....	53
2.4. Effets de l'environnement sur le processus d'injection dans les colorants D-π-A	54
2.4.1. Relaxation de l'état excité	54
2.4.1.1. Relaxation électronique	54
2.4.1.2. Conversion interne vers l'état fondamental	55
2.4.1.3. Effet sur la fluorescence du processus de relaxation.....	56
2.4.2. Processus d'injection	56
2.4.2.1. Effets de l'environnement sur la constante cinétique d'injection	56
2.4.2.2. Cinétiques d'injection dans la littérature	58
2.4.3. Compétition entre les différents processus.....	61
2.5. Conclusion et but de la thèse	62

CHAPITRE 3 : CONCEPTION D'UNE EXPERIENCE DE FLUORESCENCE RESOLUE EN TEMPS POUR L'ETUDE DES CELLULES COMPLETES.....63

3.1. Retour sur le principe de génération de somme de fréquences.....	63
3.1.1. Description générale d'une expérience de génération de somme de fréquences "en réflexion" ...	64
3.1.2. Forme du signal et porte optique	64
3.1.3. Angle d'accord de phase	65
3.1.4. Spectres de fluorescence résolue en temps	66
3.1.5. Choix du cristal et polarisation de la détection	67
3.2. Description du montage expérimental	69
3.2.1. Schéma du montage	69
3.2.2. Spécificités	70
3.2.2.1. Porte-échantillon	70
3.2.2.2. Correction de la dispersion spectrale	71
3.2.2.3. Sensibilité spectrale	73
3.2.2.4. Domaine spectral	74
3.2.2.5. Résolution temporelle	75
3.3. Utilisation du dispositif	75
3.3.1. Préparation d'une expérience type	75
3.3.2. Interfaçage.....	76
3.4. Conclusion et perspectives.....	77

CHAPITRE 4 : ÉTUDES PHOTO-PHYSIQUES DE COLORANTS "PUSH-PULL" EN SOLUTION..... 78

4.1. Spectroscopie stationnaire de colorants "push-pull"	78
4.1.1. Molécules étudiées	79
4.1.1.1. Utilisation de chromophores protégés	81
4.1.1.2. Structure des molécules étudiées	81
4.1.2. Choix des solvants	82
4.1.3. Spectroscopie stationnaire en solution	82
4.1.3.1. Spectroscopie d'absorption	82
4.1.3.1.1. Rôle du groupement accepteur	83
4.1.3.1.2. Effet du solvant sur les spectres d'absorption	84
4.1.3.2. Spectroscopie de fluorescence	88
4.1.3.4. Rendements quantiques de fluorescence.....	88
4.1.3.5. Etudes solvatochromiques.....	89
4.1.3.5.1. Paramétrage des solvants	89
4.1.3.5.2. Etude solvatochromique utilisant le modèle de Lippert-Mataga.....	91
4.1.3.5.3. Réflexions sur Lippert-Mataga dans le cas des push-pull	92
4.1.3.4.3. Etude solvatochromique utilisant l'échelle de Kamlet et Taft	94
4.1.4. Bilan des études en spectroscopie stationnaire	96
4.2. Fluorescence résolue en temps	96
4.2.1. Déclins de fluorescence	96
4.2.1.1. TPA-2T-NIp	97
4.2.1.2. P1	98
4.2.1.3. RK1	101
4.2.1.4. Anisotropies de fluorescence.....	103
4.2.1.5. Du problème de l'étude des déclins à longueur d'onde donnée	103
4.2.2. Spectres de fluorescence résolue en temps	104
4.2.3. Déplacement spectraux et évolution temporelle de l'intensité intégrée.....	108
4.2.4. Comparaisons avec la dynamique de solvation.....	114
4.2.4.1. Approche et méthode	114
4.2.4.2. Rôle de la topologie de la surface d'énergie libre dans la dynamique de relaxation	115
4.2.4.3. Résultats pour les trois colorants.....	116
4.2.4.4. Comparaison des trois colorants	119
4.3. Nature de l'état excité.....	120
4.3.1. Nature et propriétés de l'état excité relaxé.....	120
4.3.1.1. Structure relaxée de TPA-2T-NIp par TD-DFT	120
4.3.1.2. Émissivité de l'état excité relaxé.....	121
4.3.1.3. Vérification de la loi de l'écart en énergie	123
4.3.2. Dynamiques de relaxation	125
4.3.2.1. Dynamique de relaxation de TPA-2T-NIp.....	125
4.3.2.2. Dynamique de relaxation de P1	126
4.3.2.3. Dynamique de relaxation de RK1.....	128
4.3.3. Considérations sur la surface d'énergie libre de l'état excité.....	131
4.4. Conclusion	131

CHAPITRE 5 : ÉTUDE DES FILMS SENSIBILISÉS..... 133

5.1. Films sensibilisés	133
5.1.1. Préparation des échantillons	133
5.1.1.1. Films mésoporeux	133
5.1.1.1.1. TiO ₂	133
5.1.1.1.2. NiO	133
5.1.1.1.3. Al ₂ O ₃	134

5.1.1.2. Sensibilisation	135
5.1.1.3. Cellules complètes	135
5.1.2. Spectroscopie stationnaire	136
5.1.2.1. Absorption	136
5.1.2.2. Fluorescence stationnaire	138
5.2. Étude par spectroscopie résolue en temps	140
5.2.1. Déclins de fluorescence	140
5.2.1.1. P1	140
5.2.1.2. RK1	141
5.2.2. Spectres de fluorescence résolue en temps	142
5.2.2.1. Méthodologie de l'analyse	143
5.2.2.2. Spectres de fluorescence de films sensibilisés par le colorant P1	143
5.2.2.3. Spectres de fluorescence d'échantillons sensibilisés par le colorant RK1	146
5.2.2.3.1. Sur film seul	146
5.2.2.3.2. En cellule scellée	149
5.3.1. Calcul de la constante de vitesse et du rendement quantique de l'injection	150
5.3.2. Rendements quantiques d'injection de P1 et de RK1	152
5.3.3. Nature de la relaxation spectrale	153
5.3.3.1. Relaxation spectrale inhomogène	153
5.3.3.2. Changement de structure électronique	155
5.4. Bilan des dynamiques des chromophores adsorbés	157
5.5. Influence spécifique de certains paramètres	158
5.5.1. Influence d'un co-sensibilisateur sur les dynamiques ultrarapides	158
5.5.2. Influence de l'électrolyte	160
5.5.3. Aspects et choix expérimentaux	161
5.5.3.1. Comparaison de la géométrie de transmission et de réflexion	161
5.5.3.2. Influence de la puissance d'excitation	163
5.6. Conclusion	165
CONCLUSION GENERALE	166
ANNEXES	169
Annexe 1 : Partie expérimentale	169
A1.1. Produits chimiques	169
A1.1.1. Études photo-physiques	169
A1.1.2. Films d'oxydes sensibilisés	169
A1.2. Spectroscopie stationnaire	170
A1.2.1. Spectroscopie stationnaire d'absorption	170
A1.2.3. Spectroscopie de fluorescence stationnaire	170
A1.2.4. Déplacement de Stokes	171
A1.3. Spectroscopie de fluorescence résolue en temps	171
A1.3.1. TCSPC	172
A1.3.2. FU, dispositif en transmission	173
Annexe 2. Traitement des données	175
A2.1. Ajustement des spectres	175
A2.1.1. Fonction log-normale simplifiée	175
A2.1.2. Traitement des TRFS	176
A2.2. Rendements quantiques de fluorescence	176
A2.3. Déclins de fluorescence	177
A2.3.1. Acquisition des déclins de fluorescence	177
A2.3.2. Ajustement des déclins de fluorescence	178
A2.3.2.1. Par une fonction multi-exponentielle	178

A2.3.2.2. Fonction exponentielle étirée	178
A2.4. Évolution temporelle de l'intensité totale de fluorescence et de la position moyenne de la bande	179
A2.4.1. En solution	179
A2.4.2. Sur films	179
Annexe 3. Pureté des colorants	181
A3.1. TPA-2T-Nlp	181
A3.2. P1 et RK1	185
A3.2.1. Spectres d'excitation de fluorescence	185
3.1.3.3.2. HPLC complémentaires	186
Liste des abréviations	188
Quelques structures moléculaires.....	190
Bibliographie	191
Partie Légale	204

Avant-propos

Depuis la publication en 1991 par Brian O'Regan et Michael Grätzel de leur article intitulé "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films" dans *Nature*,¹ le domaine des cellules solaires à colorant (en anglais Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs), aussi appelées "cellules de Grätzel", a connu des améliorations notables. L'efficacité de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique de ces cellules, aussi appelé rendement photovoltaïque, a ainsi dépassé les 14 % en laboratoire.² Cette évolution a été conjointe au développement des processus de fabrication et à l'utilisation de nouveaux colorants.

Les premiers colorants, comme le "black dye"³ basés sur le ruthénium, ont laissé leur place à des colorants basés sur des éléments plus abondants comme les porphyrines de zinc⁴ ou même à des colorants entièrement organiques.²

Avec ces colorants économiques, les cellules à colorant pourraient représenter, et ce dès aujourd'hui, une solution parfaitement viable de production d'énergie. Toutefois, cette technologie n'est pas en concurrence avec les cellules à silicium qui ont de meilleurs rendements et captent logiquement la majorité des investissements. *A contrario*, elles disposent de deux autres propriétés intéressantes : d'une part leur finesse (jusqu'à quelques dizaines de micromètres seulement) permet la construction de systèmes souples, d'autre part leur fonctionnement assure un meilleur rendement à faible luminosité suggérant des applications particulières.

Du point de vue de la recherche fondamentale, ces cellules sont des sujets d'étude captivants mêlant plusieurs domaines de la chimie et de la chimie physique. Elles ont cristallisé les efforts croissants d'une large communauté scientifique depuis leur introduction il y a plus de 25 ans sans que leur fonctionnement ne soit encore complètement compris aujourd'hui. En effet, la production d'un photo-courant par ces cellules consiste en une suite de mécanismes imbriqués dont certains ne sont pas encore maîtrisés.

Cette thèse est dédiée à l'étude des premières étapes du cycle de conversion de l'énergie solaire en électricité : depuis l'absorption d'un photon jusque l'injection d'un porteur de charge depuis l'état excité du colorant. Or les mécanismes de ce processus ne

sont pas encore bien connus pour les colorants organiques basées sur une structure donneur-accepteur. La dynamique de l'injection est particulièrement affectée par la structure du colorant et par son environnement qui est très complexe dans une cellule. De plus, de nombreux processus (solvatation, relaxations vibrationnelle et conformationnelle...) se déroulent dans le même domaine temporel. Dès lors, des études photo-physiques sont nécessaires afin de comprendre et d'améliorer l'injection mais celles-ci sont conceptuellement difficiles.

Dans ce contexte, cette thèse propose d'utiliser la fluorescence résolue en temps afin d'observer l'état excité et ainsi l'injection de porteurs de charge de façon indirecte. Dans ce but, un nouveau dispositif avec une résolution sub-picoseconde, adaptée aux mesures sur cellules à colorant, a été construit et utilisé pour obtenir les spectres résolus en temps de cellules complètes.

La thèse s'articule autour de cet avant-propos, de cinq chapitres et d'une conclusion générale. Trois annexes viennent compléter le manuscrit.

Le premier chapitre cherche à contextualiser la recherche dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire. Il part de la nécessité de la production d'électricité par conversion de l'énergie solaire et dresse un tableau des différentes technologies actuelles en termes de rendement, de coût et de coût environnemental. La place des cellules à colorant dans ce contexte est questionnée.

Le deuxième chapitre s'efforce de rappeler un certain nombre de bases scientifiques au lecteur mais aussi de lui indiquer les résultats les plus importants issus de la littérature.

Le troisième chapitre est une description de la technique de génération de somme de fréquences et du dispositif expérimental basé sur cette technique qui a été conçu, réalisé et utilisé pendant cette thèse.

Le quatrième chapitre présente les principaux résultats obtenus dans l'étude de colorants organiques en solution. Il discute notamment de la possibilité d'un changement de nature électronique chez certaines de ces molécules.

Enfin, le cinquième chapitre est constitué des résultats expérimentaux constituant l'étude photo-physique sur cellules solaires ou modèles de cellules solaires (films mésoporeux).

Chapitre 1 : Perspectives actuelles sur la conversion d'énergie solaire

1.1 Place de l'énergie renouvelable dans la production de l'énergie

1.1.1. Production et consommation d'énergie dans le monde d'aujourd'hui et de demain

Les énergies renouvelables sont appelées à prendre un poids grandissant dans la production d'énergie à l'échelle mondiale. Présentées comme une alternative à la production d'énergie par combustion des ressources fossiles afin de lutter contre le réchauffement climatique et la pollution, elles sont aussi un moyen d'augmenter la production énergétique mondiale. En effet, la croissance démographique et l'accès à l'énergie d'une part toujours plus importante de la population mondiale sont un défi scientifique et industriel dont la réponse est une véritable transition énergétique.

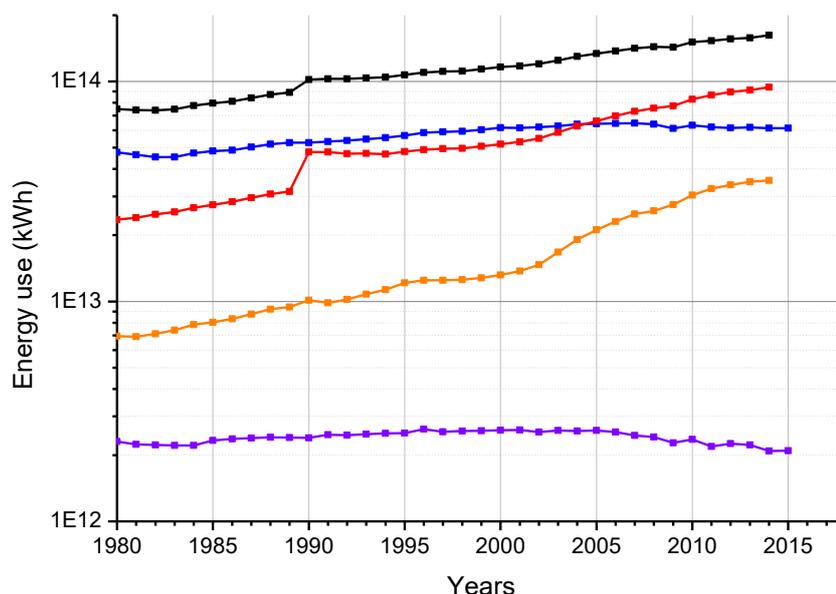


Figure 1.1. Evolution de la consommation d'énergie (en kWh) dans le monde (noir), les pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE, bleu), les pays non-développés ou en cours de développement (rouge), la Chine (orange) et le Royaume-Uni (violet) depuis 1980. Source IEA.⁵

Deux cas de développement distincts se dégagent comme illustré par la **Figure 1.1**. D'une part, les pays les plus développés qui ont les consommations énergétiques stables ou en déclin et qui cherchent à remplacer une partie de leurs sources dites "carbonées" (charbons, gaz naturel, produits pétroliers) par des énergies renouvelables. D'autre part, des pays en développement dont les besoins énergétiques ne cessent d'augmenter.

Ainsi, le dernier rapport "International Energy Outlook" de 2017⁶ délivré par l'Agence d'Information sur l'Énergie des Etats-Unis d'Amérique (EIA) table sur une augmentation de 28 % de la consommation d'énergie annuelle mondiale à 215 000 TWh à l'horizon 2040. Les pays en développement seront majoritairement responsables de cette augmentation du fait d'une forte croissance économique et démographique engendrant une forte augmentation de la demande d'accès au réseau énergétique.

De nombreuses questions accompagnent également cette croissance économique et démographique mondiale étant donné les ressources nécessaires (énergie, eau, ressources minières, sols) à cette transition. Les développements scientifiques du XX^e siècle permettent d'imaginer une solution basée sur le développement durable des économies mondiales. La production se baserait alors sur l'exploitation de ressources inépuisables à l'échelle humaine comme le cycle de l'eau pour l'hydroélectrique ou le rayonnement solaire pour le photovoltaïque par exemple. La faisabilité économique, environnementale et scientifique sera discutée dans ce chapitre après une courte description de leur implémentation en 2018.

1.1.2. Place des énergies renouvelables

La production d'énergie renouvelable est en constante augmentation avec près de 9,7 % d'augmentation annuelle moyenne entre 1990 et 2015 (45,5 % pour le photovoltaïque et 24 % pour l'éolien sur la même période) comme montré en **Figure 1.2**. En excluant l'hydroélectrique, la part des énergies renouvelables est de 1,5 % dans la production globale d'énergie et de 6,7 % dans la production mondiale d'électricité.⁷ Ainsi, il apparaît que les deux tiers de l'augmentation de la capacité de production d'électricité dans le monde durant l'année 2016 sont dus à l'installation de centrales éoliennes ou solaires.⁸

Un certain recul est nécessaire sur les différents chiffres trouvés dans la littérature. Ainsi, on sépare la production annuelle d'énergie (155 400 TWh en 2014) de la consommation annuelle d'énergie (109 600 TWh la même année) ou encore de la

production annuelle d'électricité (23 800 TWh). La capacité de production (donnée en Watts) est, elle aussi, souvent utilisée alors qu'elle correspond au fonctionnement optimal de la centrale électrique. La capacité de production est pourtant extrêmement dépendante des conditions dans le cas d'une usine basée sur le solaire. Par ailleurs, certaines sources vont classer l'énergie nucléaire ou la combustion de biocarburants, en incluant le bois, aux côtés des énergies dans la production d'énergie renouvelable.

La part croissante des énergies renouvelables est expliquée par leur très faible impact carbone et leur faible pollution des milieux adjacents. Ainsi, la Chine est devenue l'acteur principal dans la production d'énergie renouvelable après avoir augmenté considérablement ses productions hydroélectrique et photovoltaïque dans le but de réduire la pollution de l'air au sein de ses zones urbaines. Il existe également une volonté internationale de développement des énergies renouvelables afin de limiter le réchauffement climatique global. Ainsi certains pays développés ont amorcé une véritable transition énergétique comme le Danemark où l'éolien représente 49 % de la production d'électricité en 2015 alors qu'il ne représentait qu'environ 2 % dans en 1990.⁹

Une partie des négociations ayant eu lieu lors de la COP 21 (Conférence de Paris sur les changements climatiques) en 2015 s'est centrée sur le rôle et les contraintes sur la croissance économique qu'entraînerait le développement des énergies renouvelables dans les pays les plus pauvres. En effet, les sources d'énergies dites carbonées sont souvent moins chers et plus facilement exploitables technologiquement. L'article 13 de l'Accord de Paris,¹⁰ signé lors de la COP 21, accorde notamment une certaine "flexibilité" dans la mise en œuvre de l'ensemble des mesures destinées à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Cet article impose également aux pays développés d'apporter un soutien technologique et financier aux pays en développement de sorte qu'ils participent à la transition énergétique.

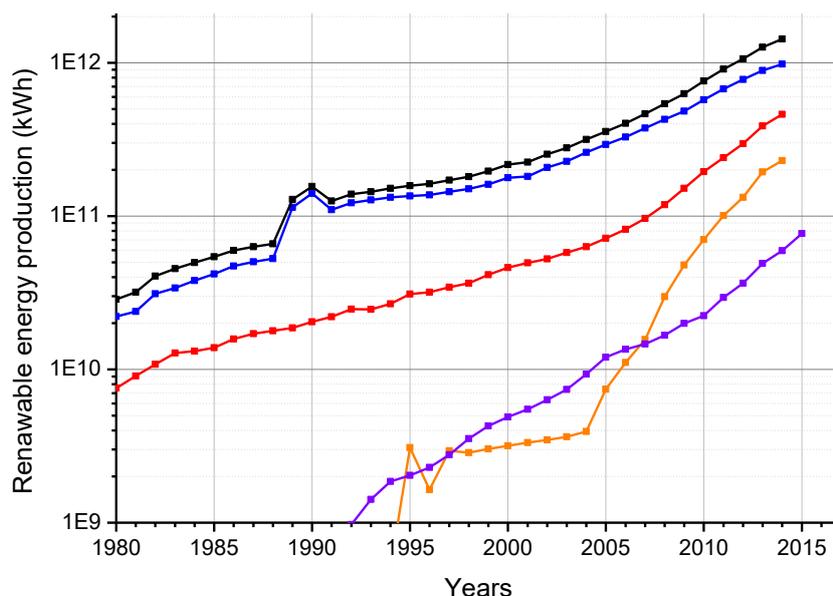


Figure 1.2. Évolution de la production d'énergie dite renouvelable (en kWh), en excluant l'énergie hydroélectrique, dans le monde (noir), les pays de l'OCDE (bleu), les pays non-développés ou en cours de développement (rouge), la Chine (orange) et le Royaume-Uni (violet) depuis 1980. La liste des pays non développés ou en cours de développement est précisé en annexe.

1.2. Photovoltaïque

Le photovoltaïque, basé sur l'effet du même nom, consiste en la conversion du rayonnement solaire en énergie électrique à l'aide de semi-conducteurs. A l'échelle industrielle, il concurrence le solaire dit thermique qui est basée sur une technologie de turbine. Ces dernières années, le coût de production du kWh par le photovoltaïque ($\sim 0,1 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}$) a atteint un prix comparable à celui du kWh produit par la combustion de sources carbonées rendant ainsi possible économiquement, une transition énergétique à l'échelle planétaire.¹¹

1.2.1. Effet photovoltaïque

1.2.1.1. Découverte

La découverte de l'effet photovoltaïque (1839) est attribuée à Edmond Becquerel. Ce dernier a observé la génération d'un courant électrique lors de l'immersion de deux électrodes de platine recouvertes de chlorure ou de bromure d'argent dans une solution aqueuse acide sous rayonnement solaire.¹² Plusieurs cellules solaires sont créées au cours de ce siècle mais aucune ne montre une efficacité de conversion ou un coût suffisamment faible pour envisager toute application de ces cellules hors du laboratoire. La première

cellule basée sur l'adjonction de silicium dopé n et dopé p ne voit le jour qu'en 1954 au sein du laboratoire Bell¹³ et montre un rendement significatif (6 %).

1.2.1.2. Jonction p-n

Si un photon provenant du rayonnement solaire (0,5 à 4,43 eV) a une énergie supérieure à la largeur de bande interdite (ou "gap" en anglais, E_g) d'un semi-conducteur qui est de l'ordre de quelques eV, son absorption peut entraîner la promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction générant ainsi une paire électron-trou dans le matériau. Sous l'influence d'un champ électrique, cette paire électron-trou (exciton) peut être dissociée de façon à générer des porteurs de charge libres, qui pourront alors être collectés afin de produire un courant électrique.

Dans les cellules solaires classiques, la différence de potentiel est générée par la jonction d'un semi-conducteur de type p, possédant des lacunes électroniques (trous), et d'un semi-conducteur de type n qui possède un excès d'électrons. A l'interface entre ces deux semi-conducteurs, appelée jonction p-n, les trous et électrons se seront combinés entraînant une polarisation de la jonction due aux atomes dopants qui sont fixes. Ainsi, les paires électrons-trous générées à la jonction subissent l'effet d'un champ électrique local menant à leur dissociation et une simple fermeture du circuit permet de générer le courant électrique. Ce fonctionnement est décrit en **Figure 1.3**. Dans le cas des cellules à silicium, les semi-conducteurs de type p et n sont obtenus par dopage du silicium.

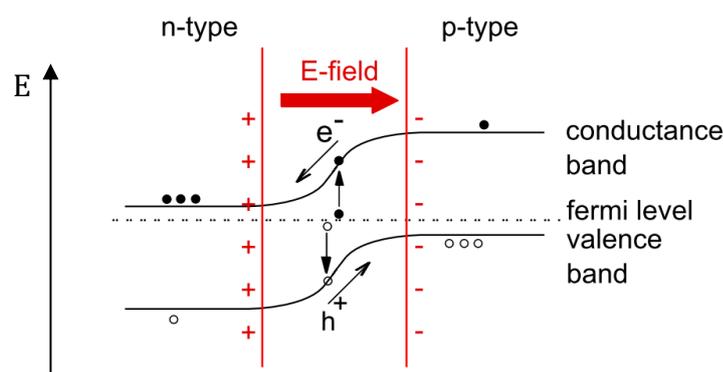


Figure 1.3. Jonction p-n typique. Un champ électrique local est généré par l'inhomogénéité de charges dues aux atomes dopants après recombinaison des porteurs de charge à la jonction. Les paires électrons-trous photo-crées pourront ainsi être dissociées.

De nombreuses technologies de cellules solaires utilisent des variantes de la jonction p-n des cellules à silicium. Ainsi les cellules à polymères organiques (ou cellules

organiques) utilisent des semi-conducteurs polymériques. Dans les cellules à pérovskites, la dissociation de la paire électron-trou ne nécessite pas de jonction et les charges sont simplement extraites par des semi-conducteurs.^{14,15} D'autres cellules ne reposent aucunement sur l'effet photovoltaïque comme les cellules basées sur l'effet Peltier-Seebeck ou les cellules à colorant.

1.2.2. Trois générations de cellules solaires

Depuis les premières tentatives de commercialisation de cellules solaires, trois générations de systèmes se sont succédées. Le but de ce développement a toujours été de maximiser le rendement de conversion en diminuant les coûts de production avec pour objectif d'arriver à un prix de revient du kilowatt inférieur à celui de la production à l'aide de ressources fossiles.

1.2.2.1. Le silicium cristallin, première génération

La première génération de systèmes photovoltaïques correspond au silicium cristallin (mono- ou polycristallin, c-Si ou p-Si) et, dans une moindre mesure, aux cellules au gallium. 93 % des modules photovoltaïques installés dans le monde utilisent ces systèmes.¹⁶ Ces cellules utilisent du silicium pur (impuretés inférieures à 100 ppm) d'une épaisseur d'environ 180 μm , ce qui représente 20 à 25 % du coût des modules étant donné l'énergie nécessaire à la purification du silicium.

1.2.2.2. Vers les films fins, seconde génération

Le but de la seconde génération de cellules solaires est de réduire l'épaisseur des cellules en utilisant d'autres matériaux absorbants comme le silicium amorphe (a-Si), CdTe, GaAs ou le CIGS^a. L'épaisseur finale du film est de quelques μm . Le rendement de conversion de ces cellules est moins élevé que pour les cellules de première génération mais le coût de fabrication est moindre. Ce faible rendement est dû à une absorption moins élevée du film fin. Toutefois, dans les conditions hors laboratoire, où l'éclairement est plus faible, il semble que les modules CdTe surpassent les modules c-Si dans certaines conditions.¹⁷

Pourtant, la part de la seconde génération dans les modules installés décroît depuis plus de 10 ans dû à la baisse des coûts de production des cellules de première génération.¹⁸

^a CIGS : ou CIS correspondant au sélénium de cuivre, d'indium et de gallium(Cu(In,Ga)Se₂).

1.2.2.3. Des cellules inspirées du vivant, troisième génération

La troisième génération de cellules solaires a pour but de conserver des films fins, d'augmenter les rendements des cellules de seconde génération, d'utiliser des éléments chimiques abondants à la surface terrestre et enfin de diminuer ainsi le coût de fabrication des modules photovoltaïques. De nombreuses technologies très différentes utilisant une jonction p-n ou non, des composants organiques ou non sont classées dans ce groupe. Sans être exhaustif, nous pouvons citer les cellules à colorant, les cellules pérovskites, les cellules organiques ou encore les cellules à boîtes quantiques.

Certaines technologies sont issues du biomimétisme. Ainsi, les cellules à colorant s'inspirent du processus de photosynthèse des plantes qui possède un rendement de conversion de lumière en énergie chimique de l'ordre de 1-3 %.¹⁹ La photosynthèse se fait à l'aide de réactions d'oxydo-réduction déclenchées par l'absorption de plusieurs photons. Ainsi, les cellules à colorant utilisent des chromophores capables d'injecter des charges dans des semi-conducteurs après excitation.

Un intérêt particulier de certaines technologies de troisième génération est l'utilisation de matériaux non cristallins et fins. Ainsi, des modules roulables, flexibles ou pliants ont pu être mis au point suggérant le développement de modules portables ou directement inclus dans des appareils.^{20,21}

1.2.3. Conversion du rayonnement solaire

1.2.3.1. Rayonnement solaire et limite de Shockley–Queisser

Le spectre du rayonnement solaire, illustré en **Figure 1.4**, est une donnée importante dans la conception des systèmes de conversion d'énergie. Il varie en fonction de l'absorption de l'atmosphère et donc de la latitude. Dès lors, le spectre solaire après absorption par une quantité d'air équivalent à 1,5 atmosphère à la latitude médiane des Etats-Unis d'Amérique et pour une surface faisant face au soleil a été fixée comme référence.²² Il correspond à une puissance rayonnée de 1000 W.m⁻².

Les cellules solaires basées sur l'effet photovoltaïque rencontrent une limite théorique appelée limite de Shockley-Queisser.²³ Celle-ci résulte principalement d'un compromis entre la part du rayonnement solaire qui ne sera pas absorbé par le semi-conducteur et l'énergie qui sera perdue en thermalisation de la paire électron-trou.

En effet, pour un semi-conducteur de gap E_g donné, seuls les photons dont la fréquence ν est telle que $h\nu \geq E_g$ pourront générer une paire électron-trou. Toutefois, l'énergie

supplémentaire sera perdue par relaxation thermique de l'exciton au niveau du gap. D'autres effets participent dans une échelle moindre à cette limite comme la recombinaison des porteurs de charge et le rayonnement thermique.

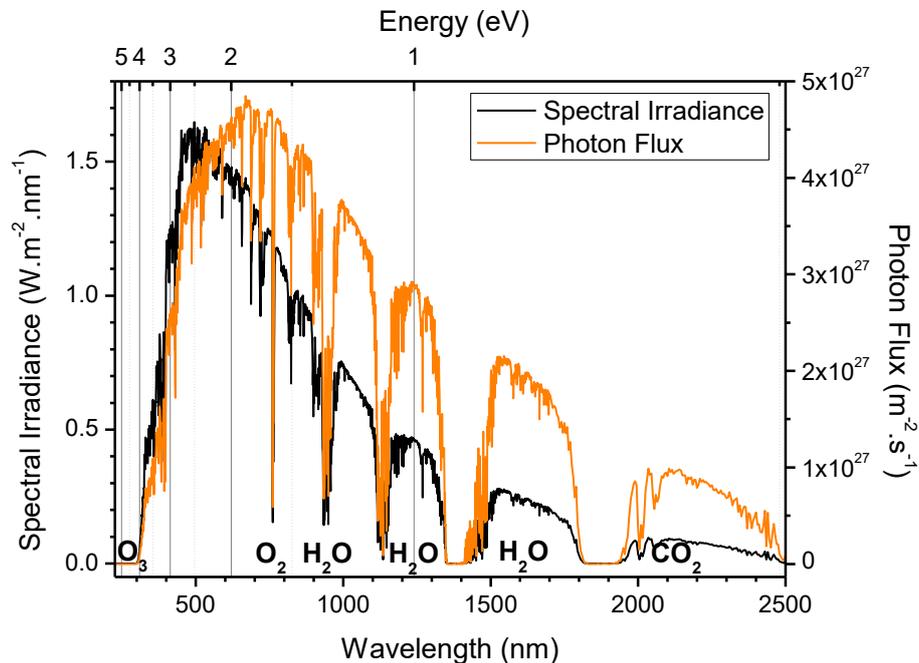


Figure 1.4. Irradiance spectrale (noir) et flux de photon correspondant (orange) correspondant au spectre solaire AM 1.5 (ASTMG 173) défini par le National Renewable Energy Laboratory comme référence pour les performances des cellules solaires. Les espèces causant les principales bandes et raies d'extinction sont indiquées à côté des extinctions correspondantes.

La limite a été calculée à 30 %²³ en 1961 pour les cellules à silicium monojonction ($E_g = 1,1$ eV) sous un rayonnement solaire AM 1.5. Des corrections sur la nature du processus de recombinaison ont finalement ramené cette limite à 29,4 %, ²⁴ chiffre qui est quasiment atteint par les cellules au silicium en laboratoire (26,3 % en 2017).²⁵ La correction de ces calculs au cours des années a également permis de prédire le gap optimal ($E_g = 1,34$ eV) permettant d'atteindre 33,7 % pour une cellule monojonction basée sur un matériau semi-conducteur unique.²⁶ La réalisation de cellules multi-jonctions (cellules tandems) permet d'augmenter cette limite théorique jusque 68 % au détriment d'un coût de production plus élevé.²⁷ Différents semi-conducteurs sont alors utilisés pour absorber une plus grande partie du spectre solaire et diminuer les pertes par thermalisation.

L'utilisation de cette référence de rayonnement solaire correspond à une journée optimale pour la production d'énergie par le photovoltaïque. L'utilité réelle d'une cellule

dépend souvent d'autres facteurs. C'est notamment le cas des cellules à colorant qui continuent à fonctionner efficacement avec des éclaircissements moindres et/ou à d'autres températures.²⁸ Par ailleurs, la limite de Shockley-Queisser n'est pas valable pour les technologies n'utilisant pas de jonctions p-n comme les cellules à colorant. Dans ces cellules, une limite similaire vient principalement des surtensions nécessaires au bon fonctionnement des réactions rédox²⁹ (voir Chapitre 2) et est estimée à environ 20 % du fait de ces pertes.³⁰

1.2.3.2. Caractéristique et rendement de conversion

Les différentes technologies de cellules solaires peuvent être comparées par leur efficacité de conversion du rayonnement solaire en énergie électrique. Ce rendement est calculé à partir de la caractéristique (courbe intensité-potentiel) des cellules solaires qui sont des dipôles électriques. Un exemple d'une telle caractéristique est donné en **Figure 1.5**.

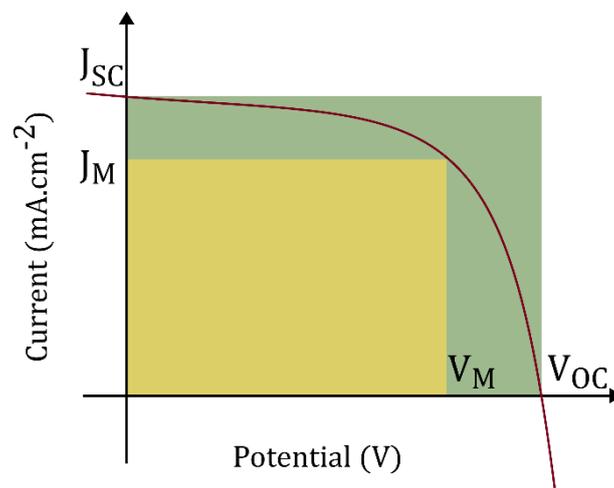


Figure 1.5. Caractéristique électrique type d'une cellule solaire sous éclaircissement (courbe intensité-potentiel). Le facteur de forme se comprend comme le rapport des aires des rectangles jaune et vert.

Les cellules solaires ne sont pas capables de fournir un courant indépendamment de la tension débitée. Ainsi, il est possible de définir un couple (J_M, V_M) tel que la puissance générée par la pile soit maximale. On définit alors le facteur de forme (FF) par $FF = \frac{J_M V_M}{J_{SC} V_{OC}}$ où la tension en circuit ouvert est notée V_{OC} et le courant à tension nulle J_{SC} . Ce facteur de forme varie selon les technologies. À titre d'exemple, des valeurs usuelles sont de l'ordre de 0,8 dans les cellules au silicium²⁵ et de 0,7 (type n)³¹ ou 0,4 (type p)³² pour les cellules à colorants organiques.

Le rendement η de conversion d'une cellule solaire est alors obtenu de la caractéristique de la cellule sous un rayonnement AM 1.5 via l'équation $\eta = \frac{FF J_{SC} V_{OC}}{P_{AM\ 1.5}}$ où $P_{AM\ 1.5}$ est la puissance surfacique correspondant au rayonnement (1000 W.m⁻²).

1.3. Rendements et coûts comparés

L'augmentation des rendements de photo-conversion des cellules solaires a préoccupé la communauté scientifique depuis les premières commercialisations. En effet, il s'agit du principal paramètre pouvant être amélioré par la recherche fondamentale mais aussi d'un moyen direct de diminuer le coût de l'énergie photovoltaïque. Les cellules de première génération ont un rendement de conversion optimisé et une chaîne industrielle déjà en place, ce qui diminue les coûts de production. Le prix du kilowattheure produit par ces modules a aujourd'hui diminué amenant à des prix compris entre 0,10 \$/kWh à 0,064 \$/kWh en Europe selon la localisation des modules.³³ Certaines estimations pour 2030 abaissent ce chiffre à 0,034 \$/kWh.³⁴ Il est ainsi en passe de battre le prix des énergies carbonées (de 0,02 à 0,10 \$/kWh). Toutefois, le prix de l'énergie photovoltaïque dépend fortement du prix du silicium polycristallin qui est maintenant très abordable mais qui a connu un pic jusque 475 \$/kg en 2008 comme illustré par la **Figure 1.6**.

Pendant l'augmentation des prix du silicium entre 2004 et 2008, le silicium amorphe de la seconde génération a été plus rentable. En effet, cette technologie nécessite de plus faibles quantités de silicium. Cependant, ces cellules atteignent des rendements de l'ordre de 12 % et ne permettent donc plus de rivaliser aujourd'hui avec la première génération puisque les cours du silicium sont désormais descendus de façon stable sous les 20 \$/kg. Les films CdTe et CIGS ont un rendement plus élevé autour de 20 % mais sont basés sur des éléments rares. Ainsi, dans le cadre d'une augmentation massive et mondiale du déploiement de cellules de secondes générations, les prix sont destinés à augmenter drastiquement.



Figure 1.6. Evolution du prix du silicium polycristallin utilisé pour les modules photovoltaïques de première génération. Adapté de Washington Post 23 Juillet 2013 et de la page anglaise de Wikipedia « Polycrystalline silicon ».

Les cellules de troisième génération semblent alors être les seules en mesure de concurrencer les cellules de première génération. Elles souffrent néanmoins de problèmes propres à leur jeunesse, principalement leur faible stabilité dans le temps. Etendard de ces difficultés, les cellules pérovskites introduites en 2009 suscitent un fort intérêt de par la vitesse d'amélioration du rendement de conversion (de 3,8³⁵ à plus de 20 %^{36,37} en moins de 10 ans). Dans un travail récent,³⁸ l'équipe du Pr Nazeeruddin (EPFL, Suisse) a montré la fabrication d'un module fin (surface de 100 cm²) basé sur des cellules à pérovskites, préparées à l'air libre, présentant un rendement de conversion de 10,1 % stable sur plus de 10 000 h d'éclairage continu et même jusqu'à des températures de 90°C. Parallèlement, une stabilité supérieure à 90 % sur 1000 h avec un rendement initial de 21,2 % a été obtenu.³⁹ De leur côté, les cellules à colorant organiques obtiennent des rendements supérieurs à 12 %² avec des stabilités comparables.³¹ Elles ont l'avantage de ne pas se baser sur des structures contenant du plomb comme les pérovskites évoquées ici bien que l'électrolyte liquide qu'elles contiennent doit être remplacée pour une commercialisation viable. Le prix de production de l'énergie par des modules photovoltaïques basés sur des cellules de troisième génération est encore variable. En effet, en l'absence d'une filière industrielle développée permettant des économies d'échelle et le recul nécessaire sur la stabilité, le rendement et les propriétés en conditions réelles, toute hypothèse sur le prix final de l'énergie est discutable. Il semble toutefois que les cellules de troisième génération sont ou seront plus fines et moins coûteuses en éléments que les cellules de première génération tout en possédant des rendements de conversion et des stabilités similaires.²⁸

1.4. Considérations environnementales

L'une des principales motivations de l'utilisation du photovoltaïque reste la diminution de l'émission de gaz à effet de serre *via* la réduction de la production d'énergie *via* la combustion de ressources carbonées. Cependant, les différentes technologies photovoltaïques ont également un coût énergétique et écologique.

1.4.1. Cycle de vie des cellules solaires

De nombreuses analyses de cycles de vie ont été menées sur les modules photovoltaïques, y compris sur les cellules de troisième génération. Ces analyses couvrent la production des modules (extraction des matériaux, transformations, transport, installation), leur régime opérationnel et leur fin de vie (démontage, recyclage et production de déchets).

L'abandon, même progressif, d'une filière de production d'énergie pour une autre est une démarche coûteuse en énergie et en ressources. Ainsi, il est important de quantifier le gain d'énergie ou l'économie de ressources carbonées par l'utilisation de module photovoltaïque. Un module basé sur le silicium poly-cristallin prenait, en 2016, en moyenne 2,4 années à produire la quantité d'énergie que sa production, son opération durant sa durée de vie et son recyclage ont nécessitée. Etant données les durées de vie des modules, un panneau solaire basé sur le poly-silicium cristallin produit 11,4 fois cette énergie durant son fonctionnement.⁴⁰ Ce chiffre est appelé Taux de Retour Énergétique (TRE). Ces taux sont en constante évolution car la filière photovoltaïque est encore en développement. Ainsi, depuis 1990, ce même TRE augmente de 12 % à chaque fois que la capacité de production du photovoltaïque double.⁴¹

Pour ce qui est de la troisième génération, encore une fois, le manque de filière industrielle ne permet de donner qu'une approximation des véritables coûts. Dans le cas des DSSCs, il a été estimé en 2014 qu'un film était capable de produire l'énergie nécessaire à sa production et à son recyclage en 8 à 14 mois.⁴² À la fin 2017, les cellules tandems pérovskites/silicium présentaient des durées similaires estimées entre 7 et 12 mois⁴³ tout en nourrissant des espoirs d'améliorations. En particulier, leur TRE pourrait dépasser celui des cellules de première génération.

1.4.2. Impact environnemental

En plus des contraintes sur le rendement énergétique des cellules solaires, celles-ci doivent aussi avoir un impact environnemental faible.

En premier lieu, la quantité de gaz à effet de serre émise par les modules c-Si est d'environ 50 g de CO₂ e/kWh (quantité de gaz à effet de serre équivalent CO₂ pour un kWh). Ce chiffre est légèrement supérieur aux chiffres obtenus pour la production d'énergie nucléaire mais est presque 20 fois plus faible que pour le charbon.⁴⁴ Il correspond à une installation des modules dans le sud de l'Europe et est très dépendant de l'ensoleillement comme discuté plus bas. 60 à 70 % des équivalents en gaz à effet de serre sont émis pendant la construction, 21 à 26 % pour la maintenance et entre 5 et 20 % pour le recyclage suivant la technologie de cellule utilisée. La quantité de gaz à effet de serre a été réduite de près de 24 % à chaque fois que la capacité de production photovoltaïque a doublé ce qui laisse supposer d'autres baisses après optimisation de la chaîne industrielle.⁴¹ Les panneaux au silicium cristallin sont recyclables ce qui permet de récupérer le silicium purifié qui doit juste être refondu.⁴⁵ Les autres métaux utilisés (zinc, argent, cuivre et plomb) sont eux aussi recyclables. L'étude précédemment citée⁴² pour son analyse du cycle de vie des cellules à colorant conclut également sur le manque de filière pour le recyclage des colorants organiques. Quant aux cellules pérovskites, l'utilisation de métaux lourds et toxiques pourrait être un frein à leur commercialisation. Toutefois, cela n'a pas eu d'influence notable sur la commercialisation des modules de seconde génération basés sur des métaux toxiques comme le cadmium.

Toutes les générations ont des défauts en commun sur le plan environnemental. Tout d'abord, le photovoltaïque à bas coût a été rendu possible par l'émergence de l'industrie des semi-conducteurs et les deux industries du photovoltaïque et du semi-conducteur utilisent les mêmes produits chimiques polluants et/ou toxiques. Ensuite, les surfaces nécessaires pour les centrales photovoltaïques sont grandes (~20 000 m²/MW). Même les zones désertiques, par définition vides et souvent ensoleillées, ne sont pas idéales pour une installation. Les panneaux solaires doivent en effet être rincés si de la poussière se dépose à leur surface ce qui implique des dépenses en eau.

1.4.3. Localisation des centrales photovoltaïques et rayonnement solaire dans le monde

Les centrales solaires doivent prendre en compte les contraintes environnementales et d'ensoleillement afin de maximiser la production d'énergie. Ainsi le photovoltaïque est beaucoup moins rentable énergétiquement et économiquement dans le nord de l'Europe que dans le Sud comme montré en **Figure 1.7**. L'optimisation du réseau à l'échelle internationale est possible mais demande des technologies connexes de stockage de l'énergie (batteries ou carburants solaires).

Une autre approche consiste à installer les panneaux sur les toits des habitations ou sur tout autre surface libre. Dans cette optique, l'émergence des panneaux solaires de troisième génération, ne nécessitant pas un éclairage optimal (intensité et position) permet d'envisager de nombreuses solutions architecturales (panneaux vitres, sur les murs, en intérieur...)

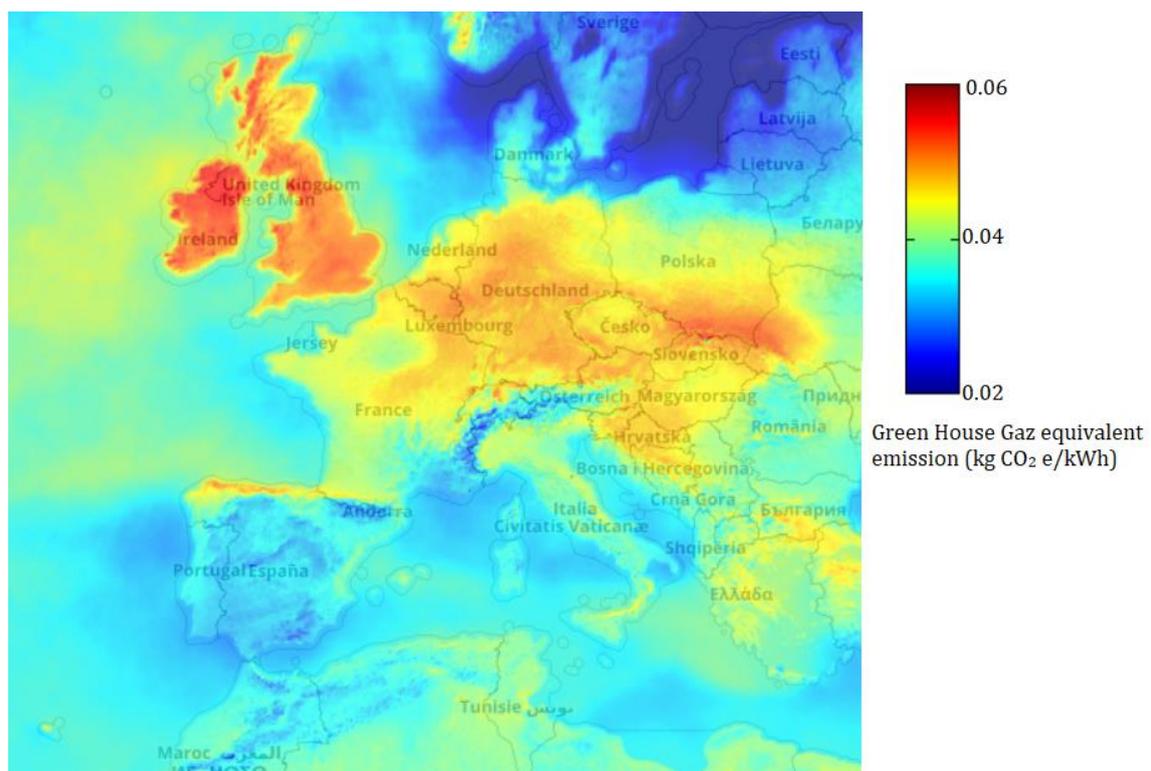


Figure 1.7. Emission en équivalent CO₂ par kWh pour des installations de modules en silicium poly-cristallins pour différents ensoleillements. Dans cette simulation, les panneaux sont fixes et orientés plein sud avec une inclinaison de 45° et ont une durée de vie de 25 ans. Source, Group on Earth Observations, GEOSS Portal.⁴⁶

1.5. Commentaire personnel sur l'émergence de nouvelles technologies dans le photovoltaïque

La troisième génération de cellules solaires ne peut justifier, aujourd'hui, l'abandon de la première génération pour ce qui est de la production nationale d'énergie photovoltaïque.^b Les cellules de troisième génération ne sont pas inférieures à leurs parents mais ne sont pas suffisamment supérieures pour justifier l'investissement dans une toute nouvelle filière industrielle. En effet, l'établissement de la filière du photovoltaïque au silicium cristallin est aujourd'hui une solution rentable de production d'électricité qui n'a pu se développer qu'en profitant de l'industrie connexe du semi-conducteur.

Le Pr. Pashant Kamat (Université Notre-Dame, Indiana), qui a contribué au développement de la troisième génération, souligne que même si la troisième génération de remplacera pas la première, "elle mènera probablement à des technologies dérivées et à des applications de niches".⁴⁷ Bon nombre de ces applications existe déjà, certaines sont montrées en **Figure 1.8** en guise d'illustration.



Figure 1.8. a) Vitres composées de cellules à colorant par la designer Marjan van Aubel © (cellules par Solaronix), b) rouleau de cellules à polymères organiques © Heliatek, c) cellules pérovskites imprimées par jet d'encre en impression © Saulte Technologies.

Parmi la troisième génération, les cellules à colorant présentent un intérêt particulier de par les matériaux bons-marchés qui les composent, leur légèreté, leur flexibilité, leur capacité à convertir efficacement la lumière ambiante mais aussi leur esthétique qui fait de ces cellules une vitrine technologique. Enfin, elles sont aussi pressenties pour réaliser efficacement la photolyse de l'eau.

^b À l'exception peut-être des cellules tandem pérovskites/silicium qui représentent une amélioration de la première génération.

Chapitre 2 : État de l'art de la spectroscopie des cellules solaires à colorant

2.1. Cellules solaires à colorant

Les cellules à colorant, aussi connues sous le nom de cellules de Grätzel ou sous leur anagramme anglais Dye Sensitized Solar Cells, sont une des technologies appartenant à la troisième génération de cellules solaires. Elles sont conçues autour de l'association d'une interface colorant/semi-conducteur qui permet l'absorption et la séparation de charges et d'un semi-conducteur qui permet le transport de ces charges. Dans la suite, le fonctionnement et les composants de ces cellules seront introduits avant une description plus précise des processus s'y déroulant.

2.1.1. Structure

On distingue les cellules à colorant suivant la nature du matériau utilisé afin d'assurer le transport des porteurs de charge. Celui-ci consiste en un semi-conducteur de type n ou de type p. Les cellules tandems désignent l'association de deux cellules de type n et de type p.

2.1.1.1. La cellule à colorant classique : type n

Les cellules à colorant de type n sont des photoanodes basées sur l'association d'un colorant et d'un semi-conducteur de type n transparent et de très grande surface spécifique, par exemple un film mésoporeux de nanoparticules de TiO_2 .⁴⁸ C'est sous cette forme qu'elles ont été introduites par O'Regan et Grätzel en 1991.¹ Après absorption d'un photon par le colorant, un photo-courant est produit par injection d'électrons depuis les états excités des chromophores adsorbés dans la bande de conduction. L'électron est transporté jusqu'à un film conducteur transparent (couramment, du verre recouvert d'oxyde d'étain (IV) dopé au fluor ou mélangé à de l'oxyde d'indium (III), FTO ou ITO). Enfin, le colorant est régénéré par réduction à l'aide d'un couple rédox (I_3^-/I^-) présent

dans un électrolyte (solide ou liquide) qui assure le contact avec une contre électrode passive à base de platine. Ce fonctionnement est schématisé en **Figure 2.1**.

2.1.1.2. Type p

Le dispositif et le fonctionnement des photocathodes à colorant sont similaires à celui de leurs homologues anodiques. La différence principale est que les porteurs de charge sont des trous.^{32,49} Elles ont été introduites par He *et al.* en 1999.⁵⁰ Ainsi, après absorption d'un photon, le colorant dans un état excité va injecter un trou dans la bande de valence d'un semi-conducteur de type p, comme un film mésoporeux de NiO. Cette injection de trou est équivalente au transfert d'un électron depuis la bande de valence du semi-conducteur vers le colorant à l'état excité. Puis, les charges sont transportées dans le semi-conducteur jusqu'au même type de conducteur transparent. Le colorant est régénéré par une réaction d'oxydation par l'oxydant d'un couple redox. Ce fonctionnement est schématisé en **Figure 2.1**.

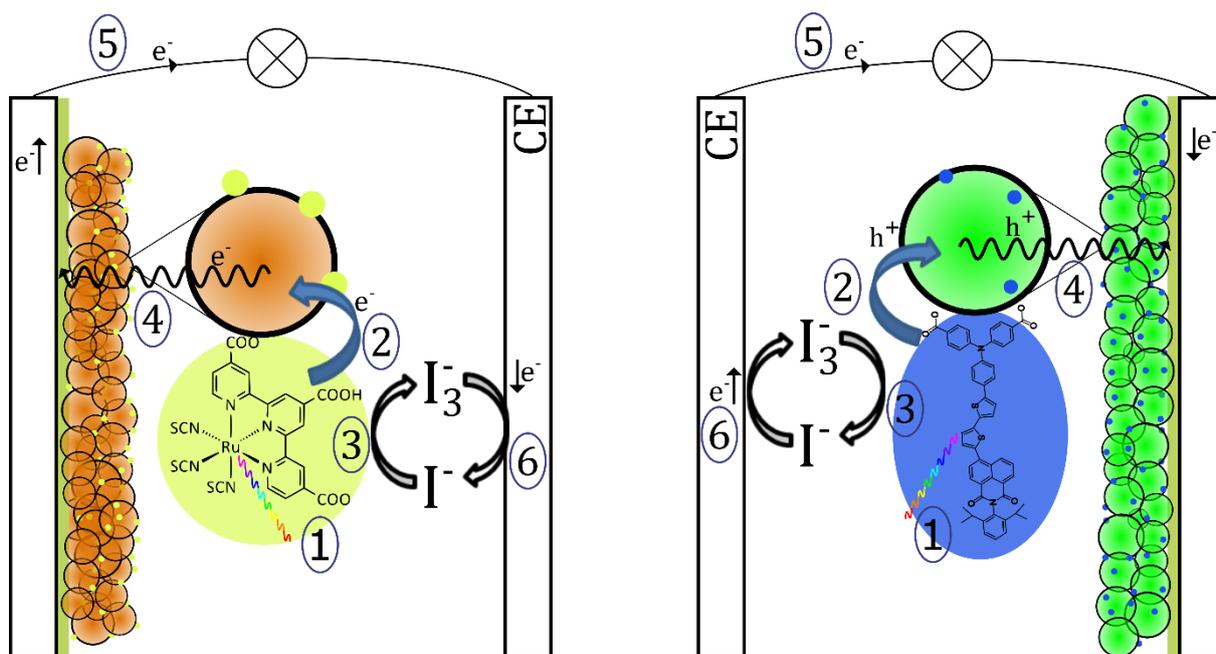


Figure 2.1. Schéma de principe d'une cellule à colorant basée sur un semi-conducteur de type n (photoanode, à gauche) ou de type p (photocathode, à droite). Après absorption d'un photon (1) qui porte le colorant dans un état électroniquement excité, celui-ci injecte (2) un électron (type n) ou un trou (type p) dans le semi-conducteur. Le colorant est régénéré (3) par réduction (type n) ou par oxydation (type p) à l'aide d'un couple redox présent dans l'électrolyte. Le porteur de charge est transporté (4) dans le film jusqu'à un conducteur transparent. Les charges circulent (5) alors dans le circuit électrique sous forme de courant jusqu'à une contre-électrode où elles sont captées (6) par le couple redox qui permet de boucler le circuit.

2.1.1.3. Cellules tandems

Une cellule tandem consiste en l'association d'une photocathode et photoanode au sein d'un même dispositif. Ces cellules sont pressenties pour la photo-génération de carburant solaire *in situ* par co-sensibilisation de catalyseurs à la surface des semi-conducteurs.⁵¹

Les propriétés directes de cette association les séparent des électrodes qui les composent. Dans un premier temps, la tension en circuit ouvert (V_{OC}) ne dépend plus, en première approximation, du potentiel standard (E°) associé au couple rédox utilisé dans l'électrolyte mais de la différence d'énergie entre la bande de conduction du semi-conducteur de type n et la bande de valence du semi-conducteur de type p (voir **Figure 2.2**). Les rendements théoriques obtenus par une telle cellule peuvent alors être supérieurs à ceux obtenus avec des cellules à une seule électrode active.⁵²⁻⁵⁴ En effet, une telle cellule est l'équivalente d'une cellule multi-jonction. Par ailleurs, si le niveau du couple rédox n'est plus prédominant, il est possible de choisir un couple proposant les cinétiques les plus adaptées comme discuté en partie **2.1.3**.

L'énergie des états fondamentaux et excités des colorants est la seule limite à l'augmentation de la V_{OC} par ajustement des niveaux de Fermi des semi-conducteurs. En effet, il existe des contraintes sur le placement des niveaux des états fondamentaux et excités des colorants afin que les processus d'injection et de recombinaison soient thermodynamiquement possibles comme présenté ci-dessous (**2.1.2.1.**). Dans le cas des cellules tandems, la synergie des spectres d'absorption des colorants correspond à une contrainte supplémentaire. Ceux-ci doivent absorber des composantes différentes du spectre solaire afin de ne pas limiter le courant généré par la cellule.

2.1.1.4. Rendements comparés

Le rendement des cellules à colorant obtenu sous simulateur solaire (chapitre 1) dépend de la V_{OC} , de la J_{SC} , et du facteur de forme (FF). Snaith estima en 2010 que le rendement maximum d'une cellule à colorant est autour de 20 % du fait des surtensions (énergies libres de réaction) nécessaires à l'obtention de cinétiques favorables à son bon fonctionnement.³⁰ Les premières cellules utilisaient des complexes de ruthénium comme colorant et ont très vite atteint des rendements autour de 10 % dès 1993.⁵⁵ Dans une optique de commercialisation, les complexes au ruthénium ont été remplacés par des complexes de porphyrines (de zinc ou de cuivre par exemple) et des colorants organiques comme les colorants "push-pull" qui seront développés dans ce chapitre. Les rendements

des cellules utilisant ces colorants ont finalement dépassé ceux obtenus avec les complexes de ruthénium qui souffraient d'une absorption faible. Aujourd'hui, le rendement le plus élevé obtenu en laboratoire est de 13,0 % en utilisant une porphyrine de zinc⁵⁶ et de 14,7 % en utilisant des colorants organiques.²

Les photocathodes présentent des rendements bien plus faibles (2,5 % par Perera *et al.*⁵⁷). *A priori* les photocathodes ont les mêmes limites que les photoanodes parce que les processus d'injection de trou et d'électron sont similaires. Cependant, elles ont été largement moins étudiées que les photoanodes. Ainsi, les photocathodes sont considérées comme un moyen d'améliorer les photoanodes en construisant une cellule tandem. Dans ce contexte, le rendement de conversion, dépendant de la V_{OC} qui est déterminé par le couple rédox utilisé, présente moins d'intérêt que la J_{SC} obtenue en utilisant le couple (I_3^-/I^-) qui est utilisé fréquemment dans les photoanodes. Des courants surfaciques de l'ordre de 8 mA.cm⁻² ont ainsi été obtenus récemment^{58,59} contre les 20 mA.cm⁻² obtenus pour les meilleures photoanodes.^{2,31}

Le principal défaut des cellules tandems est que le courant débité par la cellule ne dépasse pas le courant débité dans les deux constituants pris séparément. Dans le cas présent, la photocathode représente un goulot d'étranglement pour la cellule tandem qui a bien souvent un rendement inférieur^{58,60} à sa photoanode seule. Odobel *et coll.* ont réalisé une exception notable correspondant à la meilleure cellule tandem qui a un rendement de conversion de 4.1 %.⁵⁹ La baisse de courant dans les cellules tandems est accrue si les colorants sensibilisateurs des deux électrodes absorbent la même partie du spectre. Pour minimiser cet effet, l'épaisseur de la photoanode doit être contrôlée pour délivrer le même courant que la photocathode tout en minimisant l'absorption de lumière.

2.1.1.5. Comparer les résultats dans la littérature

La comparaison des résultats publiés dans la littérature ne doit pas se limiter à la comparaison des rendements de conversion définis par $\eta = \frac{FF J_{SC} V_{OC}}{P_{AM\ 1.5}}$ (partie 1.2.3.2.). La meilleure façon de juger de l'intérêt général d'une publication est de s'interroger au préalable sur les motivations de la technologie recherchée. Par exemple, une cellule utilisant un électrolyte solide a un rendement plus faible que les meilleures cellules basées sur des électrolytes liquides et ne doit donc être comparée qu'aux autres cellules utilisant des électrolytes non volatiles.

Les cellules de type n cherchent à devenir une technologie à bas prix de films fins pour la conversion de l'énergie solaire. Ainsi, une excellente cellule de type n aura un bon rendement de conversion (J_{SC} , V_{OC} , FF) sans recourir à des composants rares et/ou chers et aura une plus grande stabilité dans le temps.

Les cellules de type p se proposent comme une amélioration des types n pour créer une cellule tandem. Dans l'idéal, elles doivent donc être stables, à bas prix et obtenir des bons résultats de J_{SC} en utilisant un électrolyte compatible avec une bonne cellule de type n (ou avec l'utilisation d'une membrane). La V_{OC} des cellules de type p est problématique. D'une part, elle dépend en premier lieu du couple rédox utilisé quand bien même celui-ci n'a pas d'influence directe sur la $V_{OC,tandem}$ finale de la cellule tandem comme décrit en **Figure 2.2**. Toutefois, une V_{OC} expérimentale plus faible que prédite par la position relative du couple rédox et de la bande de valence indique des recombinaisons nuisibles à la tension de sortie de la cellule tandem comme de la photocathode qui la compose.

De la même façon, le FF ne doit pas être interprété seul puisqu'il dépend, en première approximation, de la V_{OC} et augmente fortement avec l'augmentation de celle-ci.^{61,62} L'équation (2.1)^{63,64} permet d'obtenir la valeur maximale (idéale, FF_0) de toute cellule solaire en fonction de sa V_{OC} . Pour une cellule typique de type p utilisant le couple I_3^-/I^- présentant une V_{OC} de 150 mV, le fill factor ne peut dépasser la valeur idéale de 44 %^c si bien que la principale raison pour le faible FF est la faible V_{OC} .

$$FF_0 = \frac{[W(\exp(x) + 1) - 1]^2}{x \cdot (1 - \exp(x)) \cdot W(\exp(x) + 1)} ; x = \frac{eV_{OC}}{k_B T} ; T = 300 K \quad (2.1)$$

Un autre point intéressant est la longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale du colorant utilisé. Dans le cas d'une cellule tandem, ce paramètre permet de juger du recouvrement dans l'absorption des deux électrodes et donc de la synergie de leur adjonction. Ainsi, obtenir des colorants absorbants à de grandes longueurs d'onde sans sacrifier à la J_{SC} est un objectif important pour la réalisation de cellules de type p utiles.

^c Le lecteur est invité à utiliser l'expression suivante dans Wolframalpha ou tout autre calculateur pour résoudre numériquement l'équation (2.1).

[productlog(exp(x)+1)-1]^2/((1-exp(-x))*x*productlog(exp(x)+1)); x=V_{OC}/0.02586 où à tracer plot [productlog(exp(38.7x)+1)-1]^2/((1-exp(-38.7x))*38.7x*productlog(exp(38.7x)+1)) from x=0.05 to 1.3

2.1.2. Composants

2.1.2.1. Cahiers des charges des composants, aspects

thermodynamiques

Si le but des cellules solaires à colorant est d'être une technologie de cellule fine à bas prix, la conception d'une cellule à colorant et le choix de ses composants suivent également un certain nombre de règles dûes aux aspects thermodynamiques et cinétiques des processus mis en jeu dans son fonctionnement.

Les différences de potentiel standard entre les différentes espèces doivent être ajustées de façon à permettre l'injection de charges dans le semi-conducteur et la régénération des colorants. Cet agencement est décrit en **Figure 2.2**. L'absorption d'un photon par le colorant (S) va modifier son potentiel standard E° de sorte qu'il soit oxydable par le semi-conducteur (type n) ou qu'il puisse oxyder le semi-conducteur (type p). Le colorant est alors régénéré par l'électrolyte, possédant un potentiel adéquat, terminant le cycle. Ce diagramme fait apparaître deux réactions rédox possibles entre la charge dans le semi-conducteur et l'électrolyte (recombinaison non gémignée) ou le colorant ionisé (recombinaison gémignée).

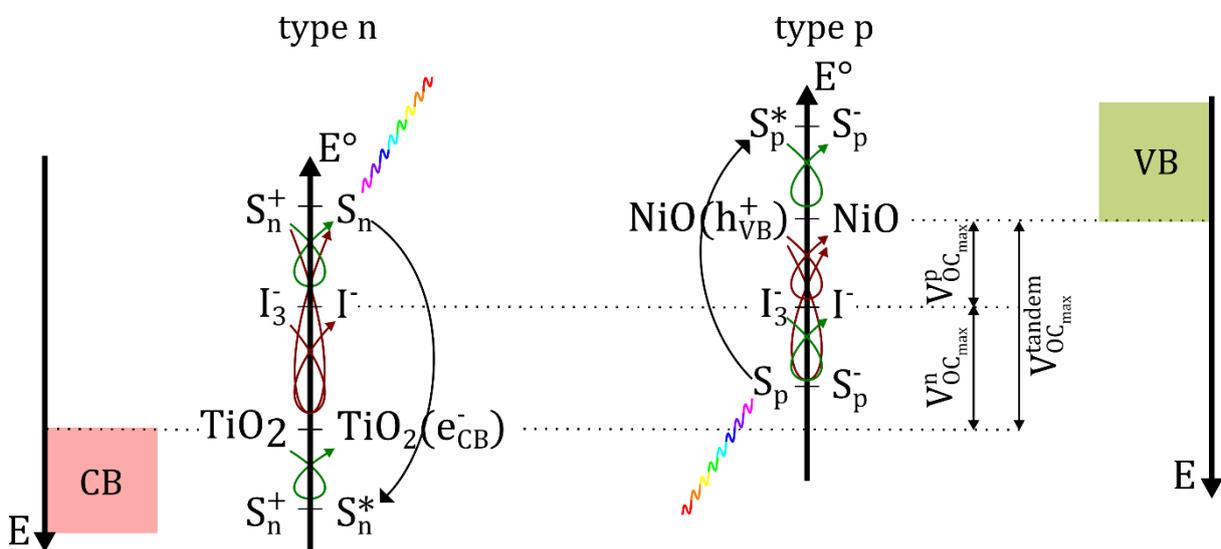


Figure 2.2. Agencement des potentiels standards des couples redox apparaissant dans le fonctionnement des cellules à colorant de type n (basé sur le TiO₂) et de type p (basé sur le NiO). Les réactions permettant le fonctionnement de la cellule sont indiquées en vert quand les réactions de recombinaison sont indiquées en rouge. L'absorption d'un photon par les chromophores S_n et S_p entraîne la modification de leur potentiel standard. La position des bandes de valence (VB) et de conduction (CB) est indiquée sur une échelle d'énergie.

La tension en circuit ouvert (V_{oc}) est la différence entre le bord de la bande de conduction (type n) ou de la bande de valence (type p) de la charge portée par le semi-conducteur et du potentiel standard du couple redox dans l'électrolyte. En effet, le potentiel de la contre électrode, où le couple rédox est en équilibre, aura un potentiel proche du potentiel standard du couple.

Par ailleurs, les processus d'injection et de régénération du colorant doivent être rapides devant les réactions de recombinaison correspondantes. Les cinétiques de ces processus sont favorisées par de grandes différences d'énergie entre réactifs et produits. Ainsi, une différence d'environ 200 mV entre les potentiels standards du couple rédox de l'électrolyte^d et du colorant est nécessaire^{30,58,65} à la régénération. De plus, le taux d'injection dans le semi-conducteur depuis l'état excité du colorant semble effectivement dépendre de la différence d'énergie entre ce dernier et le niveau de Fermi dans les type n⁶⁶ comme dans les type p.⁶⁷

Les cinétiques des étapes 1 à 4 et de l'étape 6 figurant sur la **Figure 2.1** dépendent très fortement des composants mais aussi de leur interaction.⁶⁸ Ainsi, par exemple, un couple rédox sera choisi pour sa cinétique rapide de régénération du colorant et lente de la recombinaison non géminée.

2.1.2.2. Colorant

Dans une cellule à une seule électrode photo-sensibilisée, en plus de posséder des potentiels rédox comme décrit en partie **2.1.2.1**, un bon colorant doit absorber fortement la plus large partie du spectre solaire possible, posséder des groupements d'ancrage (permettant la création de liaisons chimiques avec le semi-conducteur) et être photo- et thermostable. Les colorants utilisés sont séparés en plusieurs mais ont tous une structure donneur/accepteur se polarisant à l'état excité selon le schéma $D - A \xrightarrow{h\nu} D^+ - A^-$.

1- Complexes de ruthénium ($M - L \xrightarrow{h\nu} M^+ - L^-$)

Utilisé depuis les premières cellules, ils héritent des études sur le chlorure de tris(bipyridine)ruthénium (II) ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$) depuis les années 70. Après absorption d'un photon (MLCT), ce complexe a la propriété d'évoluer vers un état triplet entraînant une durée de vie de 650 ns dans l'eau. L'état triplet a une très forte délocalisation électronique

^d La présence de l'espèce intermédiaire $I_2^{\bullet-}$ n'est pas discutée ici pour tenir un discours général ne dépendant pas du couple rédox choisi.

sur les ligands bipyridine et peut-être décrit comme un état à charges séparées "Ru³⁺ / (bpy)⁻". Ce comportement de transfert électronique depuis le métal (M) vers les ligands (L) se retrouve dans les autres colorants de cette classe. Leur utilisation permet des rendements de conversion de l'ordre de 10 %.⁵⁵ Ils souffrent cependant d'une absorption faible avec des coefficients d'absorption molaire de l'ordre de 10⁴ L.mol⁻¹.cm⁻¹ et de prix et d'une toxicité élevés dus au ruthénium.

2- Porphyrines ($P - A \xrightarrow{h\nu} P^+ - A^-$)

Les porphyrines métallées sont d'excellents colorants du fait de leur absorbance élevée et de leur stabilité. Elles présentent deux bandes d'absorption dans le visible (bande Q et de Soret) permettant une meilleure couverture du spectre solaire. Les chromophores utilisent une structure donneur/accepteur où le centre porphyrine de zinc (P) joue le rôle de donneur et est couplé avec un groupement électro-accepteur (A) afin de favoriser la séparation des charges.⁵⁶

3- Colorants organiques ($D - \pi - A \xrightarrow{h\nu} D^+ - \pi - A^-$)

Ces colorants sont basés sur l'association d'un groupement donneur dont le niveau d'énergie de l'orbitale la plus haute occupée est élevé (HO ou HOMO en anglais) et d'un groupement accepteur dont l'orbitale la plus basse vacante (BV ou LUMO en anglais) est basse en énergie reliés à l'aide d'un groupement conjugué nommé "pont π ". Le couplage des groupements entraîne peu de changements sur les niveaux HOMO et LUMO qui restent localisés sur leurs groupements respectifs. L'absorption d'un photon entraîne alors la promotion d'un électron depuis le groupement donneur (D) vers le groupement accepteur (A) correspondant à un transfert HOMO/LUMO. Ce principe est résumé en **Figure 2.3** et correspond à une transition transfert de charge intramoléculaire (ICT). Cette transition amène la molécule dans un état électronique dit état de transfert de charge (CT). La structure ainsi désignée est appelée "push-pull" ou donneur/accepteur parfois notée D- π -A et l'ICT entraîne une polarisation à l'état excité noté "D⁺- π -A⁻".

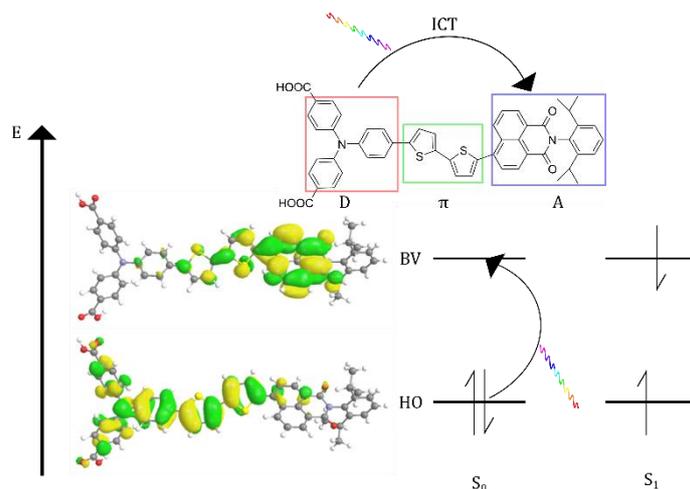


Figure 2.3. Schéma de l'ICT intervenant après promotion vers l'état excité S_1 correspondant à un transfert HO/BV (HOMO/LUMO) pour un exemple de colorant D- π -A.

Cette structure offre l'avantage de faire apparaître une transition de forte force d'oscillateur menant à un état excité de longue durée ($\sim 0,1$ ns à 1 ns) de vie du fait de la séparation spatiale des charges obtenue par utilisation du pont π . Par ailleurs, elle permet une certaine flexibilité dans la synthèse puisque la modification des groupements permet de choisir le niveau de la HOMO et de la LUMO par la substitution d'un seul groupement. L'écart entre la HOMO et la LUMO est alors contrôlable, ce qui entraîne un déplacement de la bande d'absorption et ce par simple variation de la force de l'accepteur (de son affinité électronique, du niveau de sa LUMO) ou de la force du donneur (de son énergie d'ionisation, du niveau de sa HOMO).

En plaçant le groupement d'ancrage proche du groupement donneur (type p) ou du groupement accepteur (type n), la polarisation à l'état excité permet de placer une densité électronique adéquate proche du semi-conducteur ce qui facilite le transfert de charge interfaciale.

Toutefois, la structure D- π -A semble aujourd'hui remise en cause car aucune corrélation n'a pas été prouvée entre l'efficacité de conversion et le caractère donneur/accepteur (qui quantifie la force de l'ICT)⁶⁹ et parce que les meilleurs rendements ont été obtenus avec d'autres structures comme "D- π -A- π -A"^{31,70} ou "A- π -D- π -A"⁷¹ qui, bien que proches, raffinent la structure classique.

2.1.2.3. Semi-Conducteur

Le semi-conducteur participe à l'interface mais son rôle principal est d'être un accepteur de porteurs de charge dans le processus d'injection et de transporter ces porteurs jusqu'au circuit électrique.

Les cristaux semi-conducteurs sensibilisés existent depuis les années 60⁷² mais l'absorption des sensibilisateurs n'était pas suffisante pour absorber une quantité de lumière significative. En proposant en 1991 un film de nanoparticules (15-20 nm) de TiO₂, dont la surface de sensibilisation est environ 1000 fois plus élevée que l'équivalent cristallin, Grätzel *et coll.* ont permis la réalisation de films fins pour la photo-conversion et la photocatalyse.

Les semi-conducteurs de type p ont d'abord été utilisés comme conducteur de trou⁷³ dans les cellules à électrolyte solide avant que la première cellule de type p par Hagfeldt *et coll.*⁵⁰ ne soit construite.

Les matériaux sont choisis pour leur transparence vis-à-vis du spectre visible, leur bonne conduction des porteurs de charge, le niveau adéquat du gap (écart énergétique entre la VB et la CB), des niveaux des bandes d'énergie par rapport au colorant utilisé ainsi que pour leur surface spécifique. Pour les types n, outre TiO₂ sous phase anatase (gap 3,2 eV^e, bord de la bande de conduction (E_{CB}) -4,21 eV),⁷⁴ qui est largement plébiscité, ZnO (3,2 eV, -4,19 eV), SnO₂ (3,5 eV, -4,50 eV) et Nb₂O₅ (3,4 eV, -4,59 eV) ont également été utilisés.⁷⁵ Pour les types p, le NiO (3,5 eV, bord de la bande de valence (E_{VB}) -4,91 eV)⁷⁶ est largement utilisé mais ne semble pas idéal à cause d'une absorption élevée et de recombinaisons trop importantes.⁷⁷ D'autres matériaux⁷⁸ et d'autres techniques de préparation devraient conduire à l'amélioration des propriétés des semi-conducteurs utilisés.^{77,79} En plus des effets de la morphologie sur les densités d'états des films, l'environnement (pH, sels, électrolytes) implique une distorsion de ces niveaux.

Le semi-conducteur est également caractérisé par sa densité d'état D(E) qui influe sur les cinétiques du processus d'injection de charges. En première approximation, proche du niveau de Fermi, cette densité augmente exponentiellement avec l'énergie.

^eToutes les énergies données sont données en prenant l'énergie d'un électron dans le vide comme zéro.

2.1.2.4. Electrolyte

L'électrolyte doit permettre la régénération des colorants et le transport des porteurs de charge jusqu'à la contre électrode. Ainsi, dans le cas d'un électrolyte liquide, celui-ci comprend un couple rédox dissous. Du fait des vitesses comparables des phénomènes de diffusion et de recombinaisons, le couple rédox doit être présent à une concentration suffisante pour être toujours à distance réactionnelle du colorant.

L'électrolyte le plus courant correspond au couple I_3^-/I^- ($E^\circ_{ACN} = 0,12$ V vs NHE) dans l'acétonitrile. En réalité, l'intermédiaire réactionnel $I_2^{\bullet-}$ est produit dans la régénération des colorants *via* deux couples séparés ($E^\circ(I_3^-/I_2^{\bullet-})_{ACN} \approx -0,42$ V vs NHE et $E^\circ(I_2^{\bullet-}/I^-)_{ACN} \approx 0,66$ V vs NHE)⁸⁰ ce qui a pour effet de modifier les couples rédox optimaux des colorants.

Du couple rédox va dépendre la cinétique de régénération. Dans le cas d'une cellule tandem, un couple doit présenter des cinétiques favorables à deux colorants différents et avoir un potentiel standard intermédiaire. Le couple I_3^-/I^- a pour l'instant été utilisé avec succès dans ces cellules.⁵⁴ Des complexes de cobalt ou de fer ont été utilisés pour augmenter la V_{OC} dans les cellules de type p^{57,60} comme dans les cellules de type n² conduisant aux rendements de conversion records dans les deux cas.

Dans le cas des électrolytes liquides, l'acétonitrile utilisé pour les études en laboratoire doit être remplacé dans l'industrie par un mélange de plusieurs solvants (acétonitrile/valéronitrile) ou des liquides ioniques de façon à diminuer la volatilité du solvant.⁸¹

Enfin, de nombreux additifs sont présents dans l'électrolyte comme discuté dans la partie suivante.

2.1.2.5. Ajouts et complexité du milieu

Les cellules à colorant sont des milieux bien plus complexes que ceux décrit en **Figure 2.1**. De nombreux additifs sont effectivement ajoutés dans le milieu pour augmenter les rendements de conversion en favorisant/défavorisant certains processus. Une liste non-exhaustive de ces additifs est proposée ci-dessous.

1- Co-adsorbant chimisorbé

Un co-adsorbant portant aussi un groupement d'ancrage comme l'acide chénodésoxycholique (**CDCA**) est utilisé pour éviter l'agrégation des colorants à la surface du semi-conducteur. Cette co-sensibilisation permet de diminuer les processus de

transfert de charge entre colorants à la surface et d'augmenter le J_{SC} ⁸² par augmentation du taux d'injection.⁸³ L'utilisation de **CDCA** est largement répandu dans les meilleurs systèmes existants.^{31,57}

2- Co-adsorbants physisorbé

Le 4-tertbutylpyridine (TBP) à une concentration de 0,01 M à 0,1 M va venir s'adsorber sur la surface du TiO₂ dans les cellules de type n avec pour effets de modifier le niveau de la bande de conduction (augmentant la V_{OC}) et de ralentir les recombinaisons entre l'électron et le réducteur du couple rédox de l'électrolyte (augmentant la J_{SC}).⁸⁴

3- Déplacement des bandes

Des cations peuvent aussi être ajoutés de façon à modifier le niveau des bandes de conduction et de valence comme par exemple les ions Li⁺. La nature du phénomène, adsorption ou diffusion dans le matériau (dopage) est encore discutée.⁸⁵

4- Couche diffusante

Les cellules présentant les meilleures performances utilisent deux couches différentes de TiO₂. La première traversée par la lumière est composée de nanocristaux (400 nm) servant à diffuser la lumière (augmentation du trajet optique à travers la cellule). Celle-ci est déposée sur la couche mésoporeuse où les colorants sont majoritairement adsorbés.

Les concentrations des différents composants sont élevées ce qui engendre un milieu hétérogène très complexe représenté schématiquement en **Figure 2.4**.

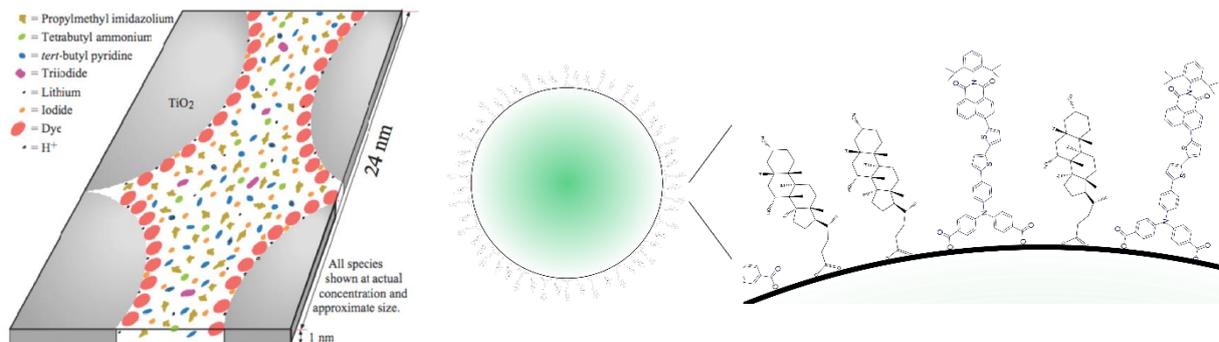


Figure 2.4. (Gauche) Schéma d'une cellule à colorant classique (type n) approximativement à l'échelle vis-à-vis des concentrations et des tailles des différents composés issus de la Figure 5 de la référence ⁸⁶. (Droite) Schéma de la surface d'une particule d'oxyde métallique co-sensibilisées par un colorant et par le **CDCA**.

Les cinétiques des transferts d'électrons et de trous sont bien souvent différentes dans les cellules complètes que dans le cas de systèmes modèles comme des films fins à l'air.^{87,88}

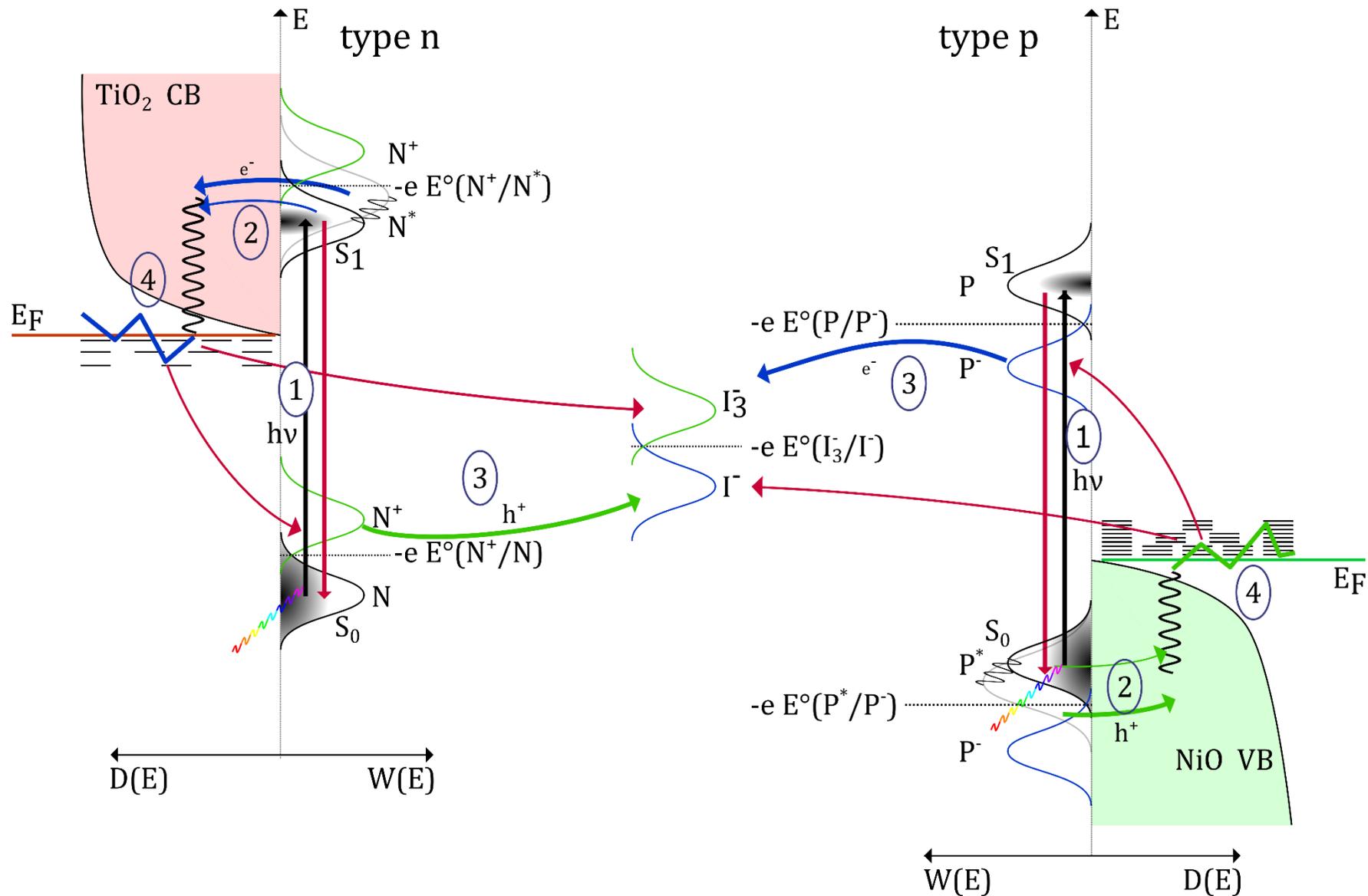


Figure 2.5. Schéma des niveaux énergétiques apparaissant dans le fonctionnement des cellules à colorant faisant apparaître les diagrammes de Gerisher pour l'injection de trou et d'électrons. La densité d'état des semi-conducteurs ($D(E)$) est indiquée aux côtés de la distribution en énergie $W(E)$ des couples rédox. Les transferts de trous sont indiqués en vert, d'électrons en bleu et les recombinaisons en rouge. Adapté des figures 3 de la référence ⁸⁹, 2 de ⁶⁸ et 4 et 5 de ⁹⁰.

2.1.3. Cinétiques et performances

2.1.3.1. Cinétiques des étapes de génération du photo-courant

Les étapes 1 à 4 illustrées en **Figure 2.1** sont de nouveau représentées sur un diagramme en énergie en **Figure 2.5** et seront détaillées ci-dessous.

2.1.3.1.1. Excitation et relaxation du colorant (1)

Le colorant absorbe un photon le portant, depuis l'état fondamental S_0 dans un état électronique et vibrationnel excité. Il perd ce surplus d'énergie en quelques picosecondes en faveur de son milieu et arrive rapidement dans un état excité métastable correspondant à un minimum local du premier état excité électronique S_1 .

L'environnement du colorant joue donc un rôle primordial dans les dynamiques de relaxation. Ce point sera détaillé en partie 2.4.

2.1.3.1.2. Injection de charges (2)

Le processus d'injection est très étudié dans les cellules de type n et a été décrit par de nombreux articles de revue.^{88,91,92}

Le colorant est choisi pour posséder son niveau S_1 dans la bande de conduction (photoanode) ou son niveau S_0 dans la bande de valence (photocathode) du semi-conducteur. Il répond ainsi aux conditions nécessaires pour qu'un processus de transfert d'électron à l'interface (Interfacial Electron Transfer, IET) ait lieu.

La cinétique de l'injection, mesurée par la constante de vitesse de l'injection k_{inj} , est ultrarapide (sub-picoseconde à picoseconde) et se déroule donc pendant la relaxation du colorant. Or, pour un type n, l'injection est d'autant plus rapide que la différence d'énergie (ΔG_{inj}) entre le colorant excité et le niveau de la CB est grande. La cinétique de l'injection est donc de plus en plus lente au fur et à mesure de la relaxation. Le même phénomène s'observe pour les cellules de type p, la relaxation de l'état excité augmente l'énergie de la lacune et donc diminue la différence entre le niveau de la VB et de la lacune. Ce principe est schématisé en **Figure 2.6**.

Après injection, le colorant est oxydé (type n) ou réduit (type p) et doit donc être régénéré avant de pouvoir absorber à nouveau un photon.

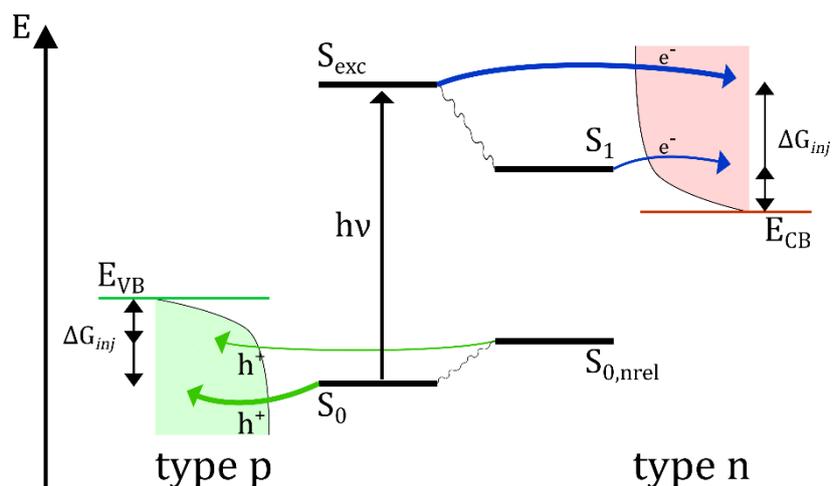


Figure 2.6. Schéma de la relaxation suivant l'absorption d'un photon portant la molécule dans un état excité S_{exc} et de son influence sur ΔG_{inj} .

2.1.3.1.3. Régénération du colorant (3)

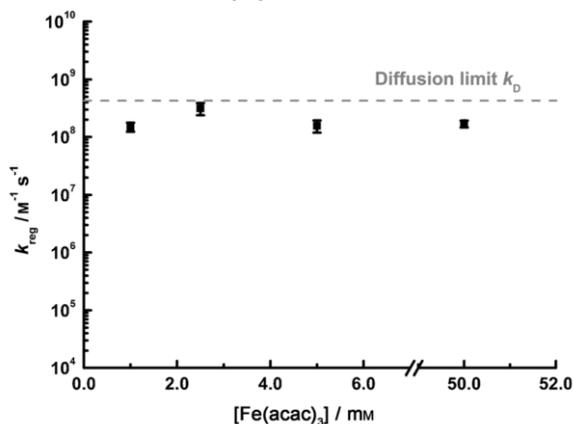


Figure 2.7. Constante de régénération du colorant **PMI-T6-TPA** adsorbé sur NiO par $[Fe(acac)_3]^0$ en fonction de la concentration de ce dernier et limite de diffusion pour ces composants d'après la Figure 4 de la référence ⁵⁷.

La régénération du colorant par l'électrolyte définie par la constante cinétique de régénération k_{reg} , montre une dépendance linéaire à la concentration de l'oxydant (type p) ou du réducteur (type n) du couple rédox dans l'électrolyte. Cette cinétique est limitée par la diffusion comme montré par Perera *et al.* en utilisant $[Fe(acac)_3]^0$ dans une cellule de type p (voir **Figure 2.7**).⁵⁷ Les phénomènes de diffusion étant de l'ordre de la microseconde, cela signifie qu'une cellule ne peut fonctionner efficacement que si la durée de vie des charges dans le semi-conducteur, limitée par les processus de recombinaisons, est au moins de cet ordre de grandeur temporel. Les premiers colorants pour photocathodes présentaient des cinétiques de recombinaison beaucoup plus rapides. Au contraire, des colorants comme **PMI-T6-TPA** possède une large structure, où les charges

sont spatialement très séparées, permettant une durée de vie de l'état de charge séparés beaucoup plus longue (7 μ s).⁵⁴ Le photo-courant observé sur les colorants aux cinétiques de recombinaison plus rapide est, a priori, dû à la présence d'oxydants proches des colorants par adsorption à la surface du semi-conducteur ou formation d'un complexe avec le colorant.⁹³

2.1.3.1.4. Transport de charge dans le semi-conducteur (4)

Les mécanismes du transport des électrons dans le TiO₂ comme des trous dans le NiO sont des mécanismes de diffusion dont la constante cinétique est notée k_{tr} . Quelques différences notables séparent le transport des charges dans les deux semi-conducteurs. Dans le TiO₂, les électrons occupent les pièges dans le gap (niveaux d'énergie intra-gap) et restent localisés avant d'être activés thermiquement jusqu'au niveau de la bande de conduction. L'électron passe alors de particule en particule jusqu'à être piégé à nouveau. Cette hypothèse est soutenue par une meilleure diffusion à plus haute intensité lumineuse : les pièges sont occupés et l'électron reste donc dans la bande de conduction.

Dans le NiO, les trous sont localisés à la surface des particules sur des sites "Ni³⁺" pour former des états "Ni⁴⁺".^{94,95} Cette localisation entraîne la possibilité d'une recombinaison avec le réducteur de l'électrolyte. A partir d'une certaine concentration de trous (c'est-à-dire à une certaine intensité lumineuse), cette recombinaison peut être plus rapide que la diffusion du trou : aucun courant ne circule malgré la thermodynamique favorable : la V_{OC} chute. Cet effet est la principale raison pour laquelle les cellules de type p basées sur le couple I_3^-/I^- ne présentent pas une V_{OC} correspondant à l'écart $E^\circ(I_3^-/I^-) - E_{VB,NiO}$.⁹⁴

Le temps caractéristique du transport est typiquement de l'ordre de la milliseconde pour le TiO₂⁶⁸ et de la centaine de milliseconde pour le NiO.^{61,78,94}

2.1.3.2. Étapes de recombinaison

Il existe trois principales réactions de recombinaison qui viennent diminuer les rendements de conversion des cellules à colorant.

2.1.3.2.1. Désexcitation du colorant

Particulièrement vrai pour les colorants organiques, la désexcitation du colorant peut intervenir, en partie, avant l'injection de charges. Cette désexcitation peut se faire par voie radiative (fluorescence) ou non radiative (Conversion Interne IC). La IC peut être particulièrement rapide pour les colorants push-pull dans les solvants les plus polaires comme ceux utilisés dans les électrolytes. Cela peut résulter en une durée de vie de l'état

excité τ_{exc} de ~ 10 ps en solution.⁹⁶ Ce point central de la thèse sera développé en partie 2.4.

2.1.3.2.2. Recombinaison géminée

La recombinaison géminée correspond à la recombinaison entre le colorant non régénéré par l'électrolyte, et donc chargé, et la charge dans le semi-conducteur. Son nom indique qu'elle intervient avant la séparation complète de la paire "électron-trou" formée par le transfert d'électron interfacial. Il est probable que cette recombinaison avant découplage ne soit pas la seule source de recombinaison des charges entre le colorant et les porteurs de charge étant donné que le processus de recombinaison apparaît multi-exponentiel sur une large gamme d'ordre de grandeur (picoseconde à microseconde) pour les colorants organiques.^{88,96-98} Si ce processus semble dépendre fortement de l'environnement (électrolyte, additifs, solvant), il apparaît que le processus est d'autant plus rapide que la distance entre les charges est grande entre le groupement chargé et la surface du semi-conducteur.^{54,98} Ceci inclut la façon dont le colorant est adsorbé à la surface, c'est-à-dire, quel angle existe entre l'axe de la molécule et la surface.

2.1.3.2.3. Recombinaison non géminée

La recombinaison non géminée correspond à l'oxydation (type p) ou à la réduction (type n) de l'électrolyte par les porteurs de charge du semi-conducteur. Cette réaction intervient entre les charges en surface, et le couple rédox qui doit diffuser jusqu'à l'interface. Elle est donc, dans le pire des cas, limitée par la diffusion et concurrence la régénération du colorant. Un des avantages du couple I_3^-/I^- est sa réaction lente avec TiO_2 quand d'autres couples sont choisis plus volumineux afin de limiter leur diffusion au sein de la structure mésoporeuse. Dans le cadre de l'utilisation de colorants organiques, la structure peut incorporer des chaînes alkyl satellites afin de ralentir ou bloquer l'approche du couple rédox de la surface du semi-conducteur.⁹⁹ Ainsi, la recombinaison non géminée est généralement lente (de l'ordre de la milliseconde) et rentre en compétition avec le transport des charges.

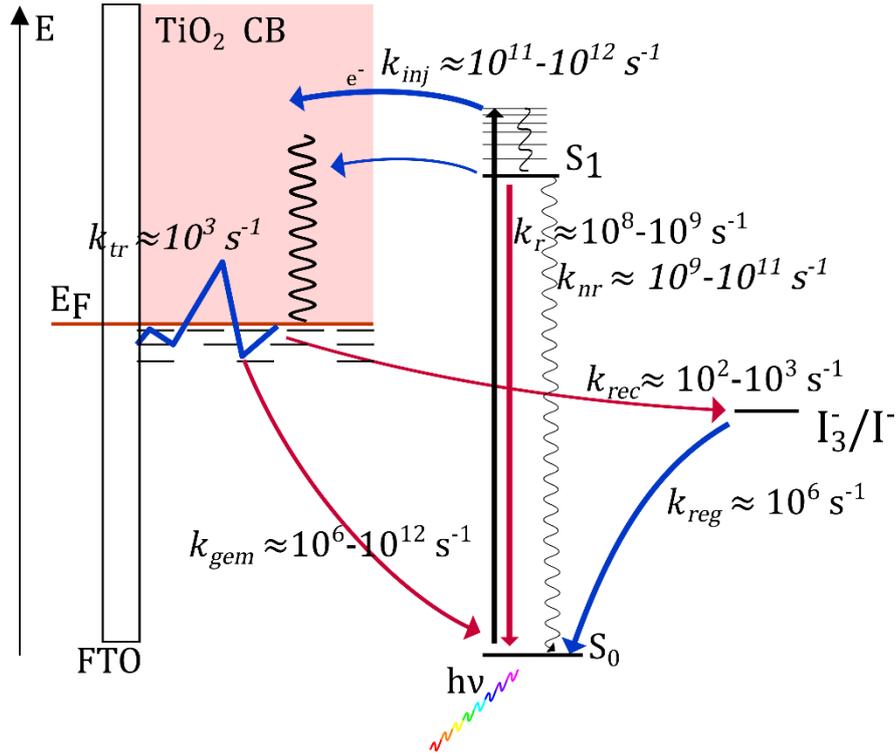


Figure 2.8. Schéma des différentes cinétiques pour une cellule de type n (TiO_2 , I_3^-/I^-) basée sur un colorant organique.

2.1.3.3 Relation dynamique/performance

Ces processus ainsi définis et représentés sur la **Figure 2.8**, les rendements d'injection (η_{inj}), de régénération du colorant (η_{reg}) et de transport de la charge (collection de charges, η_{col}) peuvent être définis en supposant l'ordre des réactions :

$$\eta_{inj} = \frac{k_{inj}}{k_{inj} + k_r + k_{nr}} \quad (2.2)$$

$$\eta_{reg} = \frac{k_{reg}}{k_{reg} + k_{gem}} \quad (2.3)$$

$$\eta_{col} = \frac{k_{tr} n_{e^-}}{k_{tr} n_{e^-} + k_{rec} n_{e^-}} \text{ (type n)} \quad \frac{k_{tr} n_{h^+}}{k_{tr} n_{h^+} + k_{rec} n_{h^+}} \text{ (type p)} \quad (2.4)$$

où k_r est la constante de vitesse radiative du colorant, k_{nr} sa constante de vitesse non radiative, k_{reg} la constante de vitesse de sa régénération par l'oxydant (ox) ou le réducteur (red) dans l'électrolyte, k_{gem} la constante de vitesse de la recombinaison géminée et k_{rec} celle de la recombinaison non géminée, n_{e^-} le nombre d'électron dans le semi-conducteur et n_{h^+} le nombre de trou dans le semi-conducteur.

La conversion d'un photon en un électron est alors directement liée aux rendements de ces processus et le courant surfacique J_{sc} s'exprime selon :⁴⁸

$$J_{sc} = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} e \Phi_0(\lambda) \eta_{abs} \eta_{inj} \eta_{reg} \eta_{col} d\lambda \quad (2.5)$$

où η_{abs} correspond au rendement de conversion de la lumière en état excité (rendement d'absorption) et Φ_0 au flux de photon incident. Si l'on suppose que la cellule n'a pas d'absorption A autre que celle du colorant, on définit le rendement de conversion des photons incidents en courant électrique (IPCE) à une longueur d'onde λ donnée par :

$$IPCE(\lambda) = \eta_{abs}(\lambda) \eta_{inj} \eta_{reg} \eta_{col} = (1 - 10^{-A(\lambda)}) \eta_{inj} \eta_{reg} \eta_{col} \quad (2.6)$$

L'absorption de la cellule pouvant être obtenue par spectroscopie d'absorption (en utilisant une sphère d'intégration du fait des phénomènes de diffraction) et l'IPCE par des mesures de courant sous éclairage. Si bien que le produit $\eta_{inj} \eta_{reg} \eta_{col}$ peut être obtenu facilement. *A priori*, η_{reg} ne dépend pas de la longueur d'onde, η_{col} ne dépend que de l'intensité lumineuse qui varie avec la longueur d'onde sous spectre solaire et η_{inj} pourrait, du fait de l'injection par les états chauds notamment, montrer une dépendance spectrale.

L'optimisation d'une cellule à colorant consiste à améliorer les rendements des différents processus. Pour établir des liens entre structures et rendements, des méthodes de mesures fiables doivent être mises en place.

2.2. Spectroscopie ultrarapide des cellules solaires à colorant

La mesure des constantes cinétiques décrites en équation (2.2), (2.3) et (2.4) permet d'obtenir les rendements des différents processus. Du fait de la large gamme temporelle de ces processus, plusieurs techniques différentes sont employées. La partie 2.2.1 reviendra plus particulièrement sur l'utilisation de la spectroscopie ultrarapide (femtoseconde à nanoseconde) employée pour étudier l'injection et la recombinaison géminée.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) permet, par la modélisation de la cellule comme une suite de résistances de transport et de circuit RC de recombinaison d'obtenir les temps de recombinaison non géminée et de transport permettant l'évaluation du rendement de collection (k_{rec}, k_{tr}). Des méthodes de perturbation par des impulsions lumineuses peuvent aussi être utilisées pour obtenir les mêmes durées de vie.

La régénération des colorants est souvent étudiée par spectroscopie d'absorption transitoire (en anglais transient absorption spectroscopy, TAS) sur des gammes temporelles allant de la nanoseconde à la milliseconde. On peut ainsi mesurer la durée de vie du colorant après injection en présence ou non de l'électrolyte (k_{reg} , k_{gem}), ou le déclin associé à l'oxydant ou au réducteur du couple rédox (k_{reg} , k_{rec}).

Les cinétiques d'injection (et de recombinaison gémisée pour certains colorants organiques dans les types p) sont mesurées par spectroscopie ultrarapide basée sur des méthodes "pompe-sonde" détaillées ci-dessous. Le comptage de photons uniques corrélés en temps (en anglais time correlated single photon counting, TCSPC) permet une résolution temporelle de l'ordre picoseconde et est plus adapté lorsque l'injection est lente comme celle des complexes métalliques.¹⁰⁰

2.2.1. Utilisation d'impulsions lasers

L'utilisation d'impulsions pour l'excitation et la détection permet la résolution temporelle dans le même ordre de grandeur que celle des impulsions. Ainsi, les méthodes de spectroscopie ultrarapide utilisent des lasers délivrant des impulsions de quelques dizaines à quelques centaines de femtosecondes. De tels lasers sont aujourd'hui disponibles commercialement. En particulier les oscillateurs titane:saphir sont particulièrement prisés. Ces méthodes sub-picosecondes sont utilisées depuis les premières études de résolution de la cinétique d'IET.^{89,101-103}

2.2.1.1. Expérience pompe sonde

Dans une expérience pompe sonde, après excitation à l'aide d'une impulsion (pompe), l'évolution et la relaxation du système sont suivies au cours du temps. Ce suivi ne peut être assuré par une détection électronique car la résolution temporelle d'une telle détection est limitée à quelques picosecondes (caméras streak). Ainsi, des méthodes de détection optiques basées sur des portes temporelles (sondes) sont utilisées. Afin de conserver un délai temporel cohérent entre l'excitation et la détection, l'impulsion laser est séparée en deux impulsions synchrones. Ainsi, une expérience pompe/sonde peut être séparée en trois "blocs" correspondant à la génération d'impulsion, à l'excitation de l'échantillon et à la détection. Des schémas des expériences classiques d'absorption résolue en temps (TAS) de fluorescence résolue en temps (génération de somme de

fréquences, Fluorescence Upconversion, FU) sont représentés en **Figure 2.9** et **Figure 2.10**.

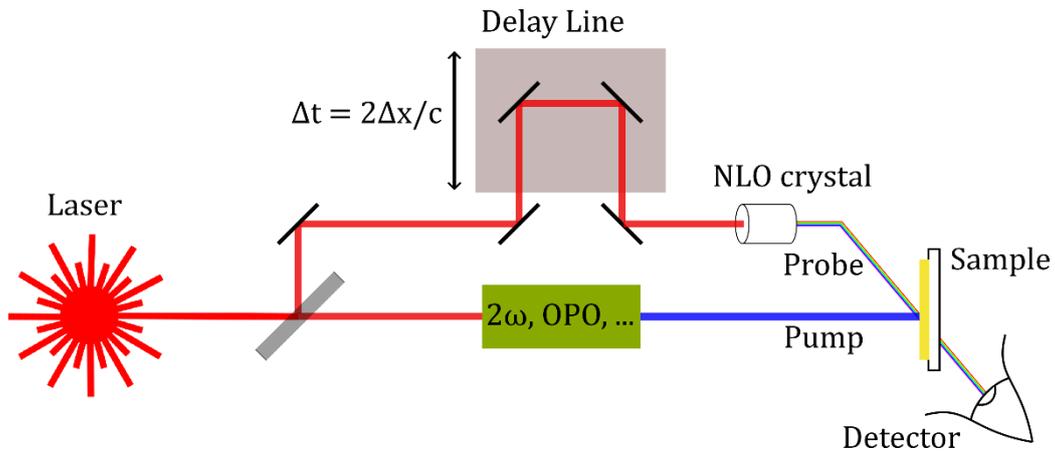


Figure 2.9. Schéma d'une expérience de TAS.

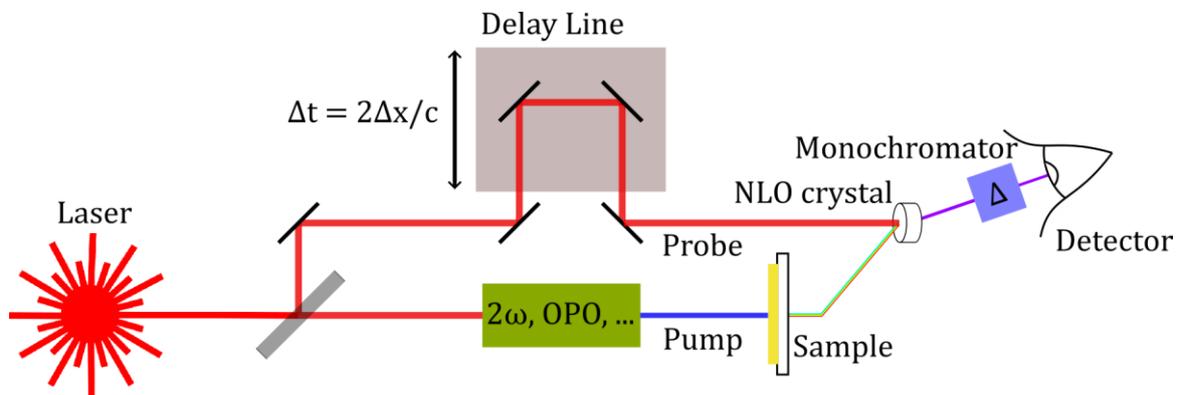


Figure 2.10. Schéma d'une expérience de FU.

Dans les deux expériences, après séparation du faisceau, une partie est utilisée pour l'excitation de l'échantillon. La longueur d'onde d'excitation est choisie par rapport à l'échantillon et peut être modifiée par optique non linéaire en la doublant en fréquence (2ω) ou en utilisant un Oscillateur Paramétrique Optique (OPO).

Dans la TAS, l'autre partie du faisceau est utilisée pour générer un continuum spectral (lumière blanche) à l'aide d'un cristal de CaF_2 par exemple, et qui fera office de sonde. Ce faisceau blanc permettra de mesurer l'absorption de l'échantillon à un temps t après excitation en superposant spatialement ce dernier avec le faisceau pompe sur l'échantillon. L'absorption transitoire ΔA est alors mesurée par le rapport des intensités lumineuses mesurées par le détecteur avec et sans excitation par la pompe.

Dans la FU,¹⁰⁴ la fluorescence émise par l'échantillon est collectée et superposée à la sonde ou "porte optique" dans un cristal non linéaire ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, BBO par exemple). Le

phénomène de génération de somme de fréquences permet la création de photons dont la fréquence correspond à la somme des fréquences de la fluorescence et de la sonde.

Auparavant, la porte est transportée par une ligne à retard composée d'un coin de cube monté sur un module de translation de précision micrométrique. Son déplacement d'une distance Δx décalent les impulsions pompe et sonde d'une distance $2 \times \Delta x$ correspondant à un décalage temporel $\Delta t = 2 \Delta x / c$ où c est la vitesse de la lumière dans le vide. Par variation de ce délai optique avec un contrôle micrométrique, il est possible d'obtenir l'évolution de l'absorption transitoire par TAS et de l'intensité de fluorescence par FU avec une résolution limitée par la durée des impulsions lasers (~ 100 fs).

2.2.1.2. Phénomènes détectés

Le signal d'absorption transitoire correspond à la somme de nombreux processus intervenant après l'excitation comme le blanchiment de l'état fondamental, l'absorption des états excités ou l'émission stimulée. Au contraire, la fluorescence résolue en temps ne détecte que l'émission depuis les états excités brillants (par opposition aux états non luminescents, dits états non radiatifs). Cette différence fondamentale est illustrée sur un diagramme de Perrin-Jablonski en **Figure 2.11**.

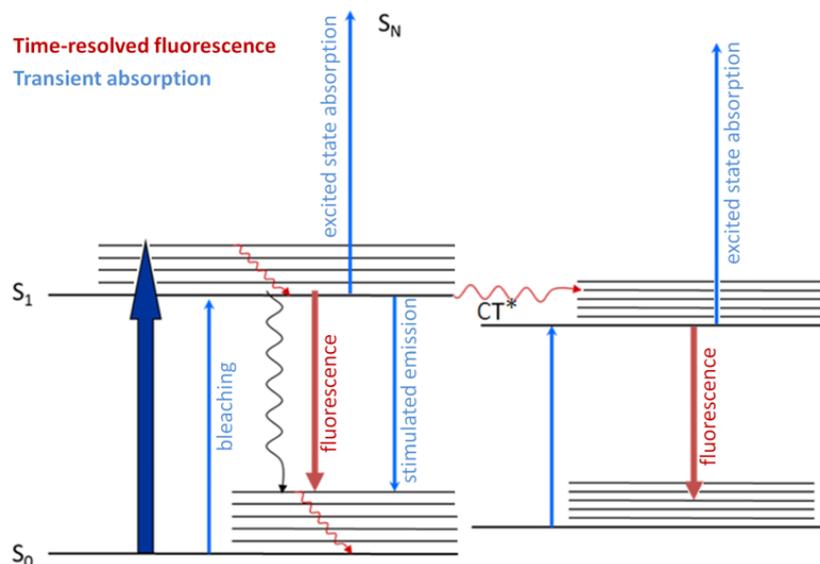


Figure 2.11. Diagramme de Perrin-Jablonski faisant apparaître un état à Transfert de Charge (CT) à l'état excité. Les phénomènes observables par TAS sont indiqués en bleu et par FU en rouge.

Ainsi, particulièrement dans le cas d'une cellule à colorant où le système est complexe, une superposition des bandes correspondants aux processus étudiés peut apparaître en TAS.^{68,105} Toutefois, la TAS permet classiquement l'observation du porteur de charge

injecté, du colorant oxydé (type n) ou réduit (type p) après injection et du colorant dans un état excité avant injection. La FU ne permet que l'observation de l'état excité ce qui simplifie l'analyse des données. Le déplacement spectral de l'émission permet d'obtenir des informations sur sa relaxation énergétique quand l'inhibition de la fluorescence informe sur les processus de relaxation.

2.2.1.3. Influence du régime impulsif d'excitation

Une cellule solaire fonctionne habituellement sous éclairage continu à une puissance de $10^5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (1 soleil). Les ordres de grandeur suivants peuvent alors être donnés pour une cellule de type n : environ une molécule de colorant se trouve dans un état post-injection (oxydé) sur tous les colorants adsorbés à la surface de 150 particules quand chacune de ces particules contient plus de 10 électrons injectés. Dans une expérience classique de TAS, l'échantillon est excité avec une énergie de $\sim 100 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 0,5 kHz ce qui correspond à une puissance moyenne de $5 \cdot 10^4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ mais à une puissance crête de $1 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Du fait de ce régime impulsif, les proportions des différentes espèces juste après l'excitation sont complètement différentes des conditions opératoires : des colorants adjacents sont excités simultanément et le nombre d'électrons (quelques-uns par particule)⁸⁸ correspond au nombre de colorants oxydés. Entre deux impulsions, le système est quasiment revenu à la normale puisque la durée de vie des électrons dans TiO_2 est de l'ordre de la milliseconde.

Dans une expérience classique de FU fonctionnant à 80 MHz, le faisceau d'excitation de $\sim 10 \text{ mW}$ est focalisé sur $\gtrsim 50 \mu\text{m}^2$ ce qui correspond à une puissance de $5 \cdot 10^8 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une puissance crête de $\sim 50 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'éclairage est alors bien supérieur aux conditions normales de fonctionnement de la cellule. Toutefois, étant donné la fréquence utilisée, l'évolution des électrons (ms) et de la régénération (μs) peuvent être considérées stationnaires. Le système excité correspond alors plus fidèlement au système en fonctionnement normal. En conclusion, il convient de vérifier l'influence de la puissance d'excitation dans les expériences sur des cellules photovoltaïques.

2.2.2. De la spectroscopie résolue en temps à la dynamique

Après la description des systèmes d'intérêt et des techniques permettant leur étude, un bref résumé des résultats récents est proposé ici. Les colorants reportés dans la suite présentent souvent des structures D- π -A proches de celles étudiées dans les chapitres 4 et

5. Ils arborent particulièrement le groupement TriPhénylAmine (TPA, parfois appelé triarylamine) comme groupement donneur, dénominateur commun à ce travail de thèse.

2.2.2.1. En solution

La spectroscopie stationnaire des colorants D- π -A basées sur le groupement TPA révèle une stabilisation particulière de l'état excité dans les solvants polaires. Inari *et al.* ont obtenu, pour une molécule composée d'un groupement TPA conjugué *via* un groupement thiophène (T) à un groupement accepteur naphthalimide (NI), une baisse linéaire de la fréquence du pic de fluorescence et du pic d'absorption avec l'augmentation du paramètre d'Onsager (Δf) qui caractérise la polarité du solvant.¹⁰⁶ Toutefois, la fluorescence est largement plus affectée que l'absorption. Cette stabilisation de l'état excité fluorescent est associée à une baisse de plusieurs ordres de grandeurs du rendement quantique de fluorescence. Ils suggèrent que le déplacement spectral entraîne une augmentation de la dynamique de conversion interne comme prédit par la loi de l'écart en énergie.¹⁰⁷ Ce comportement a été retrouvé dans de nombreuses molécules comparables.^{108,109}

Il correspond à la stabilisation d'un état fortement polarisé résultant de l'ICT et appelé état CT. Pour des structures utilisant des groupements cyanides comme accepteur, Ishow *et al.*^{108,110} ont ainsi postulé, à l'aide d'une analyse globale de données acquises par TAS, une suite de plusieurs états CT de plus en plus polarisés avec une géométrie de plus en plus déformée (TICT) expliquant ainsi une baisse de la force d'oscillateur de l'émission au cours de la stabilisation. L'état le plus polarisé, atteint uniquement dans les solvants très polaires, a une durée de vie d'une quinzaine de ps seulement. Qin *et al.*⁹⁶ ont remarqué des durées de vie similaires pour les colorants **P1** et **P3** ayant une structure "double accepteur" mais avec les mêmes groupements que précédemment. La spectroélectrochimie couplée à la TAS a permis de supposer une voie de relaxation par transfert électronique entre colorants. Flender *et al.*¹⁰⁵ et Fakis *et al.*¹¹¹ ont identifié une seconde voie de relaxation par TAS et FU attribué à l'état S₁ (embranchement entre S₁ et l'état CT) et à l'état S₂ (règle de Kasha brisée).

Enfin, des similitudes ont été remarquées^{108,112,113} entre la dynamique spectrale et la dynamique de solvatation mesurée pour la Coumarine 153 (**C153**),^{114,115} molécule supposée inerte, c'est-à-dire avec une faible réorganisation conformationnelle à l'état excité.

2.2.2.2. Sur films minces

La dynamique des colorants D- π -A adsorbés à la surface d'un semi-conducteur mésoporeux a été étudiée par FU (l'état excité peut relaxer par injection de charges)¹¹⁶⁻¹²⁵ ou par TAS (disparition de l'émission stimulée coïncidant avec le signal du colorant oxydé/réduit).^{93,96,98,105,121,126-131} A ma connaissance, les études ont largement été réalisées en transmission ce qui limite l'absorption du film étudié par la TAS.

L'étude sur film pose plusieurs problèmes. L'inhomogénéité du système est importante et l'environnement varie en fonction de la porosité, du lieu de sensibilisation, des co-adsorbants voisins... L'apparition de "domaines" de colorants adsorbés peut conduire à une relaxation excitonique pour une part de la population. En conclusion, un comportement non-exponentiel est attendu pour la relaxation, ce qui complique l'analyse. Un système référence, présentant également une structure mésoporeuse mais ne permettant pas l'injection est nécessaire afin d'évaluer la part de l'injection dans la relaxation. Des films de nanoparticules d'Al₂O₃ ou de ZrO₂ sont utilisés car leur gap et la position de leur bande de conduction/valence permettent de les classer comme isolants et interdisent l'injection de charges depuis le colorant excité. Le taux d'injection (η_{inj}) découle alors naturellement de la différence de durée de vie de l'état excité sur semi-conducteur (τ_{sc}) et sur isolant (τ_{iso})¹²³ :

$$\eta_{inj} = 1 - \frac{\tau_{sc}}{\tau_{iso}} \quad (2.5)$$

Il est toutefois suggéré que l'injection de charges peut se produire vers des états pièges inter-bandes dans Al₂O₃¹²¹ et ZrO₂.^{113,117,132} Cappel *et al.*¹³³ ont montré que le transfert de charge entre molécules de colorant (**D131**) à la surface de Al₂O₃ est le principal processus de relaxation du colorant excité en l'absence de co-adsorbant. Ces résultats n'ont pas été confirmé par Flender *et al.*¹⁰⁵ qui n'ont observé ni injection ni transfert de charge sur Al₂O₃ en utilisant le colorant **D49** qui possède toutefois une structure assez différente.

L'injection de charges produit un dipôle électrique résultat de la charge injectée et du colorant oxydé/réduit. Le champ électrique généré est à l'origine d'un effet Stark dont l'effet est visible sur le blanchiment correspondant à l'absorption du colorant. Fakis *et al.*¹²¹ n'ont pas constaté d'Effet Stark pour des colorants sur Al₂O₃ quand celui-ci a été mesuré sur ZrO₂. Cela prouve l'existence du processus d'injection de charges dans le cas de films de ZrO₂ sensibilisés. Pour Al₂O₃, il est également possible que la recombinaison de charge soit suffisamment rapide pour que l'effet Stark ne soit pas mesurable.

Enfin, certaines études sur films sont réalisées en présence d'électrolyte ou de solvant quand d'autres sont réalisées à l'air libre. Cela a une influence sur les dynamiques du fait de la complexité de l'interface¹³⁴ comme discuté en partie 2.1.2.5.

2.2.2.3. Cellules complètes

Les expériences pompe-sonde sont habituellement réalisées avec une géométrie de transmission. L'étude de cellules complètes, opaques et/ou diffusantes est alors impossible : des composants comme la contre électrode ou la couche diffusive sont retirés des systèmes complets.

Peu de groupes ont utilisé la TAS en réflexion^{135,136} pour étudier des cellules complètes. Ghadiri *et al.* ont développé un montage expérimental en réflexion avec une résolution temporelle inférieure à 200 fs en 2016. Ce montage leur permet un contrôle potentiostatique de l'échantillon reproduisant le fonctionnement de la cellule sous éclairage. Une dépendance du rendement d'injection vis-à-vis de la tension appliquée si celle-ci est proche de la V_{OC} a ainsi été montrée. McNeil *et al.*¹³⁷ ont obtenu les mêmes résultats par TCSPC en démontrant que la modification du niveau de Fermi de façon à remplir les pièges de charges entraîne la baisse de la cinétique d'injection. Dillon *et al.*⁶⁷ ont montré que même avec un colorant "inadapté" au NiO, c'est-à-dire qu'il ne sépare pas spatialement les charges pour freiner la recombinaison géminée, le remplissage des pièges en appliquant un potentiel permet d'obtenir un état à charges séparées de longue durée de vie.

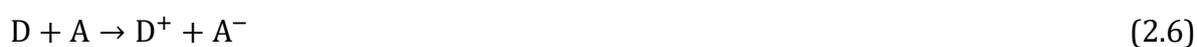
L'étude des cellules complètes doit être développée pour affiner la compréhension des cellules à colorant en fonctionnement.

2.3. Dynamiques moléculaires

Avant de revenir plus en détail sur les phénomènes sub-picoseconde et picoseconde tels que la relaxation des états excités, la solvatation ou l'injection qui seront le sujet de cette thèse, le formalisme associé à ces derniers est développé dans cette partie 2.3.

2.3.1. Transfert électronique

Le Transfert Electronique (ET) correspond à la réaction simple de transfert d'un électron depuis un donneur (D) vers un accepteur (A) selon l'équation :



2.3.1.1. Théorie de Marcus

La théorie de Marcus est basée sur une représentation diabatique de l'équation (2.6) représentée en **Figure 2.12** où les états sont représentés par des paraboles de même courbure.

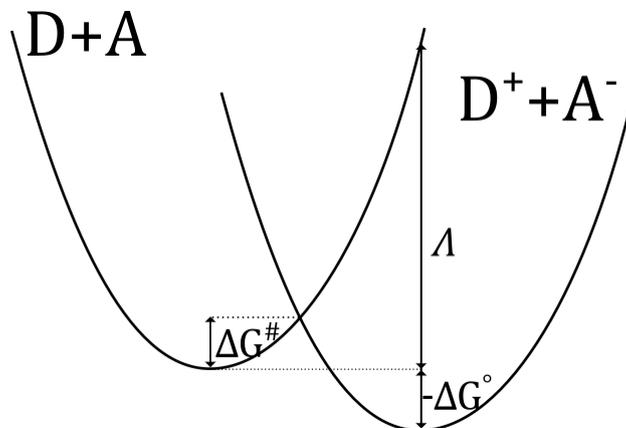


Figure 2.12. Diagramme d'énergie libre correspondant à la réaction (2.6) dans le formalisme de Marcus dans le cas $\Delta G^\ddagger \geq 0$.

La constante de vitesse de la réaction de l'ET est donnée par l'équation (2.7) qui se simplifie en considérant des états diabatiques paraboliques en fonction de l'énergie libre de réaction ΔG° et de l'énergie de réorganisation Λ :

$$k_{ET} = \kappa \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}\right) = \kappa \nu \exp\left(-\frac{(\Delta G^\circ + \Lambda)^2}{4\Lambda k_B T}\right) \quad (2.7)$$

où κ représente la constante de transfert (entre 0 et 1) et ν la fréquence de vibration associée à l'état de transition. Enfin, la constante de transfert peut également être exprimée en fonction du couplage électronique H entre les deux états sous la forme de l'expression (2.18).

$$k_{ET} = \frac{1}{h} |H|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\Lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^\circ + \Lambda)^2}{4\Lambda k_B T}\right) \quad (2.8)$$

Le formalisme de Marcus suppose que la constante de vitesse ne peut dépasser $\kappa \nu$ dans le cas où $\Delta G^\ddagger = 0$. Ensuite, toute stabilisation des produits entraînerait un ralentissement du transfert électronique.

L'énergie de réorganisation, dans le cas d'une évolution d'une espèce neutre à une espèce chargée peut fortement dépendre des interactions avec le solvant.¹³⁸

2.3.1.2. Transfert électronique photoinduit

Des transferts électroniques sont possibles à l'état excité si tant est que le processus est plus rapide que la relaxation. Cela est possible pour un couple donneur/accepteur à faible distance noté $D - A$. Le Transfert Electronique Photoinduit (PET) décrit alors la réaction (2.9).



Le formalisme de Marcus s'applique alors de façon identique entre les couples $(D - A)^*$ et $D^+ - A^-$.

2.3.1.3. Modèle de Gerischer

La théorie de de Marcus peut être étendue au système "semi-conducteur/colorant" et au transfert électronique à l'interface. Le modèle de Gerischer utilise une distribution en énergie du colorant à l'interface qui est en interaction avec un continuum d'état correspondant à la bande du semi-conducteur. Le modèle de Gerischer donné en équation (2.12) (voir la partie 2.4.2.1) consiste alors à sommer les différents ET possibles depuis l'état " $D + A$ " ou "colorant+semi-conducteur" vers une infinité d'états " $D^+ + A^-$ " correspondant au système "colorant oxydé/réduit+charge à une énergie E dans la bande du semi-conducteur". Ces interactions sont représentées en **Figure 2.13**.

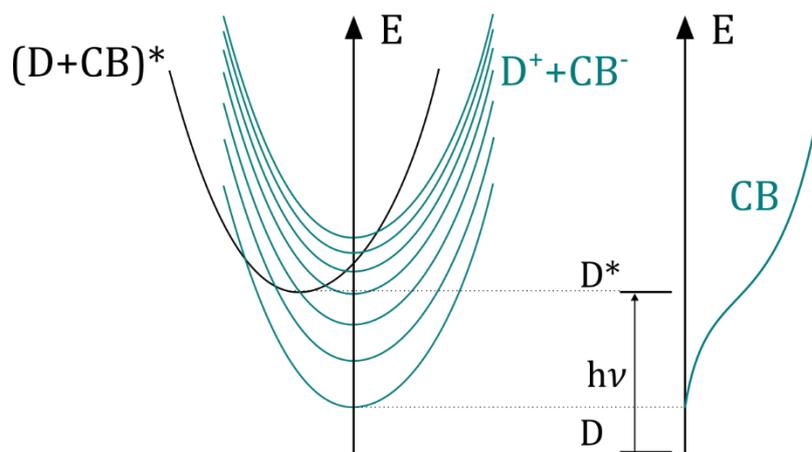


Figure 2.13. Schéma du modèle de Marcus-Gerischer pour le cas d'un colorant D injectant un électron dans la bande de conduction d'un semi-conducteur de type n .

Ces modèles considèrent des populations à l'équilibre. Or, dans les picosecondes qui suivent la photo-excitation le système composé de la cage de solvation et du chromophore n'est pas en équilibre.¹³⁹

2.3.2. Solvation

2.3.2.1. Fonction de la réponse spectrale

L'excitation verticale d'un chromophore engendre une situation hors équilibre où la cage de solvation n'interagit pas de façon optimale avec le nouveau dipôle correspondant au nouvel état électronique. Une relaxation de ce système, appelée solvation, suit l'excitation. Le principal effet est l'évolution de la fréquence moyenne de l'émission $\nu(t)$ qui diminue depuis sa valeur initiale $\nu(0)$ vers la valeur asymptotique correspondant à l'équilibre ν_∞ . La fonction de la réponse spectrale est alors donnée par l'équation :

$$C(t) = \frac{\nu(t) - \nu_\infty}{\nu(0) - \nu_\infty} \quad (2.10)$$

La différence entre la fréquence moyenne d'émission asymptotique et initiale est appelée déplacement de Stokes dynamique ($\Delta\nu_d = \nu_\infty - \nu(0)$) et quantifie l'importance de la relaxation énergétique.

2.3.2.2. Détermination expérimentale de la réponse spectrale

Les déclin de fluorescence résolus en temps d'un système présentant un déplacement de Stokes important montrent une inhibition ultrarapide de la fluorescence à des longueurs d'onde situées dans la partie bleue de la fluorescence stationnaire et une montée correspondante ("rise") aux longueurs d'onde situées dans la partie rouge de la fluorescence stationnaire. La mesure des spectres de fluorescence résolue en temps (TRFS) et leur ajustement permet l'obtention de la position moyenne de l'émission. Cette fonction est généralement ajustée par un déclin multi-exponentiel :

$$\nu(t) = \nu_\infty + (\nu(0) - \nu_\infty) \sum_i a_i \exp(-t/\tau_i) \quad (2.11)$$

Ainsi la fonction de la dynamique de solvation est ajustée par un déclin multi-exponentiel.

2.3.2.3. Molécules sondes et temps de solvation tabulés

La dynamique de solvation a été étudiée et tabulée pour un certain nombre de fluorophores "sondes". Ces molécules sont choisies car leur relaxation spectrale est uniquement due aux interactions avec le solvant. Elles doivent être solubles dans beaucoup de solvants et ne pas présenter d'interactions spécifiques avec ces derniers. L'énergie libre de la molécule sonde forme alors une parabole en fonction de la

coordonnée de solvation, coordonnée de réaction associée au réarrangement de la cage de solvation.

Maroncelli *et al.* ont tabulé les amplitudes et temps caractéristiques dans de nombreux solvants organiques usuels pour la Coumarine 153.^{114,115} La dynamique mesurée représente alors une approximation de la dynamique de solvation "pure".

La comparaison de la fonction $C(t)$ mesurée pour un fluorophore quelconque et de celle tabulée pour la **C153** permet d'apprécier l'importance de la solvation dans la relaxation de la molécule.

2.4. Effets de l'environnement sur le processus d'injection dans les colorants D- π -A

Dans cette partie, l'effet de l'environnement sur la relaxation de l'état excité des colorants "push-pull" et sur leur cinétique d'injection sera abordé au travers du formalisme précédemment décrit.

2.4.1. Relaxation de l'état excité

2.4.1.1. Relaxation électronique

Le colorant absorbe un photon le portant, depuis l'état fondamental S_0 dans un état électronique et vibrationnel excité S_1 . Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, cet état excité a la même géométrie que l'état fondamental et est appelé point Franck-Condon (S_1/FC). Comme toute molécule excitée, le colorant subit une désexcitation vibrationnelle (refroidissement) et éventuellement électronique vers un minimum local de l'état S_1 entre 0,1 et quelques picosecondes. Le changement de dipôle électronique et éventuellement de structure entraîne le réarrangement de la sphère de solvation sur la même gamme temporelle.

Pour les "push-pull", l'absorption d'un photon entraîne une très forte polarisation de la molécule lors de l'ICT et la solvation entraîne donc une forte stabilisation énergétique accompagnée d'un grand déplacement de Stokes. La présence d'une relaxation électronique à l'état excité est encore discutée.^{105,110,140} La **Figure 2.14** représente l'évolution des interactions soluté/solvant dans le cadre d'un tel changement à l'état excité. Ce processus dépend du solvant et se déroule entre 1 et 10 ps.^{114,115}

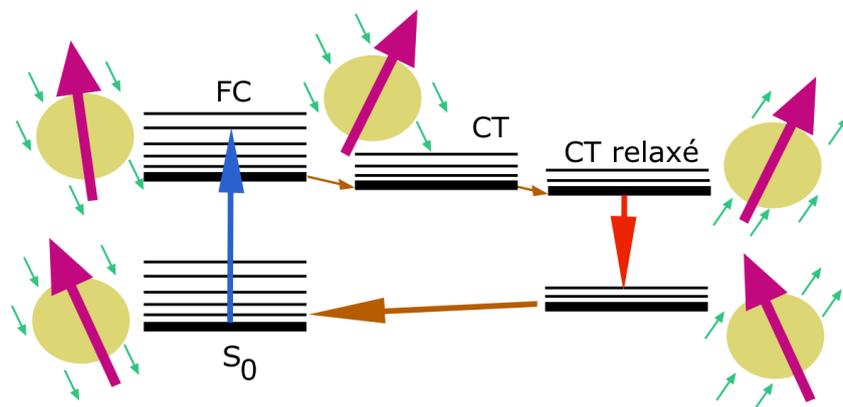


Figure 2.14. Schéma de l'interaction dipôle-dipôle et de la réorganisation de la cage de solvant (solvatation) due à un changement de polarisation soudain (excitation puis changement de nature électronique à l'état excité) produisant un effet de déplacement de Stokes important.

2.4.1.2. Conversion interne vers l'état fondamental

Flender *et al.* ont étudié la durée de vie moyen d'un colorant D- π -A (**D49**) dans différents milieux : en solution et adsorbé sur films d' Al_2O_3 . Il apparaît que durée de vie du colorant **D49** est gouvernée par loi de l'écart en énergie qui prédit la cinétique de conversion interne vers l'état fondamental (k_{nr}) en fonction de la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental (voir **Figure 2.15**). Comme mentionné plus haut, la conversion interne dans les solvants les plus polaires, comme l'ACN qui modélise l'électrolyte classique des cellules à colorant, est très rapide. Les durées de vie de l'état excité sont dès lors réduites à quelques dizaines de picosecondes.

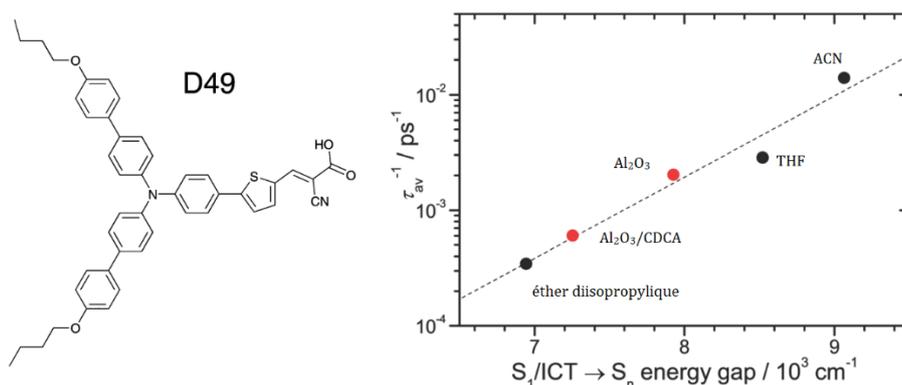


Figure 2.15. Durée de vie moyenne de l'état CT (nommé S_1/ICT) du colorant **D49** en fonction de l'énergie de l'absorption de l'état excité dans différents milieux déterminés par TAS par Flender *et al.* Issus de la référence ¹⁰⁵.

2.4.1.3. Effet sur la fluorescence du processus de relaxation

Ces fortes relaxations dans les solvants polaires ont plus qu'un effet de déplacement vers le rouge du spectre de fluorescence. Puisque les colorants absorbent fortement, l'état S_1/FC est émissif : sa constante radiative (k_r) est élevée. Le changement conformationnel vers l'état S_1/CT peut amplifier le caractère CT, diminuer la conjugaison et donc entraîner une baisse de cette constante radiative.

Par ailleurs, l'augmentation de la constante de vitesse non radiative k_{nr} entraîne la diminution de la durée de vie de fluorescence τ_f .

2.4.2. Processus d'injection

2.4.2.1. Effets de l'environnement sur la constante cinétique d'injection

Le processus d'injection est très étudié dans les cellules de type n et a été décrit par de nombreux articles de revues.^{88,91,92}

Le colorant est choisi pour que l'énergie de l'état S_1 soit supérieure au niveau de la bande de conduction (photoanode) ou l'énergie de l'état S_0 au niveau de la bande de valence (photocathode) du semi-conducteur. Il répond ainsi aux conditions nécessaires pour qu'un processus de transfert d'électron à l'interface (en anglais interfacial electron transfer, IET) se produise. La cinétique de ce processus est modélisée dans le cadre du modèle de Gerischer^{89,90} représenté sur la **Figure 2.5** et dépend du recouvrement de la densité d'état $D(E)$ du semi-conducteur. Dans le cas des photoanodes, l'état excité de la molécule peut injecter un électron dans la bande de conduction. Pour les photocathodes, le dépeuplement de l'état fondamental permet l'injection d'un trou dans la bande de valence depuis l'état fondamental. La cinétique de l'injection de charges semble suivre le modèle de Marcus-Gerischer décrit en équation (2.12).^{89,141}

$$k_{inj} = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} D(E) |H(E)|^2 \frac{1}{\sqrt{4 \pi \Lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Lambda + |E_{CB/BV} - E^\circ| + E)^2}{4 \Lambda k_B T}\right) dE \quad (2.12)$$

où $H(E)$ est le terme de couplage électronique entre le colorant excité et le semi-conducteur, E° est le potentiel redox du couple mis en jeu, Λ l'énergie de réorganisation et $E_{CB/BV}$ correspond au bord de la bande de conduction (type n) ou de la bande de valence

(type p).^f Le facteur le plus important dans l'équation (2.12) est probablement la densité d'état $D(E)$ du semi-conducteur qui augmente rapidement avec l'augmentation de $E-E_{CB}$ (type n) ou de $E_{BV}-E$ (type p) noté ΔE_{inj} .

L'injection de charges peut s'effectuer dans les mêmes gammes temporelles que la relaxation de l'état excité pour les molécules organiques^{105,113,126,130,142-144} comme pour les complexes de métaux.^{66,102,145} On distingue alors plusieurs cinétiques d'injection depuis les "états chauds" (juste après absorption, avant thermalisation) ou après relaxation et/ou solvataion.¹⁴⁶ Cette injection depuis les niveaux chauds ne rentre pas en compte dans le modèle de Marcus-Gerischer.

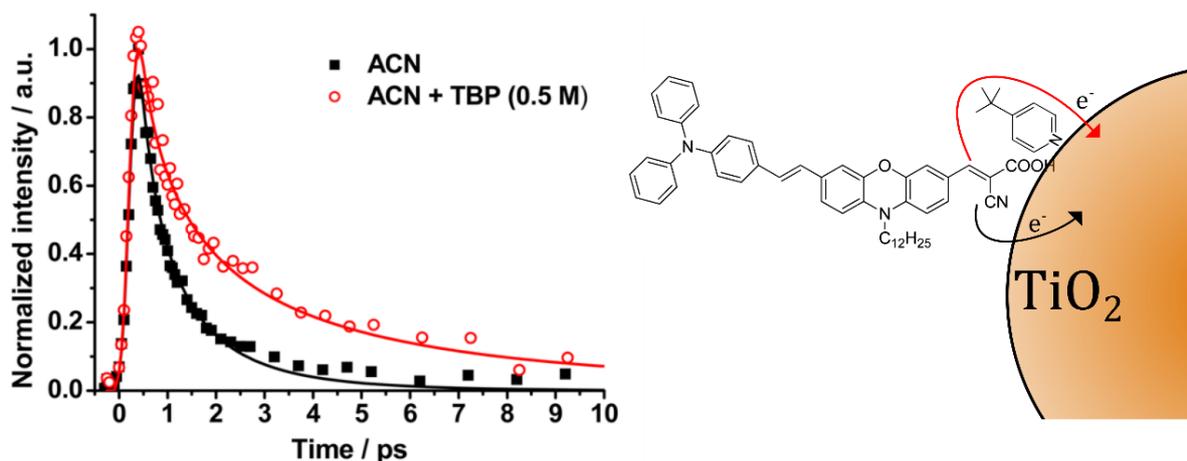


Figure 2.16. Déclin de fluorescence du colorant **TH305** adsorbé sur TiO_2 en présence (rouge) ou non de TBP (noir) dans le solvant. L'inhibition de la fluorescence est due à l'injection d'un électron dans une particule de TiO_2 comme schématisé à droite. Adapté de la Figure 4 de la référence ¹¹⁹.

Le processus d'injection est également considérablement ralenti en présence de l'électrolyte.⁸⁸ Une hypothèse à cette observation est que le milieu complexe de l'électrolyte modifie le niveau de la bande du semi-conducteur. Ainsi, à titre d'exemple, Ziótek *et al.* ont montré en 2012 la diminution de la constante d'injection à la suite de l'adsorption de TBP à la surface de TiO_2 .¹¹⁹ Ces résultats sont résumés dans la **Figure 2.16**. Dans cet exemple, l'adsorption de TBP augmente le niveau du bord de la bande de conduction ce qui entraîne une diminution de ΔE_{inj} mais aussi de la densité d'état à l'énergie de l'état excité du colorant et donc une plus faible cinétique d'injection d'après la fonction (2.12). Une autre hypothèse est que les ajouts modifient les dipôles à la surface

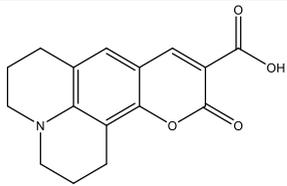
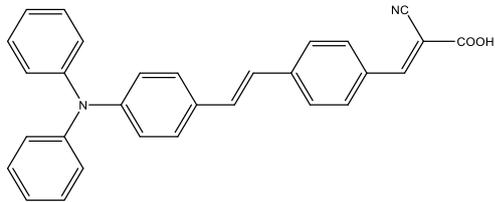
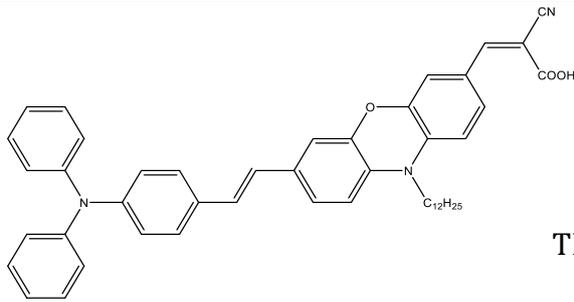
^f Cette formule n'est, à ma connaissance, vérifiée que dans le cas des types n. Cependant, elle est aussi applicable aux cellules de type p en considérant la bande de valence du semi-conducteur comme donneuse et le niveau S_0 du colorant comme accepteur.

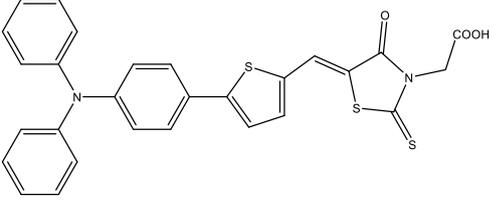
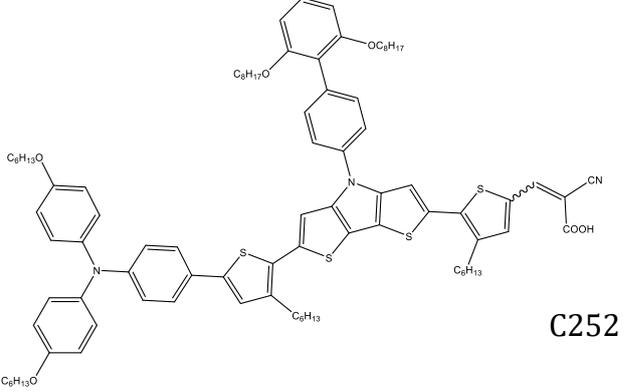
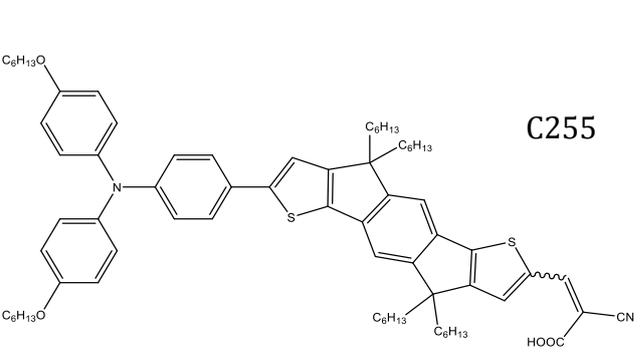
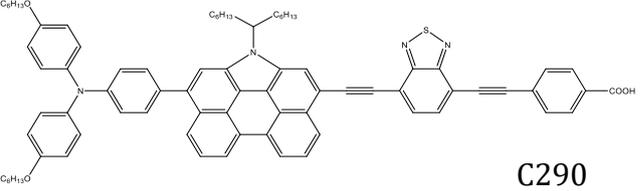
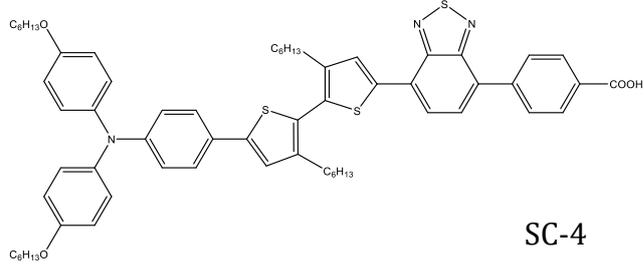
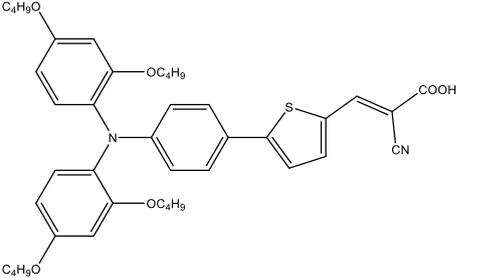
du semi-conducteur, entraînant ainsi une modification du terme de couplage électronique.¹⁴⁷

2.4.2.2. Cinétiques d'injection dans la littérature

Les temps caractéristiques d'injection dépendent bien sûr du colorant et de l'état du semi-conducteur. Une liste non exhaustive de quelques temps caractéristiques moyens d'injection $\langle \tau_{inj} \rangle$ dans des cellules complètes ou quasi-complètes (solvants, et ajouts) est donnée en **Tableau 2.1**.

Les temps caractéristiques obtenus par FU indiqués dans le **Tableau 2.1** ne correspondent pas à des analyses des spectres de fluorescence résolue en temps comme réalisées dans les chapitres 4 et 5 mais à une analyse à une longueur d'onde unique. De la même façon, dans le cas de la TAS, même si une analyse dite "globale" (spectrale) a été effectuée, un chevauchement de plusieurs bandes peut amener dans certains cas à des erreurs systématiques.

Molécule	Système	$\langle \tau_{inj} \rangle^a$	Méthode	Réf
Type n				
 C343	TiO ₂ , I ⁻ /I ₃ ⁻ , PC ^b	7 ps	FU-déclin (TiO ₂ /Al ₂ O ₃)	116
	ZnO, I ⁻ /I ₃ ⁻ , PC ^b	77 ps	FU-déclin (ZnO/Al ₂ O ₃)	
 TPC1	TiO ₂ , Iodolyte AN-50 ^c	16 ps	FU-déclin	118
 TH305	TiO ₂ , Iodolyte AN-50 ^c	1,5 ps	FU-déclin	119

 <p style="text-align: center;">L1</p>	<p style="text-align: center;">TiO₂, Li⁺, TBP, ACN</p>	<p style="text-align: center;"><0,2 ps</p>	<p style="text-align: center;">NIR TAS</p>	<p style="text-align: center;">98</p>
 <p style="text-align: center;">C252</p>	<p style="text-align: center;">TiO₂, Li⁺, TBP, Co-bpy^d, ACN</p>	<p style="text-align: center;">2,4 ps</p>	<p style="text-align: center;">FU-déclin (TiO₂/Al₂O₃)</p>	<p style="text-align: center;">120</p>
 <p style="text-align: center;">C255</p>	<p style="text-align: center;">TiO₂, Li⁺, TBP, Co-phen^e, ACN</p>	<p style="text-align: center;">5,9 ps</p>	<p style="text-align: center;">FU-déclin (TiO₂/Al₂O₃)</p>	<p style="text-align: center;">122</p>
<p style="text-align: center;">7,4 ps</p>	<p style="text-align: center;">TAS (TiO₂/Al₂O₃)</p>			
 <p style="text-align: center;">C290</p>	<p style="text-align: center;">TiO₂, I⁻/I₃⁻, GNCS^g, NBB^h, DMII/EMIIⁱ</p>	<p style="text-align: center;">~3 ps^f</p>	<p style="text-align: center;">FU-spectre (TiO₂/Al₂O₃)</p>	<p style="text-align: center;">124</p>
 <p style="text-align: center;">SC-4</p>	<p style="text-align: center;">TiO₂, I⁻/I₃⁻, GNCS^g, NBB^h, DMII/EMIIⁱ</p>	<p style="text-align: center;">~10 ps^f</p>	<p style="text-align: center;">FU-spectre (TiO₂/Al₂O₃)</p>	<p style="text-align: center;">125</p>
 <p style="text-align: center;">D35</p>	<p style="text-align: center;">TiO₂, ACN</p>	<p style="text-align: center;"><0,1 ps</p>	<p style="text-align: center;">vis-NIR TAS</p>	<p style="text-align: center;">130</p>
<p style="text-align: center;">TiO₂, EMII</p>	<p style="text-align: center;"><0,1 ps</p>			

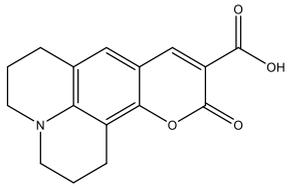
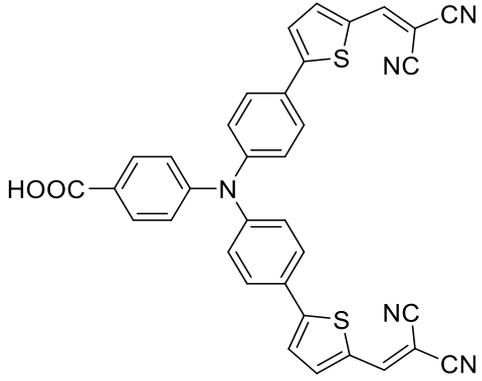
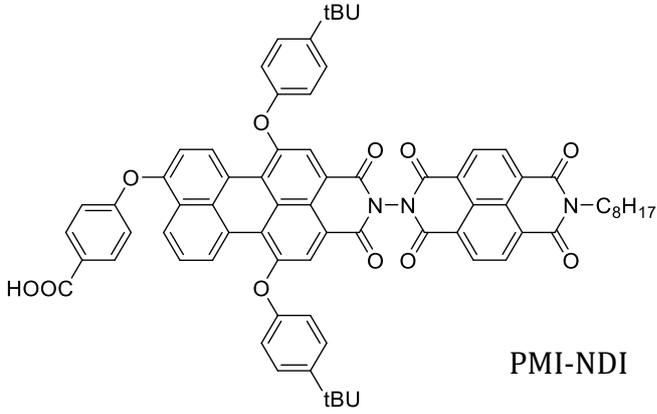
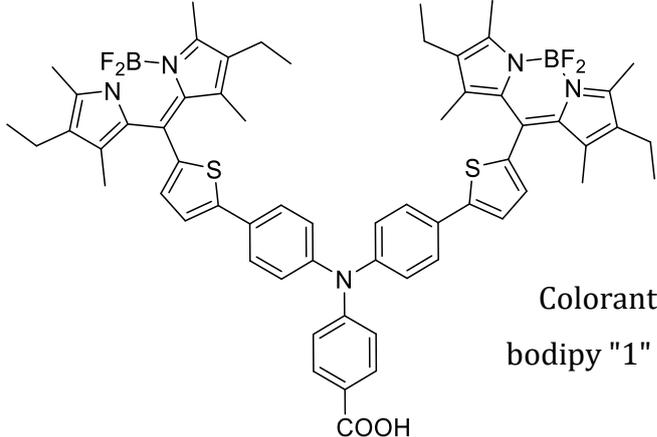
Type p				
 <p style="text-align: center;">C343</p>	NiO, à l'air libre	~0,2 ps	vis TAS	93
 <p style="text-align: center;">P1</p>	NiO, Li ⁺ , ACN	0,2 ps	vis TAS	96
 <p style="text-align: center;">PMI-NDI</p>	NiO, I ⁻ /I ₃ ⁻ , PC ^b	1 ps	vis TAS	127
	NiO, Li ⁺ , PC ^b	0,2 ps 1,5 ps ⁱ		128
	NiO, I ⁻ /I ₃ ⁻ , PC ^b	0,3 ps 2,1 ps ⁱ		
	NiO, Li ⁺ , Co(dtb) ^k , PC ^b	0,3 ps 2,5 ps ⁱ		
 <p style="text-align: center;">Colorant bodipy "1"</p>	NiO, Li ⁺ I ⁻ /I ₃ ⁻ , PC ^b	~1 ps	vis TAS TR-IR	129,144

Tableau 2.1. Formules topologiques de quelques colorants organiques et temps caractéristiques moyens d'injection correspondants relevés dans la littérature. ^aDans le cas de rendements d'injection proches de l'unité, ces temps correspondent aux durées de vie de la fluorescence, ^bpropylène carbonate, ^célectrolyte commerciale de Solaronix (I⁻/I₃⁻, TBP, ACN), ^dtris(2,2'-bipyridine)cobalt (II) (réducteur rédox de l'électrolyte), ^etris(1,10-phenanthroline)cobalt (II) (réducteur rédox de l'électrolyte), ^fce temps caractéristique est une approximation car les auteurs des réf ^{124,125} proposent un temps

d'injection dépendant de la longueur d'onde de fluorescence, ^sguanidinium thiocyanate, ^hN-butylbenzimidazole, ⁱliquides ioniques iodure de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium (EMII) et iodure de 1,3-diméthylimidazolium (DMII), ^jles amplitudes associées aux deux temps caractéristiques donnés ne sont pas fournies dans la réf ¹²⁸ et le temps caractéristique moyen ne peut être calculé, ^ktris(4,4'-di-t-butyl-2,2'-bipyridine)cobalt (II/III) (rédox de l'électrolyte).

Pour la Coumarine 343 (**C343**), l'injection est 10 fois plus lente sur ZnO que sur TiO₂ montrant l'influence du semi-conducteur, quand bien même les niveaux d'énergie de la bande de conduction sont similaires (-4,21 eV pour TiO₂ contre -4,19 eV pour ZnO). Les colorants D-π-A **TPC1**, **TH305** et **L1** ont des structures proches et la seule variation du groupement accepteur (et donc de la LUMO) modifie le taux d'injection d'un ordre de grandeur entre **TPC1** et **TH305**. Les colorants **C252** et **C255** montrent des temps d'injection picosecondes pour une structure D-π-A-π-A. Le solvant organique peut être remplacé par des liquides ioniques tout en conservant le même ordre de grandeur pour l'injection (**SC-4** et **C290**). Enfin pour les colorants conçus pour les cellules de type p, les temps d'injection semblent plus rapides mais le nombre d'étude, en cellule complète notamment, est beaucoup plus faible et une très faible influence de l'environnement est remarquée pour le colorant **PMI-NDI**.

2.4.3. Compétition entre les différents processus

La relaxation et l'injection sont en compétition pour les colorants organiques. La stabilisation de l'état excité entraîne une diminution de ΔE_{inj} et de k_{inj} . En plus de cet effet, l'utilisation de solvants polaires mène à des stabilisations énergétiques importante par solvatation et la conversion interne est alors très rapide (10-100 ps).

Les systèmes sont complexes et la nature de l'influence des composants peut être remise en cause. Par exemple, le co-adsorbant **CDCA** utilisé pour diminuer la formation d'agrégats et d'exciton semble diminuer la polarité de l'environnement du colorant et augmenter la durée de vie du colorant dans le cas de la référence ¹⁰⁵ décrite par la **Figure 2.15**.

2.5. Conclusion et but de la thèse

Les cellules à colorant ont été largement améliorées et étudiées au cours des 25 dernières années. Il s'agit en effet d'un système transverse reposant sur une part importante de la recherche fondamentale en chimie-physique, en transfert d'électrons, d'énergie et en chimie de l'interface des semi-conducteurs des 50 dernières années.

Le système est complexe et a été étudié pièce par pièce à l'aide de systèmes modèles. Il en résulte un nombre important d'interrogations sur l'effet de l'environnement sur les cinétiques d'injection. Nous nous interrogeons principalement sur le rôle de la solvation de l'état CT des colorants D- π -A dans la diminution de l'efficacité de la séparation des charges.

Ces dynamiques sont ultrarapides (sub-picoseconde à picoseconde) et ne peuvent être étudiées par spectroscopie qu'en utilisant des méthodes pompe-sonde avec de telles résolutions temporelles. Par ailleurs, l'étude de cellules complètes et donc opaques est difficile par les méthodes classiques. Des techniques avec une géométrie en "réflexion" sont nécessaires. Les expériences basées sur la spectroscopie transitoire par Moser *et coll.* en utilisant cette géométrie ont amené de nouveaux résultats prometteurs.¹³⁶ L'utilisation de la fluorescence résolue en temps dans la même géométrie permettrait l'étude de la dynamique d'injection, y compris dans les systèmes où l'analyse des données issues de la spectroscopie d'absorption transitoire est compliquée par la superposition de signaux. La technique de la génération de somme de fréquences a largement été utilisée pour étudier les processus de relaxation de l'état excité et constitue une méthode de choix pour les études que nous souhaitons réaliser.

Ainsi, mon travail de thèse consiste en l'étude des colorants D- π -A, à leur intégration dans des cellules à colorant et à leur étude par spectroscopie de fluorescence résolue en temps. Pour ce faire, un dispositif utilisant la génération de somme de fréquences en "réflexion" a été réalisé.

Chapitre 3 : Conception d'une expérience de fluorescence résolue en temps pour l'étude des cellules complètes

Les cellules à colorant sont opaques et diffusives. Afin d'étudier leur fluorescence résolue en temps, les photons émis doivent être recueillis dans le même demi-espace où se propage le faisceau pompe.

Nous avons donc cherché à réaliser un montage expérimental utilisant cette géométrie "en réflexion". Notre dispositif devra permettre l'étude des processus d'injection et doit donc avoir une résolution temporelle sub-picoseconde. Il doit aussi permettre la détection dans le visible et le proche infrarouge afin de couvrir le domaine de la fluorescence des colorants push-pull à température ambiante.

De nombreux dispositifs de génération de somme de fréquences (FU) destinés à l'étude de fluorophores en solution se basent sur une géométrie en transmission. La solution est alors contenue dans une cellule transparente que le faisceau pompe va traverser et exciter dans toute sa longueur. Ces dispositifs ont été largement utilisés pour étudier l'injection des colorants dans les films mésoporeux et ce depuis les premières études dans le domaine.¹⁴² Notre équipe dispose d'un tel dispositif basé sur une géométrie "en transmission" depuis plus de 20 ans. C'est ce montage expérimental qui a été utilisé pour l'étude des colorants push-pull en solution, présentée au chapitre 4. Dans ce chapitre, nous présentons en détail la technique de génération de somme de fréquences et le montage et fonctionnement du dispositif "en réflexion" utilisé dans le chapitre 5. L'utilisation de la FU "en réflexion" pour l'étude du processus d'IET a par exemple été rapporté par l'équipe du Pr. E. Diau.¹⁰³

3.1. Retour sur le principe de génération de somme de fréquences

Cette section vise à compléter la description réalisée au chapitre 2 (partie 2.2.1.).

3.1.1. Description générale d'une expérience de génération de somme de fréquences "en réflexion"

Le schéma général d'une telle expérience a été donné en **Figure 2.10**. Le dispositif "en transmission" est, quant à lui, décrit en annexe 1.

Brièvement, le faisceau laser impulsif est séparé en deux parties. La première sera transformée par optique linéaire en un faisceau d'excitation (pompe) à la longueur d'onde souhaitée. Ce faisceau d'excitation est focalisé sur l'échantillon qui va émettre un signal dont l'intensité I_f dépend de la longueur d'onde et du temps. Cette émission est composée de nombreuses fréquences de fluorescence ν_f . A l'aide de miroirs paraboliques, la fluorescence est collectée et focalisée sur un cristal non linéaire, dans notre cas de β -borate de baryum (BBO).

La seconde partie du faisceau laser constitue la sonde dont on notera l'intensité par I_{probe} et la fréquence par ν_{probe} . Après le passage par une ligne à retard et donc l'acquisition d'un délai contrôlé, la sonde est focalisée et superposée spatialement à la fluorescence dans le cristal de BBO. L'effet non linéaire de FU permet alors la création d'un signal fréquence somme ν_{sum} et d'intensité I_{sum} . Les différentes intensités et fréquences son alors liées par :

$$I_{sum}(t, \lambda) = k(\lambda)[I_f(t, \lambda) \times I_{probe}] \quad (3.1)$$

$$\nu_{sum} = \nu_f + \nu_{probe} \quad (3.2)$$

où $k(\lambda)$ est la sensibilité spectrale du processus de FU. Les équations (3.1) et (3.2) montrent que la détection du signal somme permet la mesure indirecte de l'intensité et de la fréquence de la fluorescence car le faisceau sonde est parfaitement connu.

3.1.2. Forme du signal et porte optique

Les impulsions pompe et sonde peuvent être approximées par des gaussiennes dont la durée impulsif est définie par la largeur à mi-hauteur (en anglais full width at half maximum, *fwhm*). Cette durée impulsif n'est pas suffisamment courte devant les phénomènes d'étude pour que l'impulsion soit assimilée à une fonction de Dirac. Ainsi, la fluorescence émise correspond à la convolution de l'impulsion pompe et de la fluorescence.

Nous noterons τ le délai temporel du faisceau sonde par rapport au signal de fluorescence et I_{pump} l'intensité de l'impulsion pompe. L'équation (3.3) vient alors préciser l'équation (3.2) :

$$I_{sum}(t, \tau, \lambda) = k(\lambda) \cdot I_{probe}(\tau, t) \otimes (I_{pump}(t) \otimes I_f(t, \lambda)) \quad (3.3)$$

Du fait de la relative instantanéité de la sonde devant la fluorescence, celle-ci peut être considérée comme une fonction porte d'une durée correspondant à sa *fwhm* centrée sur τ ($\Pi(\tau)$), ce qui simplifie l'équation précédente. La sonde est ainsi appelée "porte optique" car elle sélectionne une partie de la fluorescence. Ce fonctionnement est schématisé par la **Figure 3.1**.

$$I_{sum}(\tau, \lambda) = I_0 \cdot k(\lambda) \cdot \Pi(\tau) \otimes (I_{pump} \otimes I_f(t, \lambda)) \approx k'(\lambda) \cdot I_{pump} \otimes I_f(\tau, \lambda) \quad (3.4)$$

Le balayage en τ à l'aide de la ligne à retard permet de reconstruire le signal convolué de la fluorescence qui peut être déconvolué analytiquement par mesure de la fonction d'appareil.

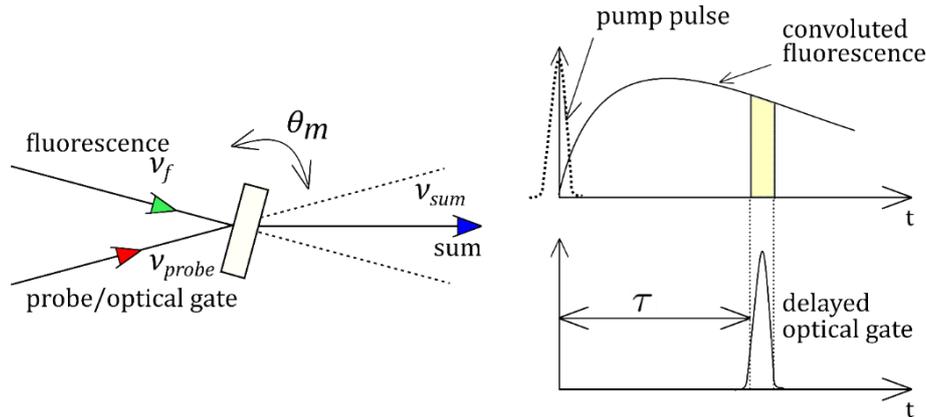


Figure 3.1. Principe de la porte optique par l'impulsion sonde.

3.1.3. Angle d'accord de phase

Dans le dispositif historique de FU, la sensibilité spectrale $k(\lambda)$ n'est pas nulle que sur un très faible intervalle centré sur une longueur d'onde dépendant de l'angle d'accord de phase θ_m défini par l'angle que forme le cristal de BBO avec la fluorescence et la sonde comme représenté sur la **Figure 3.2**.

Les équations qui permettent le calcul de l'angle d'accord de phase correspondent au processus de mélange de fréquence dans un cristal anisotrope à une direction extraordinaire.¹⁴⁸ La **Figure 3.2** représente un cristal de BBO où se recouvrent deux ondes se propageant dans une direction ordinaire (notée o) et où la somme résultante se propage dans la direction extraordinaire (notée e). L'équation (3.5) exprime cet angle

d'accord de phase en fonction des longueurs d'onde de la (λ_{sum}) de la fluorescence (λ_f) et de la sonde (λ_{probe}) :

$$\sin^2 \theta_m = \frac{\left(n_{o,probe} \lambda_{sum} / \lambda_{probe} + n_{o,f} \lambda_{sum} / \lambda_f \right)^{-2} - n_{o,sum}^{-2}}{n_{e,sum}^{-2} - n_{o,sum}^{-2}} \quad (3.5)$$

où $n_{e/o,i}$ est l'indice de réfraction à la longueur d'onde de i dans la direction ordinaire ou extraordinaire.

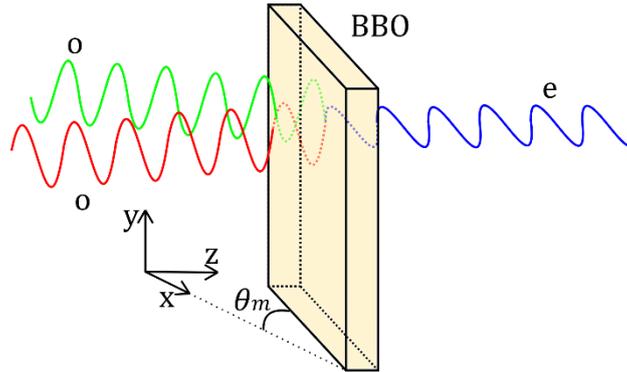


Figure 3.2. Schéma de la génération de somme de fréquences de type I ($o + o \rightarrow e$) dans un cristal de BBO. Le cristal et les rayons incidents forment l'angle d'accord de phase θ_m .

Comme un angle d'accord de phase correspond à une longueur d'onde de fluorescence, il n'est pas possible en utilisant cette méthode de favoriser le processus de génération de somme de fréquences pour plusieurs longueurs d'onde en même temps. Toutefois, la sélection de la longueur d'onde de fluorescence qui sera sommée et donc détectée s'effectue par simple rotation du cristal.

3.1.4. Spectres de fluorescence résolue en temps

La mesure d'un déclin de fluorescence à une longueur d'onde donnée n'est pas suffisante car les phénomènes de relaxation vibrationnelle et de solvation se déroulent dans une gamme de temps comparable aux processus d'injection et de relaxation électronique. Afin de s'affranchir de ces composantes dans l'analyse, la mesure des TRFS est nécessaire.

L'angle d'accord de phase et le délai imposé par la ligne à retard permettent de mesurer l'intensité de somme pour toute longueur d'onde et temps. Au préalable, l'efficacité de génération de la somme $k(\lambda)$ doit être mesurée à l'aide d'une référence.

Par ailleurs, la dispersion doit être compensée par la connaissance de la dépendance en longueur d'onde de l'indice de réfraction des milieux dispersifs (filtre, cristal non

linéaire...) traversés par la fluorescence. Parallèlement, des méthodes d'acquisition basées sur des géométries non colinéaires permettent de mesurer la fluorescence à plusieurs longueurs d'onde et donc des TRFS simultanément.^{149,150} Moins développée et non utilisée dans notre laboratoire, cette méthode ne sera pas développée ici malgré son apparente supériorité.¹⁵¹

3.1.5. Choix du cristal et polarisation de la détection

Un cristal non linéaire pour la génération de somme de fréquences possède un axe extraordinaire et deux axes ordinaires. L'angle d'accord de phase dépend de la polarisation de la fluorescence et de la pompe. Quand la fluorescence et la sonde sont polarisées dans une direction ordinaire, on parle d'utilisation du cristal non linéaire en type I. Quand l'un de deux est polarisé dans la direction extraordinaire, on parle d'utilisation en type II. Dans les deux cas, la somme est polarisée dans la direction extraordinaire. La dépendance de l'angle d'accord de phase au type d'utilisation et le coefficient d'efficacité de la génération de somme de fréquences en fonction de la longueur d'onde de fluorescence pour un cristal de BBO sont montrés en **Figure 3.3** en fonction de la longueur d'onde de fluorescence.

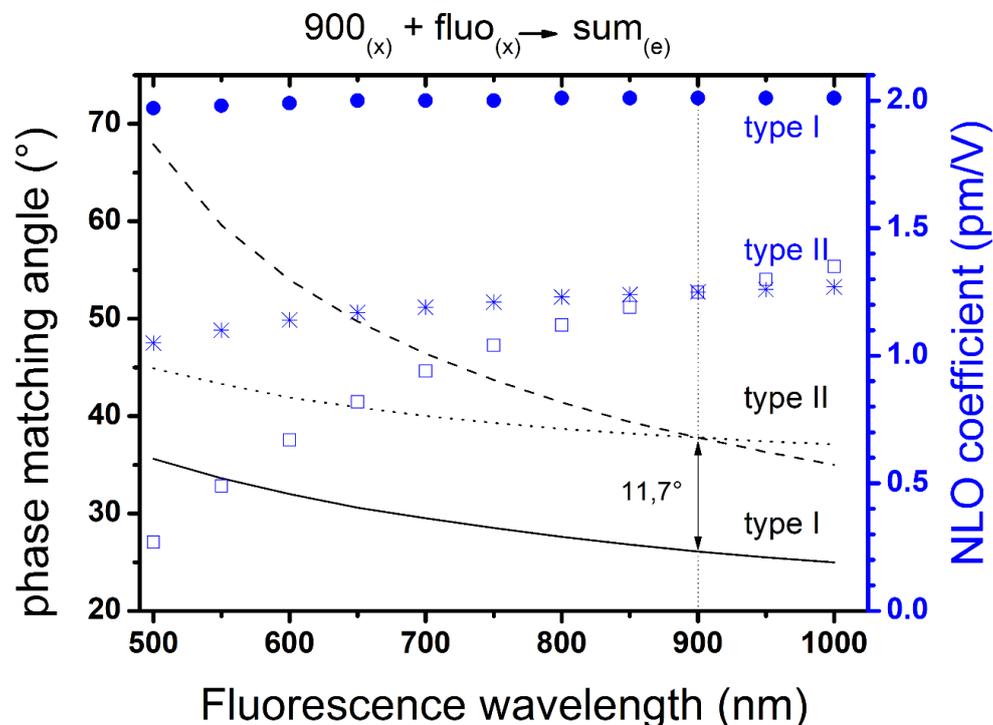


Figure 3.3. Angle d'accord de phase (lignes noires) et coefficient d'efficacité (symboles bleus) de la somme entre la fluorescence et une porte optique à 900 nm dans le cas où les deux sont polarisés selon la direction ordinaire ($o + o \rightarrow e$, ligne pleine et ronds pleins), dans le cas où la fluorescence est polarisée dans la direction extraordinaire et la porte

optique dans la direction ordinaire ($e + o \rightarrow e$, pointillés et étoiles) et dans le cas où la fluorescence est polarisée dans une direction ordinaire et la porte optique dans la direction extraordinaire ($o + e \rightarrow e$, tirets et carrés).

Dans nos dispositifs, le choix d'un cristal de type I nous permet d'obtenir un rendement de génération de somme de fréquences qui n'est que faiblement influencé par la longueur d'onde de fluorescence. La sensibilité spectrale de l'expérience est alors plus linéaire (voir partie 3.2.2.3.).

Du fait d'une excitation par la pompe polarisée rectiligne, la fluorescence émise par l'échantillon est polarisée. En effet, la probabilité d'absorption d'une molécule dépend de l'angle formé entre le dipôle de transition correspondant à l'absorption et la polarisation de la pompe. Dès lors, l'excitation est sélective d'une partie de la population qui partage une orientation dans l'espace. La polarisation de la lumière émise dépend du dipôle de transition correspondant à l'émission. Ainsi, sans réarrangement moléculaire, la fluorescence est polarisée. Cette polarisation disparaît quand les molécules excitées changent d'orientation aléatoirement dans leur environnement. Ces phénomènes sont typiquement de l'ordre de grandeur de la picoseconde à la nanoseconde suivant la taille de la molécule. Les transferts d'énergie entre molécules voisines peuvent aussi contribuer à la disparition de cette polarisation.

L'utilisation en type I du BBO ne permet de détecter que la partie de la fluorescence polarisée selon l'axe ordinaire. Si la sonde et la pompe sont polarisées parallèlement, on mesure "l'intensité de fluorescence parallèle" (I_{\parallel}) et si la sonde et la pompe sont polarisées perpendiculairement, on mesure "l'intensité de fluorescence perpendiculaire" (I_{\perp}). L'anisotropie de fluorescence $r(t)$ et l'intensité totale de fluorescence $I_{tot}(t)$ sont alors définies par :

$$I_{tot}(t) = I_{\parallel} + 2 I_{\perp} \quad (3.6)$$

$$r(t) = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2 I_{\perp}} \quad (3.7)$$

La mesure de la fluorescence avec un angle de $54,7^{\circ}$ (dit "angle magique") entre la sonde et la pompe permet d'obtenir une intensité de fluorescence proportionnelle à l'intensité totale.

3.2. Description du montage expérimental

3.2.1. Schéma du montage

Le montage expérimental réalisé pendant ce travail de doctorat est présenté en Figure 3.4. Il est basé autour d'un oscillateur titane:saphir accordable (MIRA 900, Coherent) pompé optiquement par un laser continu de 10 W à 532 nm (Verdi G Series, Coherent). L'oscillateur délivre des impulsions de largeur à mi-hauteur de 120 fs à une fréquence de 76 MHz. À 900 nm, une puissance nominale de 1,5 W est obtenue dans le régime impulsionnel (20 nJ par impulsion). Ce faisceau est focalisé sur un premier cristal non linéaire de BBO (Castech) afin de générer le faisceau pompe par doublage de fréquence (450 nm). Ce dernier est ensuite séparé par un filtre dichroïque du reste du faisceau initial qui est réservé pour servir de porte optique.

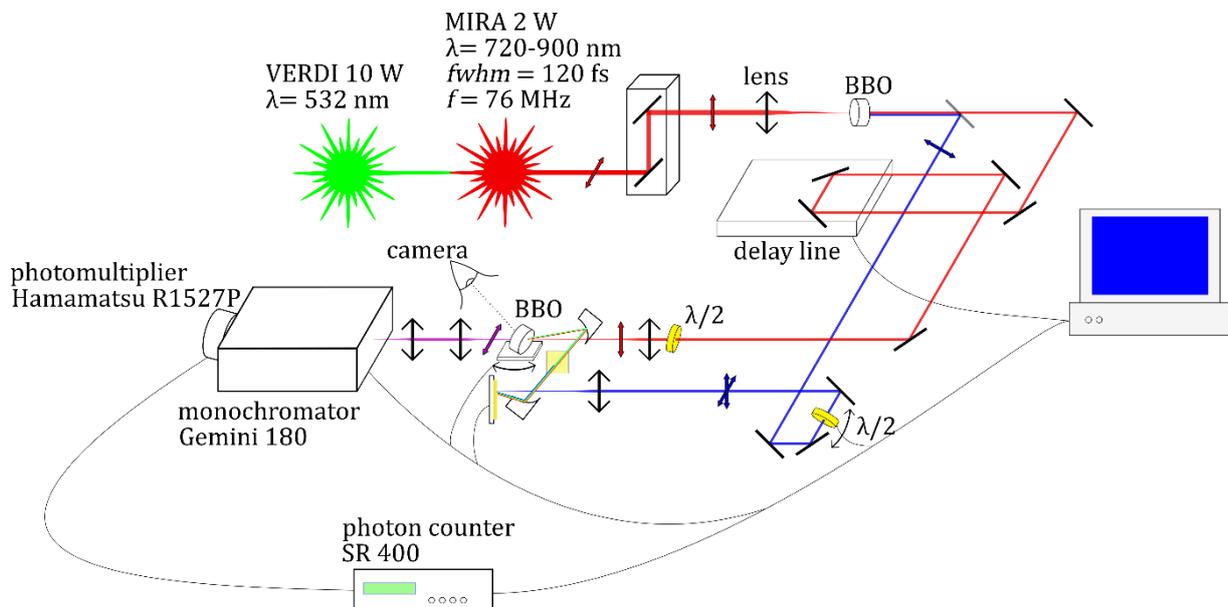


Figure 3.4. Schéma du montage expérimental désigné par l'acronyme FLUMVIR. La polarisation des faisceaux (verticale ou horizontale) est indiquée par une double flèche sur le trajet de celui-ci.

Le faisceau pompe est transporté à travers une lame demi-onde (Thorlabs) montée sur un moteur pas à pas asservi permettant de contrôler la rotation de cette lame et donc la polarisation de l'excitation. Les impulsions d'excitation sont ensuite focalisées sur l'échantillon par un achromat (Thorlabs, $f = 15,0$ cm). Nous estimons que cette focalisation permet d'obtenir une tâche d'environ $50 \mu\text{m}$ de diamètre. Pour minimiser l'irradiation de l'échantillon, ce dernier est placé sur un porte échantillon (décrit ci-dessous) et le faisceau pompe est bloqué, hors mesure, par un obturateur. La fluorescence

est alors recueillie à un très faible angle incident ($\sim 2^\circ$) par un miroir parabolique ($f = 10$ cm) de 1 pouce de diamètre puis est transportée à travers un filtre (Schott WG475, 3 mm) et focalisée sur un cristal de BBO (Cstech 3mm, type I) par un deuxième miroir parabolique ($f = 10$ cm).

Le faisceau sonde, transporté à travers une ligne à retard (OWIS, 30 cm de trajet) asservie avec une précision micrométrique, une lame demi-onde permettant de contrôler sa polarisation et un achromat, est superposé à la fluorescence dans le cristal non linéaire. Cette superposition est d'abord réalisée à l'aide d'une caméra hors axe optique puis affinée par optimisation du signal somme.

L'angle d'accord de phase du cristal est obtenu par la rotation de celui-ci qui est assurée par un moteur pas à pas asservi. Enfin, le signal somme, compris dans un domaine spectral de 305 à 430 nm, est collecté et focalisé sur la fente d'entrée d'un double monochromateur (Jobin-Yvon, Horiba Gemini 180, $f = 18,0$ cm) par un montage $4f$ de deux achromats (Thorlabs, $f = 17,5$ cm). Le monochromateur est équipé de deux réseaux (600 tr/nm, centrés à 400 nm) et est entièrement asservi. La largeur des fentes définit alors la résolution spectrale de nos mesures. Des fentes de 1, 2 et 2 mm ont respectivement été utilisées pour les fentes d'entrée, intermédiaire et de sortie. Une résolution spectrale de 4 nm est alors garantie par le constructeur. Un photomultiplicateur ultra-sensible (Hamamatsu, R1527P), alimenté sous haute tension, est placé à la sortie du monochromateur. Dans le noir complet, un bruit électrique de 5 cps est obtenu en moyenne. Ce photomultiplicateur est relié à un compteur d'impulsions électriques asservi (Stanford Research, SR400). Finalement, l'expérience est entièrement pilotée à l'aide d'un programme basé sur le logiciel Labview qui peut être utilisé pour l'acquisition de déclinés de fluorescence à longueur d'onde fixe comme de spectres de fluorescence résolue en temps corrigés comme discuté ci-dessous.

3.2.2. Spécificités

3.2.2.1. Porte-échantillon

Les expériences de génération de somme de fréquences nécessitent l'excitation de l'échantillon par une source laser intense (1 à 100 mW). L'étude de solutions faiblement visqueuses ou de solides cristallins cryogénisés par FU pose peu de problème du point de vue de l'échantillon tant que celui-ci est photo-stable. Dans ces milieux, la thermalisation sera suffisamment rapide afin d'éviter tout phénomène de dégradation thermique. Dans

le cas des films fins, une très forte absorption est concentrée sur très peu de matière et le risque de dégradation thermique est alors fort. Dès lors, une attention particulière doit être apportée à la stabilité de l'échantillon.

Dans notre dispositif, l'échantillon est mis en mouvement afin de répartir l'énergie d'excitation sur une plus grande surface. Une combinaison de moteurs pas à pas de rotation et de translation est utilisée afin que le faisceau laser décrive une spirale sur l'échantillon. Ces moteurs sont asservis de façon à contrôler le rayon de cette spirale et la vitesse du faisceau dans le référentiel de l'échantillon. Ce dispositif a été réalisé sur mesure par la société SourceLab[§] et est représenté en **Figure 3.5**.

Dans nos expériences, une vitesse de déplacement du faisceau pompe de 20 mm/s a été utilisée. Du fait du nombre de pas dans les moteurs, nous estimons que $\sim 250\,000$ impulsions excitent le même emplacement sur l'échantillon avant son prochain mouvement. Toutefois, sur une seconde, la puissance est répartie sur une surface de 1 mm^2 . Pour la puissance d'excitation de 10 mW utilisée, cela représente une puissance surfacique de 1 W.cm^{-2} .

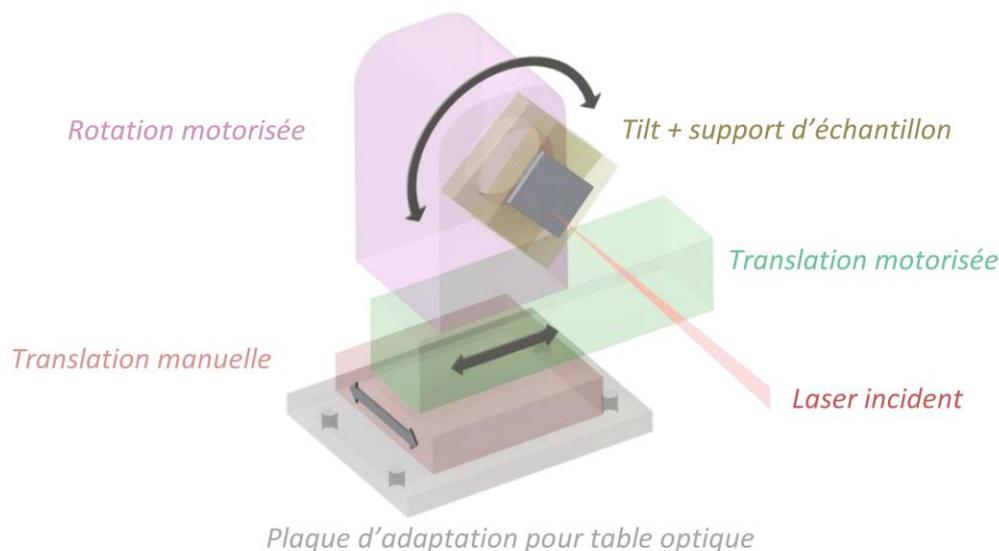


Figure 3.5. Schéma du porte-échantillon réalisé par la société SourceLab. Crédits, SourceLab.

3.2.2.2. Correction de la dispersion spectrale

Depuis l'émission par la molécule jusqu'à la génération de somme de fréquences, la fluorescence, multi-chromatique, traverse différents milieux dispersifs. La vitesse des photons de faible longueur d'onde qui composent la fluorescence y est inférieure à celle

[§] <https://www.sourcelab-plasma.com/>

des photons de plus grande longueur d'onde. Cet effet de dispersion de vitesse de groupe (en anglais Group Velocity Dispersion, GVD) doit être corrigé afin de mesurer des TRFS sans recourir à un post-traitement.

Dans notre expérience, le décalage temporel entre deux longueurs d'onde de fluorescence est calculé à l'aide de l'indice de réfraction $n(\lambda)$ des différents milieux dispersifs traversés par la fluorescence. En pratique, à partir des valeurs tabulées de $n(\lambda)$, la dépendance de l'indice de phase à la longueur d'onde est modélisée par l'équation de Sellmeier^{148,152,153} :

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B}{C - \lambda^2} + D\lambda^2 \quad (3.8)$$

$$n_g(\lambda) = n - \frac{\lambda^2}{n} \left[\frac{B}{(C - \lambda^2)^2} - D \right] \quad (3.9)$$

L'équation (3.10) permet d'obtenir l'indice de groupe de l'indice de phase et donc la vitesse de groupe de l'onde polychromatique. Le délai temporel Δt entre deux longueurs d'onde de fluorescence λ_r et λ_b dans un milieu dispersif d'une épaisseur d est alors composé par un décalage de la ligne à retard Δx selon l'équation :

$$\Delta x = \frac{1}{2} d [n_g(\lambda_r) - n_g(\lambda_b)] \quad (3.10)$$

La fluorescence traverse plusieurs milieux dispersifs : un filtre optique (permettant l'absorption du reste de la pompe), $\sim 1,5$ mm de cristal de BBO et, dans le cas des cellules complètes, 2,2 mm de verre BK7 sur laquelle le FTO est déposé. La quantité d'air est négligée car faiblement dispersive. Une fois le délai calculé, ce dernier est compensé par un décalage de la ligne à retard pour chaque longueur d'onde mesurée lors de l'acquisition des TRFS.

Cette correction n'est pas parfaite. Par exemple, l'épaisseur effective de cristal de BBO intervenant dans le processus de la génération de somme de fréquences n'est pas connue. Il en résulte une incertitude sur les TRFS aux temps courts. Afin de minimiser la dispersion, la collection de la fluorescence est assurée par des miroirs et non par des lentilles et les milieux dispersifs sont choisis les plus fins possibles. Le milieu le plus dispersif est le filtre placé entre les deux miroirs paraboliques. Son épaisseur (3 mm) est nécessaire afin de bloquer complètement la réflexion de la pompe sur l'échantillon solide qui est également transporté par le miroir parabolique.

3.2.2.3. Sensibilité spectrale

La sensibilité spectrale de l'expérience est corrigée en post-traitement à l'aide de la comparaison du spectre de fluorescence stationnaire et du TRFS mesuré aux temps longs (~ 200 ps) d'un fluorophore référence. Les "temps longs" font référence au domaine temporel où tous les processus de relaxation spectrale sont jugés terminés. Le fluorophore est choisi pour que sa durée de vie de fluorescence soit très longue de sorte que les spectres de fluorescence stationnaire et aux temps longs soient identiques. Pour les spectres décrits dans le prochain chapitre, la courbe de correction a été obtenue par l'étude de la **C153** dans l'EtOH ($\lambda_f = 520$ nm) et du colorant donneur-accepteur **RK1** dans le THF ($\lambda_f = 709$ nm, structure page 81). Les spectres de fluorescence stationnaire et obtenus par FU sont comparés dans la **Figure 3.6**. Les coefficients de correction sont alors obtenus par le rapport du spectre stationnaire par le spectre obtenu par FU aux temps longs. Ces courbes ont ensuite été normalisées par leur valeur à 620 nm (longueur d'onde de l'optimisation de l'expérience), rassemblées et ajustées par une fonction polynomiale d'ordre 3. Cet ajustement est ensuite utilisé comme courbe de correction spectrale pour notre expérience. Cette méthode de correction spectrale est largement utilisée dans la littérature, notamment par Ernsting *et coll.*^{149,154}

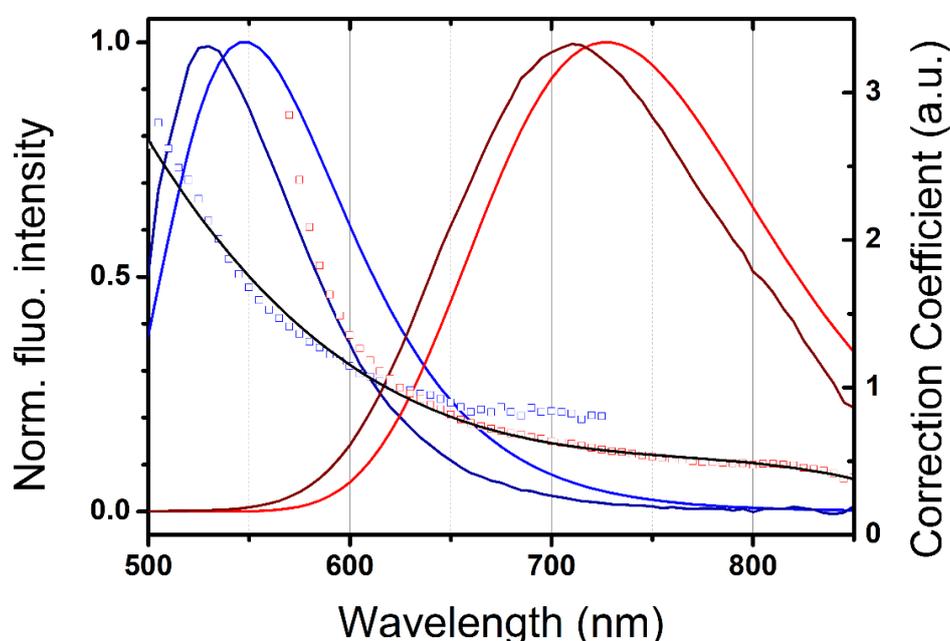


Figure 3.6. Spectres de fluorescence stationnaire de **C153** dans l'EtOH (bleu foncé) et de **RK1** dans le THF (rouge foncé) et TRFS à 200 ps de la **C153** dans l'EtOH (bleu) et de **RK1** dans le THF (rouge). Les symboles représentent les courbes de correction spectrales obtenues pour la **C153** (carrés bleus) et pour **RK1** (carrés rouges). La courbe de

correction utilisée est indiquée par un trait plein noir. La longueur d'onde d'excitation est 450 nm.

La sensibilité spectrale dépend principalement de la sensibilité de la détection (monochromateur et photomultiplicateur) et de l'efficacité du processus de génération de somme de fréquences. Dans notre montage, la sensibilité spectrale décroît dans le proche UV. La fréquence somme correspond alors à des longueurs d'onde inférieures à 360 nm qui ne sont pas optimales pour notre détection. Au contraire, le choix d'un cristal de BBO optimisé pour le type I permet d'obtenir un coefficient d'efficacité du processus de FU ne variant que de 2% entre 500 et 1000 nm alors que de très fortes variations sont attendues lors d'une utilisation du BBO en type II (voir **Figure 3.3**).

3.2.2.4. Domaine spectral

Le choix d'un cristal de type I pose des problèmes pour le domaine spectral accessible dans notre montage. En effet, pour la fluorescence émise à des longueurs d'onde proches de la porte optique (900 nm), l'angle d'accord de phase optimale à la génération de somme de fréquences génère aussi la deuxième harmonique de la sonde (450 nm). De la même façon, le monochromateur utilisé n'est pas parfait et peut laisser passer une partie de la lumière aux longueurs d'onde proches de celle désirée. Il est ainsi impossible de mesurer la fluorescence autour de la longueur d'onde de la porte. L'utilisation d'un cristal de type II ajouterait un décalage de plus de 10° entre l'angle d'accord de phase optimale pour le doublage et la génération de somme de fréquences au détriment de la sensibilité.

Afin de séparer le signal somme de la seconde harmonique générée par la sonde seule, la sonde est hors du plan horizontal. En pratique, la sonde est envoyée depuis un miroir plus haut que le cristal somme alors que le deuxième miroir parabolique est un peu plus bas que le cristal somme. Le vecteur d'onde de la somme, qui est la somme des vecteurs d'onde de la sonde et de la fluorescence, est alors proche du plan horizontal alors que la seconde harmonique garde la direction de la sonde et sort du plan horizontal. La seconde harmonique peut alors être bloquée sans nuire au signal somme.

Dans cette géométrie, la fluorescence et la sonde ont le même angle d'incidence sur le cristal vis-à-vis de l'angle d'accord de phase.

Compte tenu de la sensibilité et de la largeur de la bande passante de notre montage, nous avons les moyens de mesurer la fluorescence entre 460 et 820 nm pour une pompe à 450 nm.

3.2.2.5. Résolution temporelle

Notre oscillateur délivre des impulsions de largeur à mi-hauteur $fwhm = 120$ fs. Les impulsions s'élargissent lors des phénomènes de réflexion et passage au travers de milieux dispersifs comme les lentilles et les filtres.

En utilisant un miroir placé sur le porte échantillon, il est possible d'estimer la largeur des impulsions par une mesure de corrélation croisée entre la sonde et la pompe. Une gaussienne correspondant à la troisième harmonique (THG) est alors générée dans le cristal somme (voir ci-dessous). Sa largeur à mi-hauteur est égale à ~ 300 fs.

Lorsque le porte échantillon est mis en rotation, la largeur à mi-hauteur de la THG augmente. La planéité de la rotation est alors imparfaite. Après réglage, une largeur à mi-hauteur de 400 à 500 fs est obtenue. Nous estimons la résolution temporelle de l'expérience à ~ 300 fs après déconvolution.

3.3. Utilisation du dispositif

3.3.1. Préparation d'une expérience type

Cette partie se propose de résumer les étapes préalables à la mesure des TRFS par le montage expérimental décrit plus haut. Après fixation de l'échantillon, il convient de régler la planéité de la rotation de celui-ci. Cette étape délicate est nécessaire à l'obtention d'une résolution temporelle sub-picoseconde. Pour ce faire, la réflexion du faisceau d'excitation est envoyée sur un écran à longue distance à l'aide d'un miroir. Deux vis permettent alors le réglage du porte échantillon jusqu'à ce que le faisceau réfléchi ne soit pas déplacé sur l'écran par la rotation de l'échantillon.

Ensuite, on cherche à générer la somme de la pompe et de la sonde, ce qui correspond à la THG. La réflexion est focalisée dans le cristal de BBO par les miroirs paraboliques. À l'aide d'une caméra, la sonde y est superposée visuellement. Après réglage du monochromateur et de l'angle d'accord de phase, le balayage de la ligne à retard permet alors d'obtenir le temps zéro, défini par des trajets optiques de mêmes longueurs. L'intensité de la THG est optimisée *via* le recouvrement spatial et la polarisation des deux faisceaux.

Après ajout d'un filtre entre les deux miroirs paraboliques pour couper la réflexion de la pompe, un autre balayage de la ligne à retard permet de trouver rapidement la

fréquence somme. Le recouvrement spatial de la sonde et de la fluorescence est alors ajusté de façon à obtenir le meilleur signal sur bruit.

Enfin, chaque série d'expériences nécessite l'acquisition de la correction spectrale qui peut varier sur le temps.

3.3.2. Interfaçage

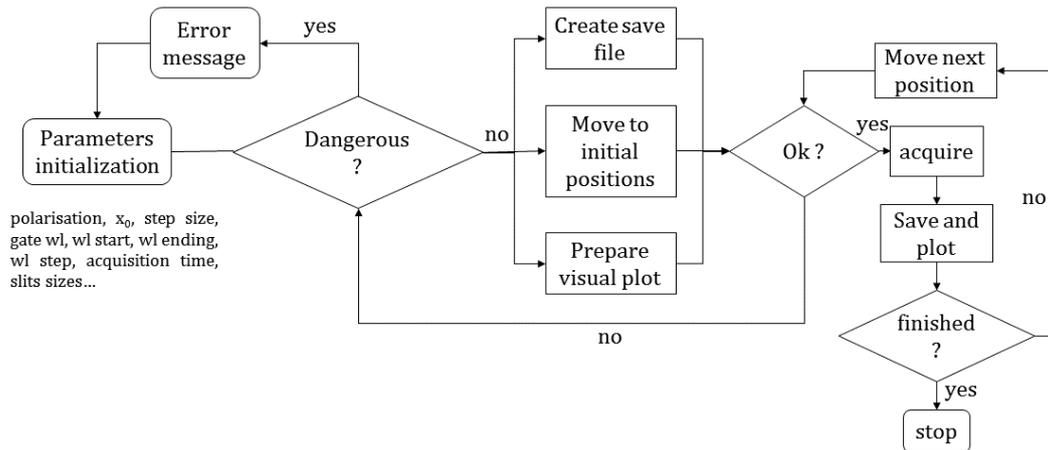


Figure 3.7. Organigramme simplifié du programme de pilotage du montage expérimental FLUMVIR.

Le contrôle de l'expérience s'effectue depuis un poste relié par USB aux différents instruments et moteurs du montage. Un programme utilisant le logiciel Labview permet alors le pilotage et la synchronisation des différents appareils. Son organigramme est donné en **Figure 3.7** et son interface visuelle est montrée à titre d'illustration en **Figure 3.8**. Les paramètres d'entrée (nom du fichier de sauvegarde, correction de la GVD, angle de coupe du cristal, polarisation de la pompe, temps d'acquisition par point, longueur d'onde de début, de fin et pas dans les domaines spectral et temporel) sont indiqués manuellement par l'utilisateur. Après vérification de la validité des paramètres, le dispositif réalise alors une série de mesures consistant en autant de cycles : calculs de la correction de la GVD et des paramètres du point suivant, déplacements de la ligne à retard, du monochromateur et de l'angle d'accord de phase, enregistrement du nombre de photons, sauvegarde des données.

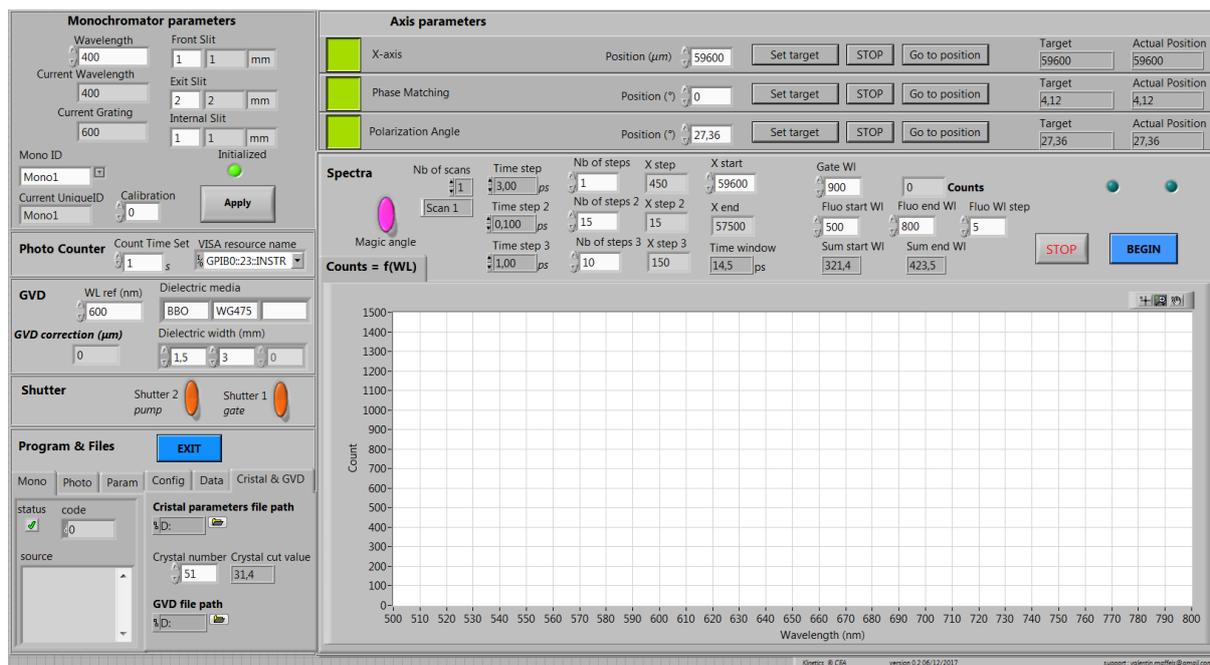


Figure 3.8. Interface visuelle du programme d'acquisition des TRFS.

3.4. Conclusion et perspectives

Ce montage expérimental a été pensé et construit pour la mesure de spectres de fluorescence de systèmes organiques opaques avec une résolution temporelle sub-picoseconde. Une géométrie "en réflexion" a donc été choisie, ce qui a amené à la construction d'un porte-échantillon adapté à l'étude des films fins. Le montage sera bientôt retravaillé afin d'agrandir le domaine spectral d'acquisition vers l'infrarouge.

Par ailleurs, nous avons modifié ce porte-échantillon par l'ajout d'un collecteur tournant. L'échantillon peut alors être soumis à un potentiel comme dans les expériences de McNeil *et al.*¹³⁷, Ghadiri *et al.*¹³⁶ ou Dillon *et al.*⁶⁷ Ce dispositif n'a pas encore été utilisé mais devrait permettre l'étude de la dépendance de la cinétique d'injection au potentiel appliqué modifiant le quasi niveau de Fermi.

Chapitre 4 : Études photo-physiques de colorants "push-pull" en solution

Ce chapitre est adapté d'articles parus (Brisse *et al.* (2018)¹⁵⁵ et Maffei *et al.* (2018)¹⁵⁶) ainsi que de travaux non publiés.

La synthèse des molécules de la famille TPA-2T a été réalisée par Romain Brisse.¹⁵⁷ Les calculs de TD-DFT (en anglais Time-dependent density functional theory), par Romain Brisse, Bruno Jousset et Vanessa Labet (Université Sorbonne).

Dans ce chapitre, l'incertitude sur les valeurs, quand elle n'est pas directement indiquée, correspond au dernier chiffre significatif. Les zéros à droite ne sont pas à considérer comme significatifs.

4.1. Spectroscopie stationnaire de colorants "push-pull"

Une étude en solution des colorants utilisés dans les cellules solaires est une première étape dans la résolution de la dynamique à l'état excité de ces mêmes molécules une fois adsorbées à la surface du film semi-conducteur.

Dans cette partie, une étude complète de la spectroscopie stationnaire de trois colorants (TPA-2T-Nip,⁷⁹ P1¹⁵⁸ et RK1³¹), basés sur la structure "push-pull" introduite au chapitre 2, est proposée. Quand disponibles, ces résultats seront comparés aux calculs de TD-DFT réalisés pendant ma thèse ou issus de la littérature. Ces résultats permettent notamment de conclure sur la nature de l'état fondamental et de l'état excité dans la géométrie Franck-Condon ainsi que sur la possibilité d'une relaxation complexe de l'état excité. Sous le terme "relaxation complexe", nous entendons notamment discuter de relaxations électronique et conformationnelle ou encore de la dynamique de solvatation. Ces trois processus ont un effet sur la relaxation spectrale et sur l'inhibition de la fluorescence.

4.1.1. Molécules étudiées

Nous avons récemment synthétisé une famille de colorants "push-pull" destinés à la sensibilisation de films d'oxydes métalliques semi-conducteurs de type p. Ils partagent le même groupement donneur "D" (triphénylamine, TPA) couplé aux mêmes groupements d'ancrage (deux fonctions acide carboxylique) et au même pont " π " (2,2'-bithiophène, 2T) et ne varient donc que par la nature du groupement accepteur "A".

Le triphénylamine, TPA, est un groupement donneur d'électrons très utilisé dans la synthèse de molécules "push-pull" pour le photovoltaïque.^{159,160} Le thiophène est un composé aromatique qui permet la construction des ponts de longueurs variables. Son utilisation dans la synthèse des molécules "push-pull" est très répandue.¹⁶¹

Les 4 groupements accepteurs d'électrons utilisés dans cette étude sont les groupements naphthalimide (NI), 1,3-indandione (COCO), acide 1,3-diéthyl-2-thiobarbiturique (BBTX) et 2-(3-oxo-indan-1-ylidène)-monitrile (COCN). Ainsi, les colorants obtenus ont été nommés **TPA-2T-NI**, **TPA-2T-COCO**, **TPA-2T-BBTX** et **TPA-2T-COCN** par rapport aux trois entités D- π -A. À part l'acide 1,3-diéthyl-2-thiobarbiturique,^{96,162,163} l'utilisation de ces groupements accepteurs dans les cellules à colorant de type p est unique. Les structures obtenues sont données en **Figure 4.1**.

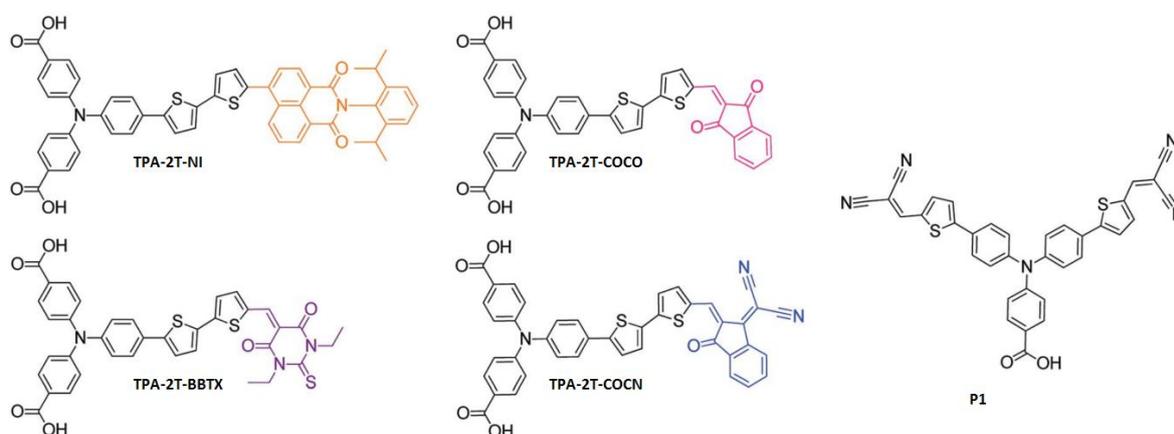


Figure 4.1. Structures des chromophores synthétisés et du colorant **P1** utilisés pour la sensibilisation de semi-conducteur de type p. Le groupement accepteur est représenté dans une couleur correspondant à la couleur des chromophores en solution dans le DCM. Extrait de Brisse *et al.* (2018).¹⁵⁵

Dans la suite, nous allons porter une attention particulière au composé **TPA-2T-NI**. Gudeika *et al.* ont étudié des molécules similaires à **TPA-2T-NI** où seul le "pont π " varie : sans pont¹⁶⁴ ou en utilisant un groupement butadiène.¹⁰⁹ Inari *et al.* ont proposé une analyse photophysique complète basée sur la spectroscopie stationnaire d'un composé

très proche de **TPA-2T-NI** dont l'unique différence est de ne comporter qu'un seul groupement thiophène (**TPA-T-NI**).¹⁰⁶ Mastrodonato *et al.* ont également étudié l'association du groupement TPA, d'un pont thienothiophène et de plusieurs accepteurs afin de former des nanoparticules organiques fluorescentes¹⁶⁵ tandis que Weidener *et al.* ont étudié l'association du groupement TPA et d'un pont 2T avec plusieurs accepteurs différents pour la sensibilisation de cellules de type p.¹⁶⁶ Par ailleurs, le groupement naphthalimide est un proche parent du groupement pérylène-imide, largement utilisé dans les chromophores pour les cellules de type p.^{54,167-169}

Le colorant **P1**¹⁵⁸ a été synthétisé et caractérisé en 2008 par le Pr. Licheng Sun *et coll.* et sert maintenant comme sensibilisateur de référence pour les cellules à colorant de type p.^{60,170} De façon non exhaustive, le colorant a largement été utilisé dans des cellules solaires optimisées^{71,77} ou pour la production de carburant solaire¹⁷¹ (ici du dihydrogène) et caractérisé par TD-DFT, spectroscopie d'impédance électrochimique¹⁷² et absorption transitoire⁹⁶ avec une résolution sub-picosecondes. La structure du colorant **P1** correspond à une structure "double accepteur" symétrique. Ce design permet d'obtenir une meilleure absorption molaire et un transfert de charge intramoléculaire jugé plus efficace.^{169,173} Nous étudierons ici le colorant **P1** de par son statut de référence parmi les colorants de type p.

Enfin, le colorant **RK1**, présenté en **Figure 4.2** a été conçu par l'équipe de R. Demadrille.^{31,174} Il s'agit d'un excellent colorant pour la sensibilisation des films de type n, comme l'oxyde de titane. Il conjugue un haut coefficient d'extinction molaire ($\epsilon(470\text{ nm}) = 26\,600\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), un rendement en cellule supérieur à 10 % et une durabilité record en module dû à une grande photo-stabilité. Il doit ses excellentes propriétés à un pont π assymétrique.⁷⁰ L'association d'un groupe aryle entre le groupement benzothiadiazole et l'acide cyanoacrylique permet d'obtenir une torsion qui casse la conjugaison entre le groupement d'ancrage et le reste du système π du colorant. Cette nouvelle structure "push-pull", correspondant à une structure donneur-accepteur-pont π -accepteur (D-A- π -A), a également montré son efficacité dans la diminution des processus d'agrégations sur film.¹⁷⁵ L'étude de **RK1** permet de comparer les colorants pour les types p à l'une des références de colorants organiques pour les types n qui partagent le même groupement donneur ainsi que les mêmes règles de design moléculaire.

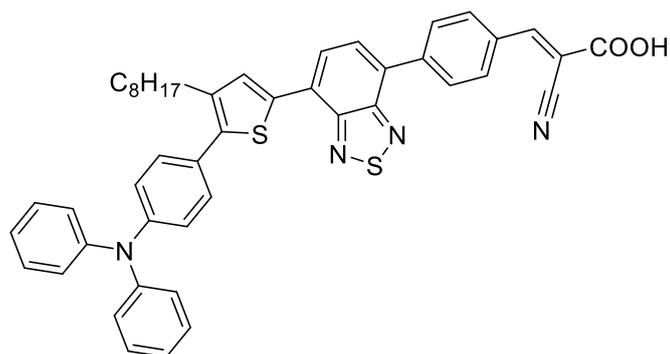


Figure 4.2. Structure moléculaire du colorant **RK1**.

4.1.1.1. Utilisation de chromophores protégés

Pour augmenter la solubilité dans les solvants aprotiques, éviter des phénomènes d'agrégation ou éviter les interactions spécifiques, les fonctions acide carboxylique des colorants de la famille TPA-2T ont été substituées par des fonctions ester arborant le groupement *tert*-butyle. Le suffixe "**p**" est alors ajouté dans la désignation des colorants dont la fonction acide est "protégée" par la fonction ester.

4.1.1.2. Structure des molécules étudiées

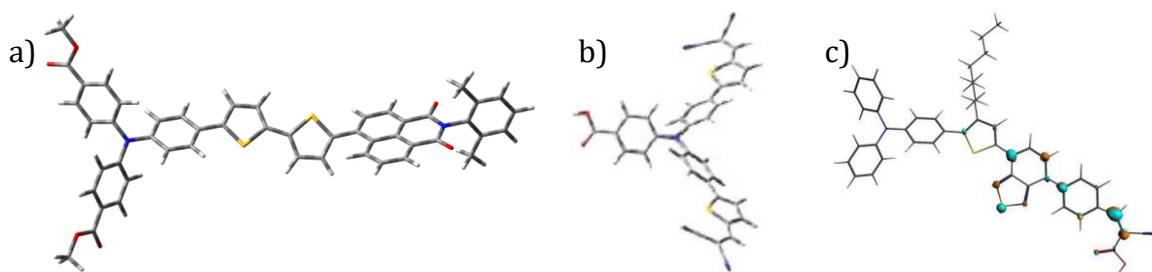


Figure 4.3. Structures de l'état fondamental de a) **TPA-2T-Nip** optimisé au niveau B3LYP/6-31+G(d), b) de **P1** optimisé au niveau B3LYP/6-31+G(d) d'après la référence ¹⁵⁸ et de c) **RK1** optimisé au niveau PBE/TZ2P d'après la référence ¹⁷⁴.

Les structures des molécules étudiées dans la suite dans cette thèse sont données dans la **Figure 4.3**. Le groupement TPA, commun à tous les colorants, n'est pas plan pour des questions de gênes stériques. Ainsi, le colorant **TPA-2T-Nip** n'est pas plan et possèdent également des angles dièdres importants entre les deux groupements thiophènes et entre le groupement naphthalimide et le pont π sont importants (respectivement 13 et 44° dans le vide). De même, le colorant **P1** possède deux branches " π -A" planes qui ne sont pas sur le même plan. Le colorant **RK1** est plan depuis le cycle thiophène jusqu'au cycle aryle. Il y a ainsi un angle dièdre important entre le cycle aryle et le second groupe accepteur. Par ailleurs, le groupement TPA et la chaîne aliphatique sont également hors du plan π .

4.1.2. Choix des solvants

Les solvants utilisés pour nos études solvatochromiques ont été choisis de façon à :

- maximiser la solubilité des chromophores. En effet, pour la FU, des concentrations importantes ($>10^{-4}$ mol.L⁻¹) sont nécessaires et des phénomènes d'agrégation pourraient apparaître si la solubilité n'est pas suffisante.

- utiliser des solvants couramment utilisés dans les études des "push-pull" ou dans les cellules de Grätzel comme l'ACN (électrolyte) ou le DCM qui est parfois utilisé pour les études électrochimiques. À défaut, utiliser des solvants aux propriétés proches.

Un solvant peut être classé selon sa polarité et sa capacité à former des liaisons hydrogène : les solvants apolaires (toluène), moyennement polaires (DCM, THF), polaires protiques (EtOH, MeOH) et polaires aprotiques (ACN, DMF, DMSO). Nous avons cherché à couvrir une large gamme de ces caractéristiques dans le cadre de nos études solvatochromiques (voir la partie 4.1.3.5.). Or, il est assez difficile de trouver des solvants apolaires ou faiblement polaires dans lesquels les chromophores étudiés sont solubles.

Aucun mélange de solvant comme par exemple le mélange dioxane/ACN n'a été réalisé.

4.1.3. Spectroscopie stationnaire en solution

4.1.3.1. Spectroscopie d'absorption

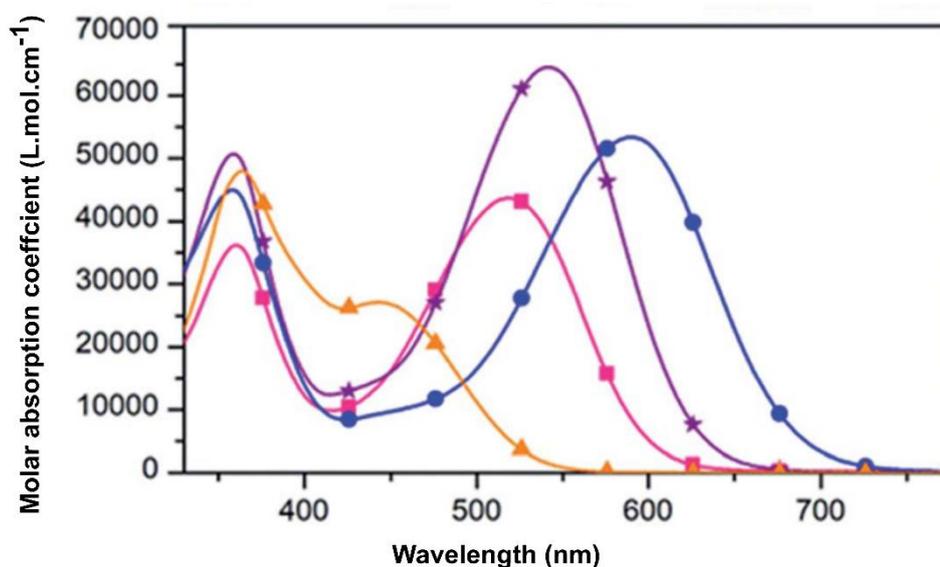


Figure 4.4. Spectres d'absorption de TPA-2T-Nip (orange), TPA-2T-COCOp (rose), TPA-2T-BBTXp (violet) et TPA-2T-COCNp (bleu) dans le DCM, issu de Brisse *et al.*¹⁵⁵

4.1.3.1.1. Rôle du groupement accepteur

Les spectres d'absorption des 4 colorants de la famille TPA-2T dans le DCM sont donnés dans la **Figure 4.4**.

Tous les colorants possèdent deux bandes d'absorption pour des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. La première bande est centrée autour de 365 nm et est associée à des coefficients d'extinction molaire allant de 35 000 à 50 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹. La seconde bande varie beaucoup plus en position (de 450 à 615 nm) et en coefficient d'extinction molaire (25 000 à 65 000 L.mol⁻¹.cm⁻¹).

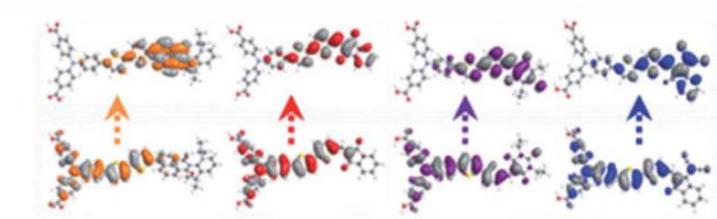


Figure 4.5. Orbitales moléculaires HOMO (en bas) et LUMO (en haut), obtenues avec la fonctionnel/base B3LYP/6-31G(d).

Les orbitales moléculaires HOMO et LUMO obtenues par des calculs DT-DFT pour les quatre molécules sont données dans la **Figure 4.5**. D'après ces calculs, la première bande peut être attribuée à une transition HOMO→LUMO+1 centrée sur le groupement TPA, conforme avec les faibles variations de sa position d'un composé à l'autre. La seconde bande correspond majoritairement à un transfert HOMO→LUMO de fort caractère transfert de charge. Avec l'augmentation de l'affinité électronique, le niveau de la LUMO, orbitale moléculaire centrée sur le groupement accepteur, diminue quand le niveau de la HOMO centrée sur le groupement triphénylamine, n'est que très légèrement modifié dans les molécules de cette famille. De ce fait, la transition HOMO→LUMO correspond à une différence d'énergie de plus en plus faible résultant en une absorption déplacée vers les grandes longueurs d'onde avec l'affinité électronique du groupement accepteur. Par ailleurs, l'évolution de l'angle dièdre entre l'accepteur et le reste de la molécule s'accompagne d'une augmentation de la conjugaison due à une structure plus plane. Les chromophores présentent donc des coefficients d'extinction molaire de plus en plus importants comme montrés en **Figure 4.6**.

L'index de transfert de charge quantifie l'augmentation du caractère CT¹⁷⁶ pendant la transition S₀ → S₁ en mesurant le déplacement de la densité électronique entre les deux états. Plus précisément, cet index correspond à la distance entre les barycentres des différences des charges positive et négative lors d'une transition électronique.

Il convient alors d'obtenir aux préalables les densités électroniques des deux états par une méthode de TD-DFT. Pour **TPA-2T-NI** par exemple, ce caractère a été calculé à une grande valeur de 9.3 Å dans le toluène en utilisant un modèle de charge partielle de Mulliken ce qui prouve le fort caractère CT de la transition. Nous allons dans la suite concentrer nos études sur ce composé parmi les colorants de sa famille.

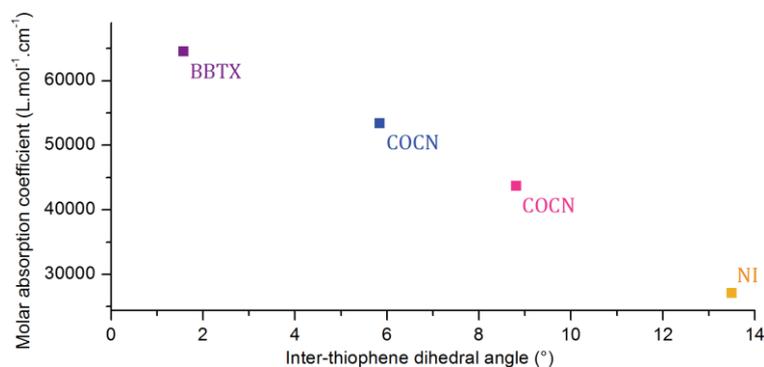


Figure 4.6. Coefficients d'extinction molaire de la bande de plus basse énergie dans le DCM en fonction de l'angle dièdre inter-thiophène obtenus par TD-DFT (B3LYP/6-31+G(d)) pour les chromophores de la famille TPA-2T.

4.1.3.1.2. Effet du solvant sur les spectres d'absorption

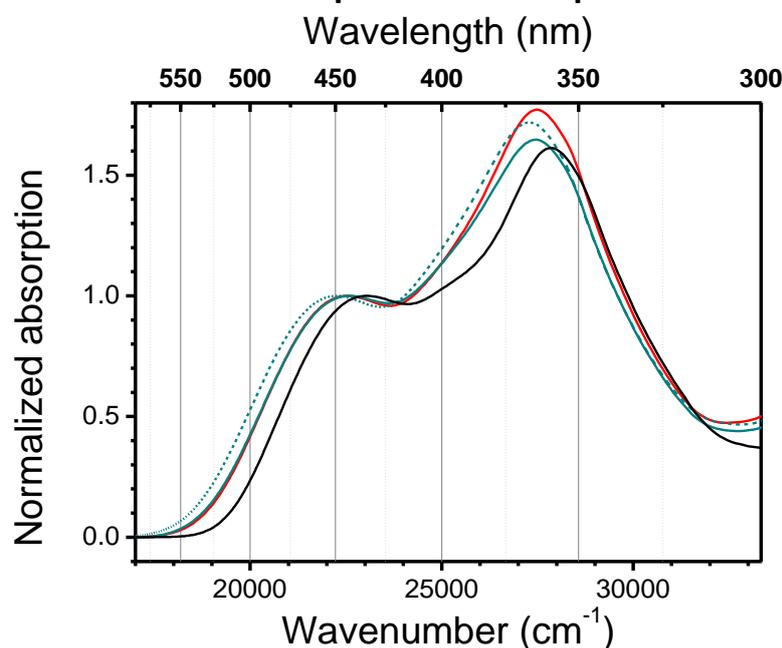


Figure 4.7. Spectres d'absorption normalisés par rapport à la bande de plus basse énergie de **TPA-2T-NI** dans le toluène (noir, continu), le DCM (rouge, continu), le DMF (cyan, continu) et le DMSO (cyan, pointillé).

Les spectres d'absorption de **TPA-2T-NI** en fonction du solvant sont montrés en **Figure 4.7**. Les deux bandes d'absorption se recouvrant partiellement, les spectres d'absorption ont été ajustés par une somme de deux fonctions log-normales simplifiées

(voir annexe 2) afin d'extraire les positions des bandes. L'ajout d'une troisième fonction, de très faible amplitude (<5 %) est nécessaire pour reproduire parfaitement le spectre d'absorption. Les paramètres de l'ajustement sont donnés dans le **Tableau 4.1**. Les intensités et formes des bandes ne sont pas fortement affectées par le solvant mais un bathochromisme avec l'augmentation de la polarité du solvant (**Tableau 4.2**) est observé pour le spectre de **TPA-2T-NIp** et particulièrement pour la seconde bande d'absorption. Ainsi, il existe une différence de 17 nm entre le maximum d'absorption dans le toluène et dans le DMSO. La transition $S_0 \rightarrow S_1$ correspond donc à une augmentation du moment dipolaire à l'état excité ce qui est cohérent avec le caractère ICT de la bande.

Les spectres d'absorption de **RK1** et **P1** présentent également deux bandes et celle associée à la transition la moins énergétique se situe dans le visible. Comme pour **TPA-2T-NIp**, elle est fortement influencée par la polarité du solvant (voir **Tableau 4.1**).

Pour le colorant **P1**, un bathochromisme similaire à celui du **TPA-2T-NIp** est observé (voir **Figure 4.8.a**). En revanche, pour le composé **RK1** (**Figure 4.8.b**), la situation est toute autre. Les spectres d'absorption sont déplacés vers le bleu avec la polarité, donnant lieu à un hypsochromisme.

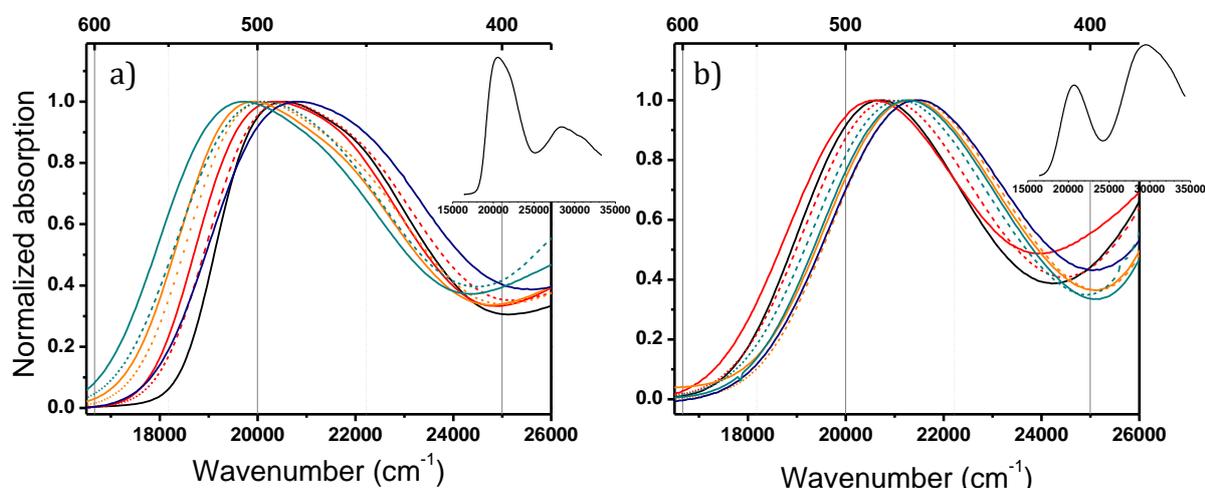


Figure 4.8. Spectres d'absorption normalisés par rapport à la bande de plus basse énergie de a) **P1** et b) **RK1** dans le toluène (noir, continu), le DCM (rouge, continu), le THF (rouge, pointillé), le DMF (cyan, continu) le DMSO (cyan, pointillé), l'ACN (bleu, continu), l'EtOH (orange, continu) et le MeOH (orange, pointillé). Insert, spectres d'absorption dans le toluène montrant également la bande de plus haute énergie.

Les deux molécules ont, par ailleurs, déjà fait l'objet d'études théoriques dans le passé. Dans le cas de **P1**, la première bande correspond à la superposition des transitions HOMO→LUMO et HOMO→LUMO+1 (B3LYP/6-31G(d))⁹⁶ et pour le composé **RK1** elle correspond à la transition HOMO→LUMO (B3LYP/TZ2P).¹⁷⁴ D'après les résultats de la

TD-DFT pour les deux molécules, la première transition possède donc un fort caractère ICT, ce qui devrait se traduire par un bathochromisme, la polarité du solvant stabilisant plus l'état excité que l'état fondamental. Dans le cas de **RK1**, ceci est en désaccord avec l'hypsochromisme observé.

Solvent	λ_{abs2} (nm)	λ_{abs1} (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{fluo}^a (nm)	$\Delta\nu (\times 10^{-3})^a$ (cm ⁻¹)	$\phi_f (\times 10^2)^a$ (cm ⁻¹)
TPA-2T-Nip						
Toluène	435	356	2,9 ± 0,1	576	5,98	1,4 ± 0,3
DCM	445	361	2,5 ± 0,1	682	8,40	0,5 ± 0,2
DMF	445	361	2,8 ± 0,1	732	9,32	0,3 ± 0,1
DMSO	452	364	2,5 ± 0,1	732	9,15	0,2 ± 0,1
P1						
Toluène	352	486	/	554	2,58	8,8 ± 0,2
DCM	357	492	/	631	4,69	20,1 ± 0,4
THF	351	486	5,8 ⁹⁶	630	5,84	46 ± 1
DMF	364	508	/	744	6,59	0,2 ± 0,1
DMSO	361	497	/	719	6,50	0,3 ± 0,1
ACN	350	480	/	704	6,82	0,2 ± 0,1
EtOH	358	502	/	688	5,70	0,4 ± 0,2
MeOH	345	497	/	686	5,97	0,4 ± 0,2
RK1						
Toluène	339	482	/	639	5,27	16,2 ± 0,5
DCM	332	485	2,8 ^[174]	745	7,63	0,9 ± 0,4
THF	333	479	/	709	7,02	11,2 ± 0,4
DMF	339	470	/	755	8,42	2,4 ± 0,4

DMSO	340	473	/	773	8,58	$1,7 \pm 0,4$
ACN	333	467	/	753	8,51	$1,4 \pm 0,4$
EtOH	342	469	$2,7^{[31]}$	701	7,52	$0,8 \pm 0,4$
MeOH	339	467	/	722	8,14	$0,7 \pm 0,4$

Tableau 4.1. Paramètres spectroscopiques de **TPA-2T-Nip**, **P1** et **RK1**. ^aLongueur d'onde d'excitation : 450 nm pour **TPA-2T-Nip**, 500 nm pour **P1** et 490 nm pour **RK1**

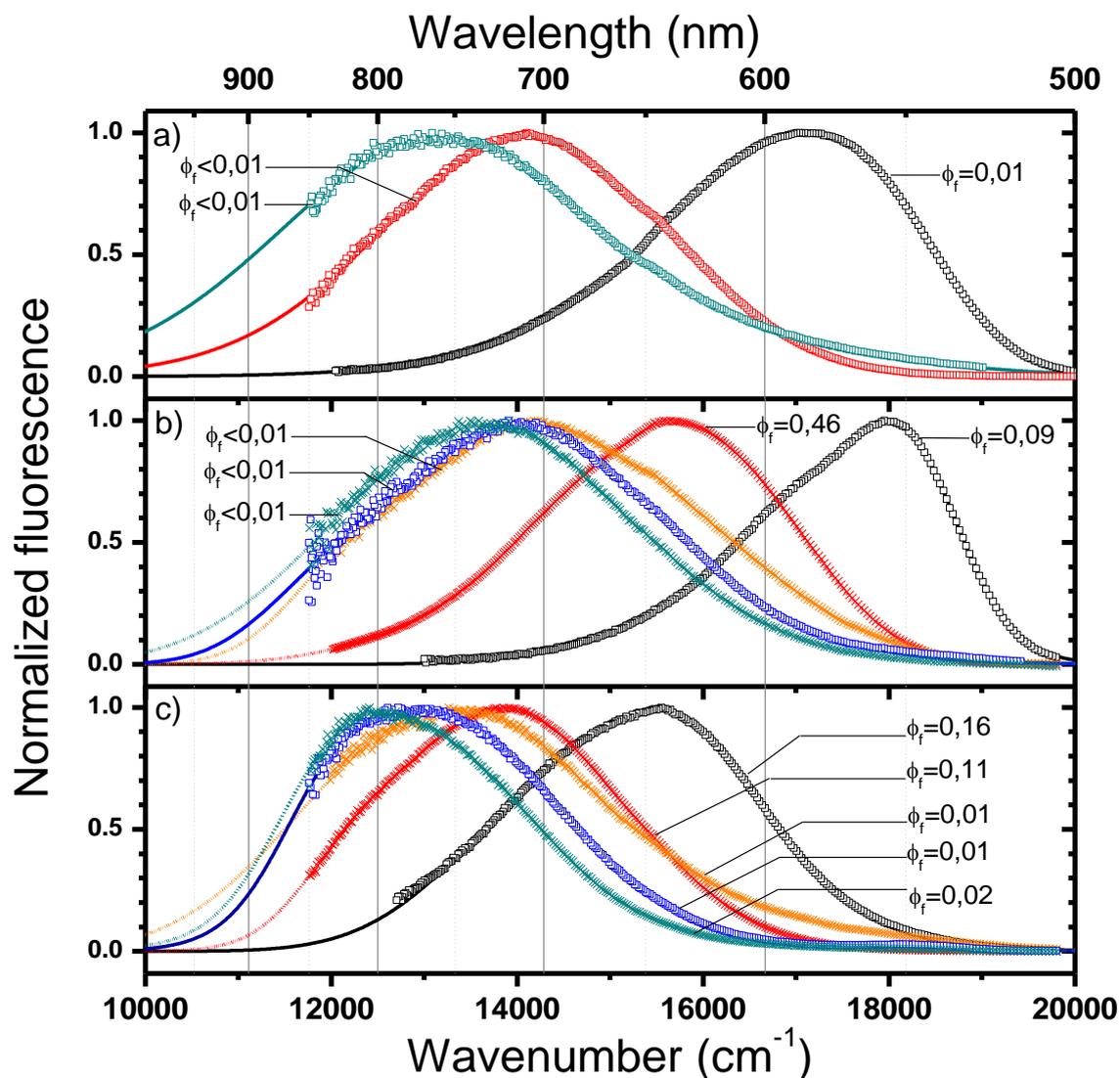


Figure 4.9. Spectres de fluorescence stationnaire de a) **TPA-2T-Nip**, b) **P1**, c) **RK1** (symboles) et courbe ajustée (ligne) dans le toluène (noir, carré), le DCM (rouge, carré), le THF (rouge, croix), le MeOH (orange, croix), l'ACN (bleu, carré), le DMF (cyan, carré) et le DMSO (cyan, croix). Pour plus de lisibilité, tous les solvants n'ont pas été représentés pour chaque molécule. Les résultats complets sont donnés en **Tableau 4.1**. Les spectres de fluorescence ont été obtenus pour des longueurs d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 450$ nm pour **TPA-2T-Nip**, $\lambda_{exc} = 500$ nm pour **P1** et $\lambda_{exc} = 490$ nm **RK1**.

4.1.3.2. Spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence des composés de faibles rendements quantiques de fluorescence étant très sensible à la présence d'impuretés, la pureté des trois colorants est discutée en annexe 3.

Les spectres de fluorescence de **TPA-2T-NI_p**, de **P1** et de **RK1** dans la série de solvants déjà utilisée pour les spectres d'absorption sont donnés en **Figure 4.9** et les paramètres extraits sont rapportés dans le **Tableau 4.1**.

Les spectres de fluorescence en solution correspondent à une unique bande qui se déplace vers le rouge avec la polarité du solvant. Ce déplacement est moins important pour **P1** que pour les deux autres colorants. Pour le colorant **RK1**, qui montrait un hypsochromisme en absorption, le déplacement spectral vers le rouge est fort. Ce comportement suggère une stabilisation importante de l'état excité.

Le bathochromisme des spectres de fluorescence des trois colorants est associé à un changement de symétrie de la bande. Dans le toluène, la bande a une asymétrie "classique", qui tire vers les grandes longueurs d'onde. Le spectre de fluorescence semble aussi partiellement structuré (pour **P1** et **RK1** notamment). En augmentant la polarité, la bande devient plus symétrique (**TPA-2T-NI_p** dans le DCM, **P1** et **RK1** dans le MeOH) et change de symétrie dans les solvants les plus polaires (**TPA-2T-NI_p** et **RK1** dans le DMF).

Les déplacements de Stokes, définis par la différence entre les nombres d'onde correspondant au maximum de l'absorption (seconde bande) et celle de la fluorescence $\Delta\nu = \nu_{abs} - \nu_f$, sont très importants et témoignent d'un changement du moment dipolaire important à l'état excité. Cette observation est en accord avec le caractère ICT de la transition $S_0 \rightarrow S_1$. Il s'agit cependant également d'une indication que l'état excité relaxé a un caractère CT et est bel et bien émissif. Une étude solvatochromique quantitative est nécessaire à la vérification de ces hypothèses.

4.1.3.4. Rendements quantiques de fluorescence

Les rendements quantiques de fluorescence des trois colorants dépendent fortement du solvant mais l'évolution en fonction de la polarité n'est pas linéaire (**Tableau 4.1**). En général, les rendements quantiques de fluorescence dans les solvants les plus polaires sont plus faibles (entre 0,1 et 1 %) que ceux dans les solvants apolaires.

En constatant la même baisse du rendement quantique de fluorescence avec la polarité pour la molécule **TPA-T-NI**,¹⁰⁶ Inari *et al.* évoquent un processus de désactivation non-

radiatif gouverné par la loi de l'écart en énergie (partie 4.3.1.3.). En effet, le chromophore étant plus stabilisé dans les solvants polaires, la population excitée est plus efficacement désactivée par conversion interne et le rendement quantique de fluorescence chute.¹⁰⁷ Les résultats obtenus dans les solvants moyennement polaires ne semblent pas, *a priori*, en accord avec ce modèle pour **P1**. En effet, le rendement quantique de fluorescence de **P1** dans le THF et dans le DCM est plus élevé que la valeur correspondante dans le toluène et ce malgré un déplacement spectral très proche de celui obtenu dans les solvants plus polaires où le rendement quantique de fluorescence est jusque 100 fois plus faible. Pour **TPA-2T-NIp** et **RK1**, la baisse du rendement quantique de fluorescence est corrélée à l'augmentation de la polarité. Toutefois, pour **RK1**, il y a une énorme différence de comportements dans le THF et le DCM alors que le DCM est tout juste un peu plus polaire.

4.1.3.5. Etudes solvatochromiques

Comme décrit ci-dessus, le solvant influence les propriétés spectroscopiques des chromophores du fait, entre autres, de sa polarité et de ses capacités à former des liaisons hydrogène. Il existe de nombreuses approches, empiriques ou analytiques, pour quantifier les propriétés du solvant.

4.1.3.5.1. Paramétrage des solvants

Le modèle d'Onsager approxime les interactions soluté/solvant par celles d'un dipôle moléculaire placé au sein d'une cavité sphérique de rayon a dans un milieu diélectrique homogène. Dans ce modèle, les nombres d'onde correspondant au maximum de l'absorption (ν_{abs}) et de l'émission (ν_f) dépendent linéairement du paramètre Δf qui quantifie la polarisabilité du milieu.¹⁷⁷

$$\nu_{abs} = constante - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\Delta f}{hc} \frac{\vec{\mu}_g \cdot (\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g)}{a^3} \quad (4.1)$$

$$\nu_f = constante - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\Delta f}{hc} \frac{\vec{\mu}_e^* \cdot (\vec{\mu}_e^* - \vec{\mu}_g^*)}{a^3} \quad (4.2)$$

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (4.3)$$

où h est la constante de Planck, c la célérité, ϵ la permittivité électrique du solvant et n son indice de réfraction, $\vec{\mu}_g$ et $\vec{\mu}_e$ correspondent respectivement aux moments dipolaires de l'état fondamental et de l'état excité à la géométrie Franck-Condon et $\vec{\mu}_g^*$ et $\vec{\mu}_e^*$ aux moments dipolaires de l'état fondamental et de l'état excité à la géométrie de l'état excité

relaxé. En supposant que les moments dipolaires ne changent pas entre la géométrie Franck-Condon et entre la géométrie de l'état excité relaxé, les équations (4.1) et (4.2) peuvent être simplifiées par l'équation de Lippert-Mataga^{178,179} qui exprime l'évolution du déplacement de Stokes.

$$\Delta\nu = \text{constante} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2(\overline{\mu}_e - \overline{\mu}_g)^2}{hca^3} \Delta f \quad (4.4)$$

L'équation de Lippert-Mataga n'est pas adaptée à tous les systèmes. D'une part, elle ne prend pas en compte les interactions spécifiques comme les liaisons hydrogène. Ensuite, elle ne fonctionne, théoriquement, que pour des molécules sphériques, dont l'état excité a une durée de vie plus longue que tous les processus de "relaxation spectrale", et si ces processus n'ont que peu ou pas d'influence sur les moments dipolaires. Ces "relaxations spectrales" peuvent avoir diverses origines et le processus le plus courant est certainement la solvataion.

L'échelle multiparamétrique de Kamlet et Taft¹⁸⁰ consiste en une série de paramètres tabulés pour chaque solvant permettant de quantifier les effets de la polarité et de la polarisabilité (π^*) et les caractères donneur (α) et accepteur (β) de liaisons hydrogène. Les grandeurs spectroscopiques comme ν_{abs} ou ν_f obtenues dans une série de solvant sont ajustées par l'équation (5) :

$$\nu_{abs/f} = \text{constante} + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad (5)$$

où les valeurs s , a et b quantifient la polarisabilité (s) et les caractères accepteur (a) et donneur (b) de liaisons hydrogène du soluté. Les différents paramètres évoqués ci-dessus pour les solvants utilisés pour notre étude sont donnés dans le **Tableau 4.2**.

SOLVANT	$\epsilon(20^\circ\text{C})$	n_D^{20}	Δf	π^*	α	β
TOLUENE	2,38	1,496	0,0135	0,54	0,00	0,11
THF	7,58	1,407	0,210	0,58	0,00	0,55
DCM	9,08	1,424	0,218	0,82	0,13	0,10
DMF	37,6	1,431	0,275	0,88	0,00	0,69
DMSO	48,9	1,477	0,265	1,00	0,00	0,76
ACN	38,8	1,344	0,306	0,75	0,19	0,31
ETOH	25,1	1,361	0,290	0,54	0,83	0,77
MEOH	33,6	1,329	0,309	0,60	0,93	0,62

Tableau 4.2. Paramètres des solvants utilisés pour les études solvatochromiques.^{180,181}

4.1.3.5.2. Etude solvatochromique utilisant le modèle de Lippert-Mataga

La Figure 4.10 propose une régression linéaire des nombres d'onde correspondant à l'absorption maximale (ν_{abs}), à la fluorescence maximale (ν_f) et du déplacement de Stokes ($\Delta\nu$) en fonction du paramètre Δf .

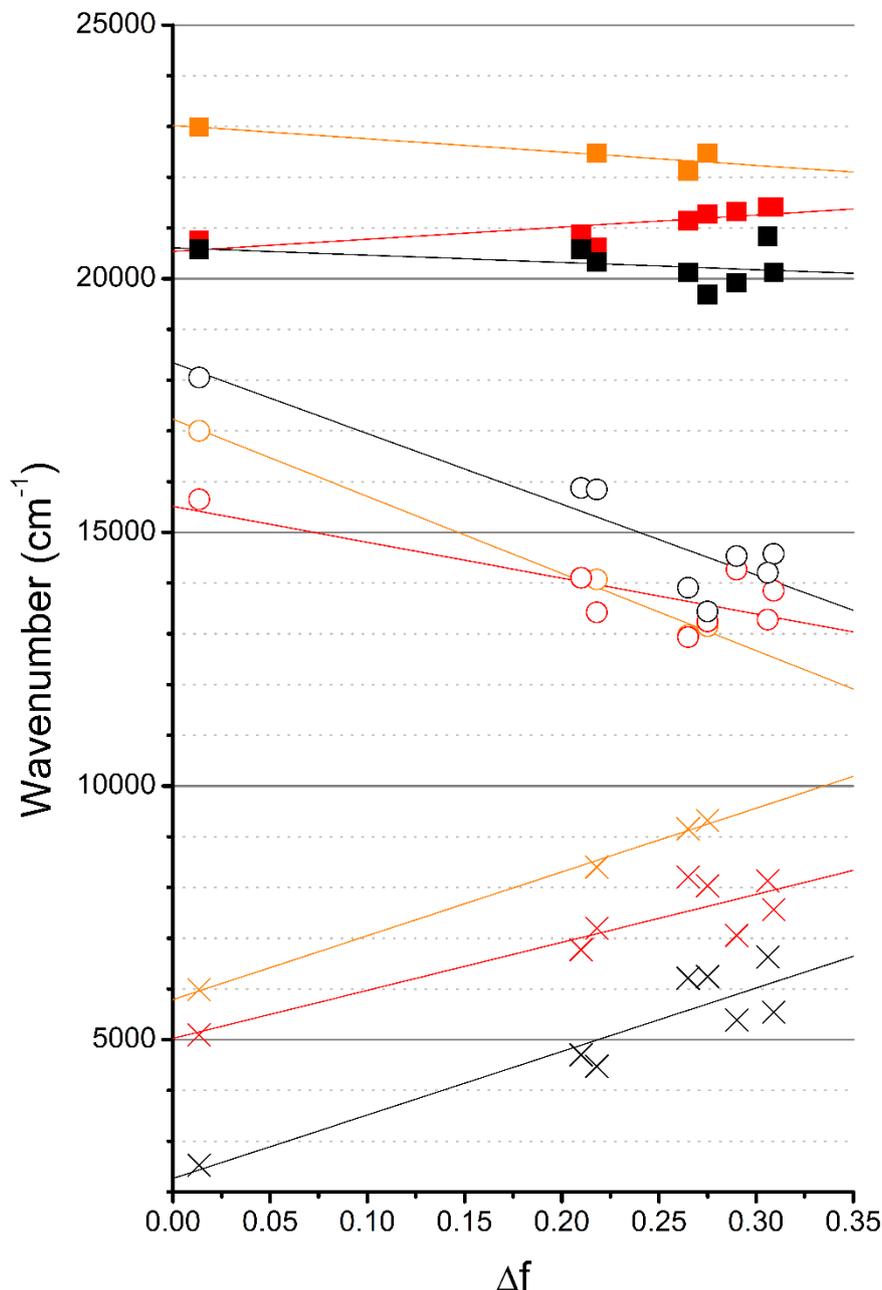


Figure 4.10. Nombre d'onde maximum de l'absorption (carré, plein), de la fluorescence (cercle, creux) et du déplacement de Stokes (croix) en fonction du paramètre de polarisabilité d'orientation (Δf) et régression linéaire (ligne) pour **TPA-2T-NIp** (orange), **P1** (noir) et **RK1** (rouge).

Cette régression est plus ou moins satisfaisante du fait de l'absence de données dans la région de solvants peu polaires. Elle permet néanmoins l'obtention d'une pente pour la

droite $\Delta\nu = f(\Delta f)$ qui permet de remonter à la différence de moments dipolaires entre l'état fondamental et l'état excité ($\vec{\mu}_e - \vec{\mu}_g$) à l'aide de l'équation (4.9). Le paramètre de cavité d'Onsager a est estimé par le rayon de la sphère du même volume que celui de la molécule. Le volume des chromophores a été estimé à l'aide des volumes empiriques de van der Waals¹⁸² (**TPA-2T-Nip** : 822.4 Å³, $a = 5.81$ Å ; **P1** : 512 Å³, $a = 4.96$ Å, **RK1** : 673.8 Å³, $a = 5.44$ Å). En utilisant ces valeurs, la différence de moments dipolaires entre l'état excité et l'état fondamental calculée donne des valeurs de 15,8 D pour **TPA-2T-Nip** et de 12,4 D pour **P1** et **RK1**. Ces très larges valeurs témoignent du fort caractère transfert de charge de la transition $S_0 \rightarrow S_1$. Pour le colorant **RK1**, dont la bande principale de l'absorption montre un hypsochromisme, la différence de moments dipolaires obtenue montre une augmentation du moment dipolaire de l'état excité depuis le point FC jusqu'à l'état excité relaxé.

Ces valeurs sont à comparer à celles des moments dipolaires obtenus par TD-DFT de l'état fondamental (S_0) et de l'état excité dans la même géométrie (S_1/FC) atteinte après l'excitation verticale. Pour **TPA-2T-Nip**, un moment dipolaire important (5,1 D dans le toluène et 5,8 D dans le DMSO) est déjà présent pour S_0 . L'excitation verticale vers S_1/FC correspond bien à une augmentation de ce moment dipolaire (15,6 D dans le toluène et 18,1 D dans le DMSO) comme prévu par la structure favorisant l'ICT et par l'analyse par Lippert-Mataga. Pourtant, la différence de moments dipolaires (10,5 D dans le toluène et 12,3 D dans le DMSO) est inférieure à la valeur de 15,8 D prédit par le modèle Lippert-Mataga. Ces résultats suggèrent que l'état excité fluorescent a subi un processus de relaxation supplémentaire conduisant à une augmentation du moment dipolaire à l'état excité.

Nous ne disposons pas des moments dipolaires de **P1** et de **RK1** calculés par TD-DFT pour effectuer une comparaison similaire.

4.1.3.5.3. Réflexions sur Lippert-Mataga dans le cas des push-pull

La **Figure 4.11** décrit un schéma simplifié à 4 états correspondant à l'état fondamental S_0 , au premier état excité atteint par excitation verticale (S_1/FC), à l'état fluorescent relaxé (S_1/rel) et l'état fondamental ($S_0/nrel$) atteint par l'émission de fluorescence. A chacun des 4 états correspond un moment dipolaire propre comme représenté sur la **Figure 4.11**. De même, un moment de dipolaire de transition différent peut être attribué à l'excitation et à l'émission.

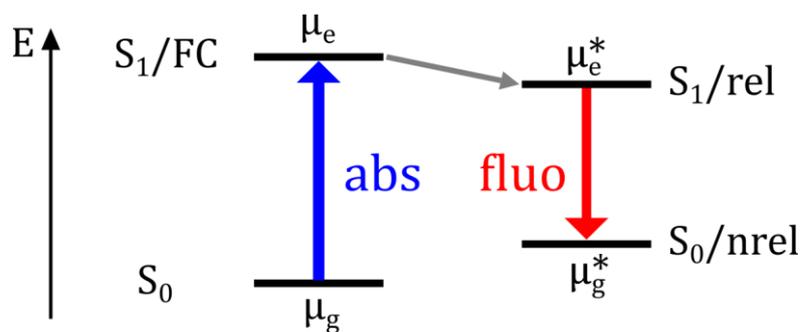


Figure 4.11. Schéma de la répartition des niveaux d'énergie des états impliqués dans l'absorption (bleu) et la fluorescence (rouge).

Dans le formalisme de Lippert-Mataga, les approximations $\mu_g \approx \mu_g^*$ et $\mu_e \approx \mu_e^*$ permettent d'obtenir l'équation (4.4) des équations (4.1) et (4.2). Ces approximations correspondent à une situation où la nature de l'état excité ne change pas et où seule une solvataion et une thermalisation ont lieu. Le formalisme de Lippert-Mataga ne prend pas en compte un changement de la configuration électronique ou de la géométrie de la molécule. Or de nombreuses molécules push-pull présentent de telles relaxations de leur état excité, par exemple par formation d'un nouvel état à transfert de charge (S_1/CT).^{183,184}

La possibilité d'un tel changement de la nature même de l'état émissif va faire l'objet de nombreuses discussions dans la suite de cette thèse. Pour cette raison, nous donnons un schéma générique dans la **Figure 4.12**.

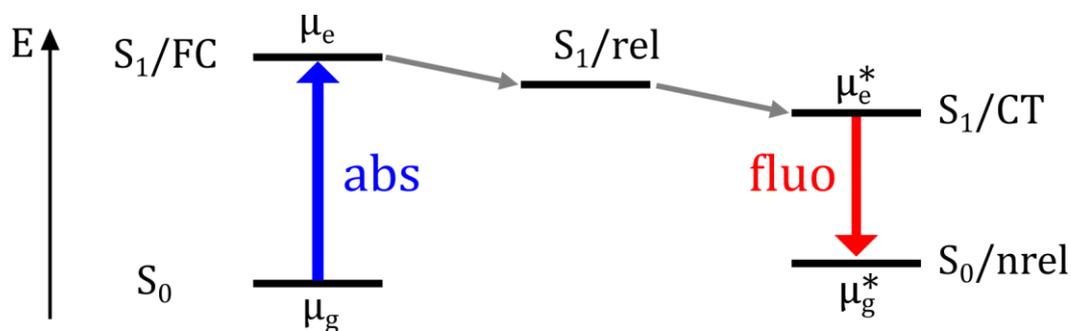


Figure 4.12. Schéma de la répartition des niveaux d'énergie des états impliqués dans l'absorption (bleu) et la fluorescence (rouge) dans le cas d'une relaxation électronique de l'état S_1/rel vers l'état S_1/CT .

L'équation (4.6) correspond à la formulation du déplacement de Stokes à l'aide des équations (4.1) et (4.2) sans l'approximation décrite auparavant. Elle montre que même dans les conditions où une forte relaxation apparaît à l'état excité, le tracé de $\Delta\nu$ en fonction du paramètre Δf peut être ajusté par une droite mais dont la pente ne nous renseigne pas directement sur la différence des moments dipolaires.

$$\Delta\nu = \text{constante} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{hca^3} [\mu_g^2 - \vec{\mu}_g \cdot \vec{\mu}_e + \mu_e^{*2} - \vec{\mu}_e^* \cdot \vec{\mu}_g^*] \Delta f \quad (4.6)$$

4.1.3.4.3. Etude solvatochromique utilisant l'échelle de Kamlet et Taft

Les nombres d'onde correspondant à l'absorption maximale et au maximum de la fluorescence ainsi que le déplacement de Stokes ont été ajustés à l'aide du paramétrage de Kamlet et Taft pour **P1** et **RK1**. Le **Tableau 4.3** résume les résultats de la régression selon l'équation (4.5). La qualité de l'analyse est montrée en **Figure 4.13**.

	P1			RK1		
	ν_{abs}	ν_f	$\Delta\nu$	ν_{abs}	ν_f	$\Delta\nu$
<i>a</i>	-348	-1247	899	392	-737	1129
<i>b</i>	-454	-3200	2746	507	-341	848
<i>s</i>	-958	-5045	4087	373	-4669	5042
<i>constante</i>	21196	20733	463	20486	17535	2951

Tableau 4.3. Résultats de la régression des paramètres spectroscopiques expérimentaux par les paramètres de l'échelle de Kamlet et Taft. Valeurs d'ajustement, les incertitudes sont de l'ordre de 15 %.

Il apparaît que le fort déplacement de Stokes est bien principalement dû à la polarisabilité du solvant, c'est-à-dire à sa faculté à créer des interactions dipôles/dipôles fortes ($s_{\Delta\nu} = 4087$ et 5042 cm^{-1} pour **P1** et **RK1** respectivement). Pour le colorant **P1**, le caractère de liaison hydrogène accepteur du solvant apparaît aussi important ($b_{\Delta\nu} = 2746 \text{ cm}^{-1}$). Une hypothèse pour expliquer l'acidité de l'état émissif de **P1**, non vérifiée, serait de considérer qu'à l'état excité, après ICT, le groupement donneur porte une charge positive (partielle si encore émissif). Le groupement carboxyle -COOH proche est alors plus acide par stabilisation de la base conjuguée, l'ion carboxylate -COO⁻.

Pour **RK1**, selon la même logique, le paramètre b_{ν_f} est effectivement plus petit : la présence d'une charge partielle négative déstabilise le groupement -COO⁻. L'hypsochromisme du spectre d'absorption de **RK1** est lui aussi lié aux liaisons hydrogène ($b_{\nu_{abs}} > a_{\nu_{abs}} > s_{\nu_{abs}}$). Cela peut s'expliquer par la stabilisation de la base conjuguée à l'état fondamental par la présence d'un groupement électroaccepteur (-CN) proche du groupement -COOH. Ces hypothèses pourraient être vérifiées par la synthèse et l'étude solvatochromique de l'ester de tert-butyl correspondant.

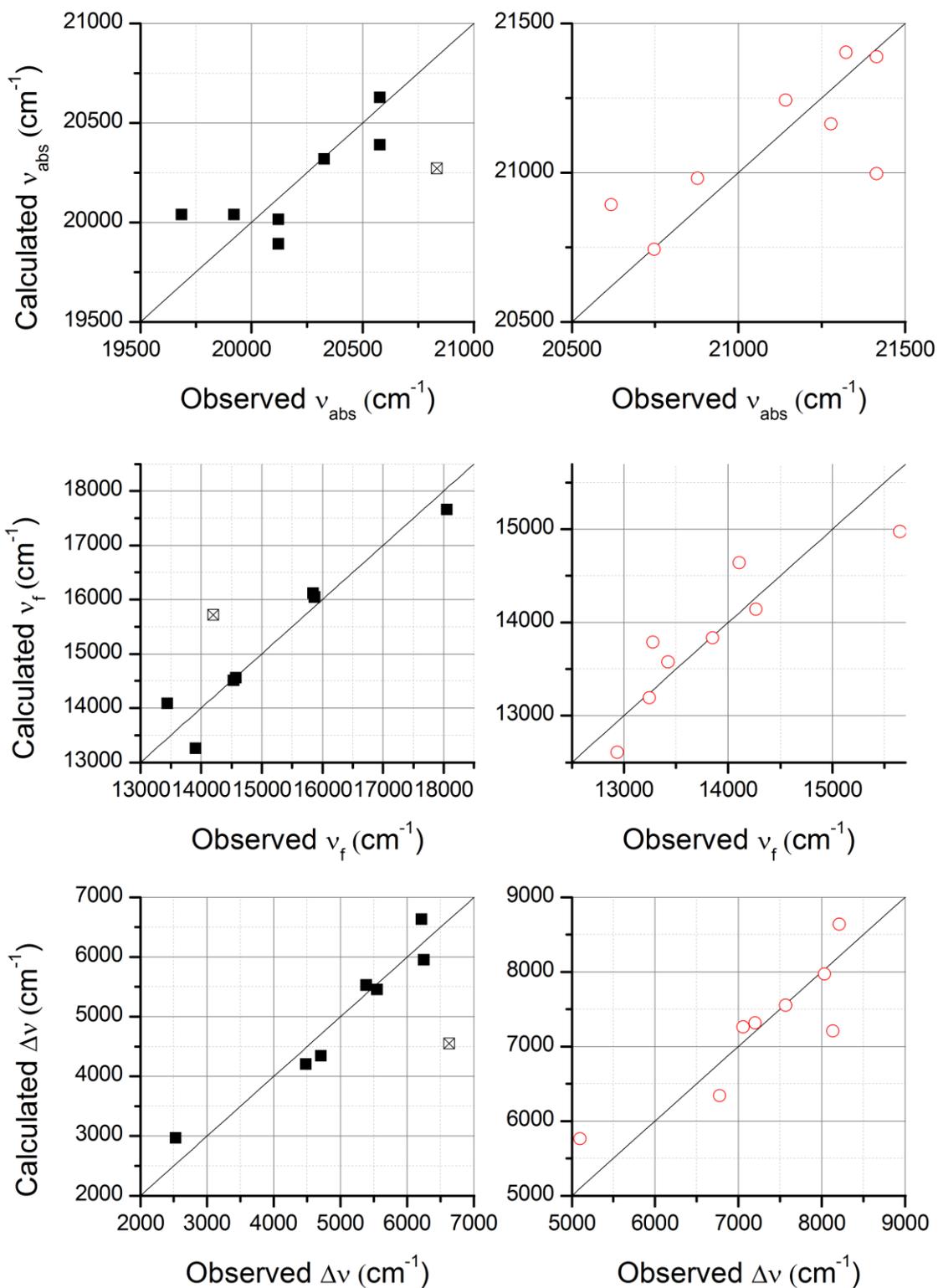


Figure 4.13. Paramètres spectroscopiques expérimentaux (ν_{abs} en haut, ν_f au milieu et $\Delta\nu$ en bas) en fonction des mêmes paramètres calculés après l'analyse de Kamlet et Taft pour **P1** (carré, noir) et **RK1** (cercle, rouge). Les valeurs de **P1** dans l'ACN ont été jugées aberrantes et n'ont pas été utilisées dans l'analyse : elles sont représentées par un carré noir barré.

Par ailleurs, les valeurs $a_{\Delta\nu}$, $b_{\Delta\nu}$ et $s_{\Delta\nu}$ sont toutes positives pour les deux colorants. L'état émissif est donc plus polaire, mais aussi plus donneur et accepteur de liaisons hydrogène vis-à-vis de l'état fondamental. Ce résultat soutient le modèle de l'apparition de charges partielles à chaque extrémité de la chaîne et donc de la formation d'un état CT.

4.1.4. Bilan des études en spectroscopie stationnaire

Tous les colorants étudiés ont des propriétés spectrales fortement influencées par le milieu, ici le solvant. En particulier, les déplacements de Stokes sont très importants pour ces colorants et l'apparition d'un état CT correspond à une chute d'un ou de deux ordres de grandeur dans les rendements quantiques de fluorescence dans les solvants les plus polaires.

Si la transition $S_0 \rightarrow S_1$ est déjà un ICT, l'état excité subit une relaxation importante depuis le point Franck-Condon (S_1/FC) *via* un processus de solvation du moment dipolaire électrique acquis pendant l'excitation, mais aussi, hypothétiquement, d'autres processus de relaxation qui semblent tout aussi dépendant du solvant. Cette complexité de la relaxation de l'état excité est mise en évidence par certaines observations. Par exemple, les rendements quantiques de fluorescence de **P1** dans le THF et dans les solvants plus polaires sont radicalement différents ; le modèle de Lippert-Mataga, malgré les limites de son cadre de validité, prédit une différence de moments dipolaires pour **TPA-2T-Nip** bien plus importante que celle calculée par TD-DFT ; alors que pour **RK1**, l'hypsochromisme des spectres d'absorption n'est pas en accord avec la formation d'un état ICT.

Toutes ces spécificités pointent vers une relaxation complexe depuis S_1/FC vers S_1/CT , relaxation qui sera étudiée par fluorescence résolue en temps.

4.2. Fluorescence résolue en temps

4.2.1. Déclins de fluorescence

Les déclins de fluorescence ont été acquis par deux méthodes complémentaires : le comptage de photon unique (en anglais Time-Correlated Single Photon Counting, TCSPC) et la génération de somme de fréquences (en anglais, Fluorescence Upconversion, FU). Les dispositifs expérimentaux et les méthodes sont décrits plus en détail en annexes 1 et 2. Quand la méthode de TCSPC est limitée par une résolution temporelle de quelques

dizaines de picosecondes, le dispositif de FU est, quant à lui, limité sur une fenêtre d'acquisition de 400 ps du fait de la longueur de la ligne à retard.

4.2.1.1. TPA-2T-Nip

Les déclinés de fluorescence de **TPA-2T-Nip** dans le toluène, le DCM, le DMF et le DMSO ont été mesurés par TCSPC et FU de 500 à 800 nm tous les 50 nm. Dans le DMF et le DMSO, la durée de vie est trop courte pour être mesurée précisément par TCSPC (~ 50 ps).

Les déclinés dans le toluène et le DCM obtenus à 550 nm et 700 nm par TCSPC et FU sont respectivement représentés en **Figure 4.14** et **Figure 4.15** et les temps caractéristiques obtenus par ajustement sont donnés dans le **Tableau 4.4**.

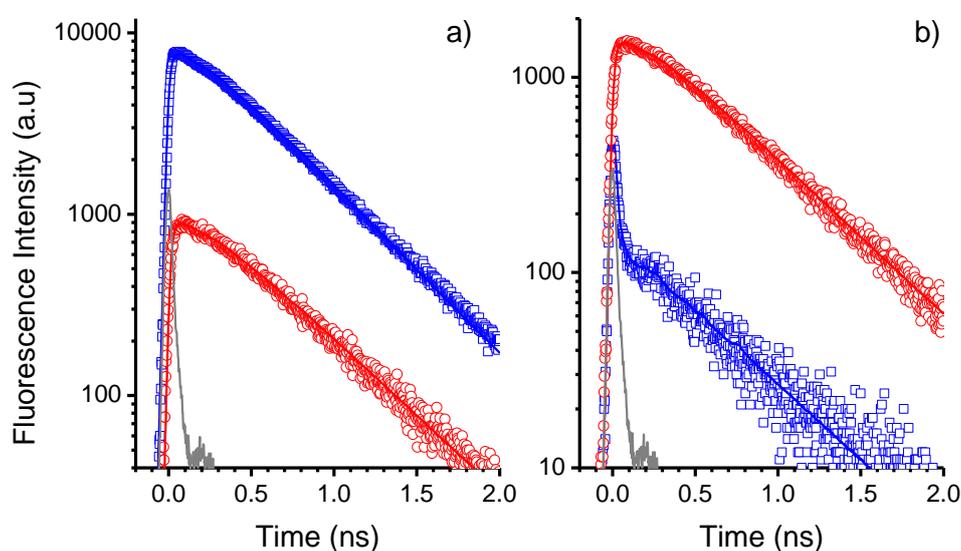


Figure 4.14. Déclinés de fluorescence (symboles) mesurés par TCSPC et ajustements (lignes pleines) de **TPA-2T-Nip** dans a) le toluène et b) le DCM à 550 nm (bleu) et 700 nm (rouge) après excitation à 450 nm. La fonction d'appareil est représentée en gris.

Dans tous les solvants, les déclinés de fluorescence sont caractérisés par une composante sub-picoseconde/picoseconde (τ_1 et τ_2) prédominante aux courtes longueurs d'onde et par une "montée" correspondante aux plus grandes longueurs d'onde. Le comportement de cette première phase est classique d'une relaxation spectrale de la fluorescence. L'ordre de grandeur des cinétiques observées est tout à fait compatible avec la dynamique d'un processus de solvation.

Cette première phase est suivie d'une seconde caractérisée par un déclin plus lent de la fluorescence résiduelle dont l'amplitude et le temps caractéristique (τ_3) semblent dépendre du solvant. A 700 nm, ce temps "long" correspond à une durée de vie de

fluorescence un ordre de grandeur plus faible dans les solvants très polaires (45 ps dans le DMF) que dans les solvants moins polaires (540 ps dans le DCM).

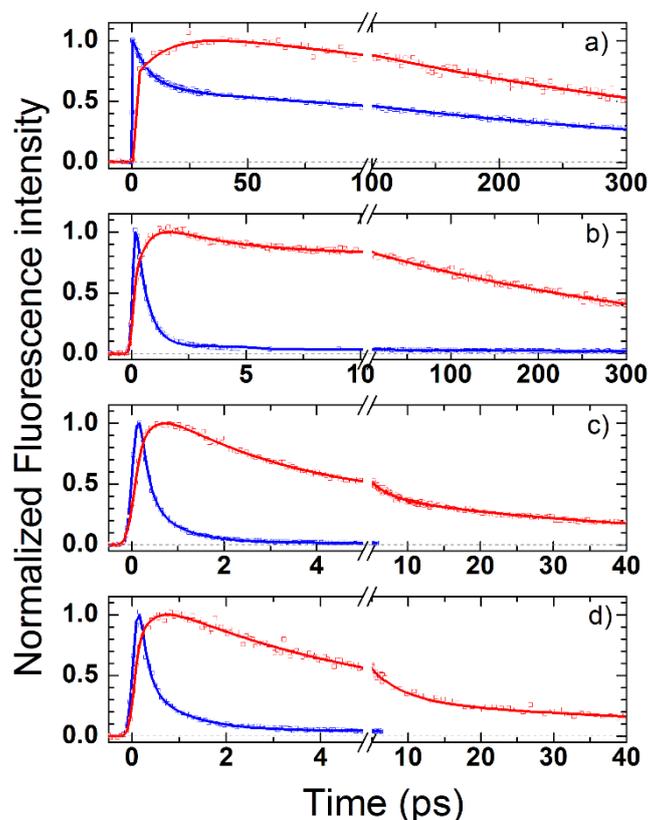


Figure 4.15. Déclins de fluorescence (carrés) mesurés par FU et ajustements (lignes pleines) de **TPA-2T-Nip** dans a) le toluène, b) le DCM, c) le DMF et d) le DMSO à 550 nm (bleu) et 700 nm (rouge) après excitation à 450 nm.

Solvant	$\epsilon(20^\circ\text{C})$	@550 nm				@700 nm			
		τ_1	τ_2	τ_3	r_0	τ_1	τ_2	τ_3	r_0
<i>Toluène</i>	2,4	1,7	15	(470)	0,39	-15	(470)	0,34	
<i>DCM</i>	9,1	<1 ps	15	(540)	0,35	<1 ps	3	(540)	0,26
<i>DMF</i>	36,6	<1 ps	1	-	0,39	<1 ps	3	45	0,30
<i>DMSO</i>	48,9	<1 ps	1	-	0,37	<1 ps	4,5	60	0,30

Tableau 4.4. Paramètres de l'ajustement des déclins de fluorescence de **TPA-2T-Nip** après excitation à 450 nm. Les temps caractéristiques τ_i sont indiqués en ps. Une valeur négative indique une amplitude associée négative, c'est-à-dire, une "montée" de la fluorescence. Les valeurs entre parenthèses ont été obtenues par TCSPC.

4.2.1.2. P1

La même démarche expérimentale a été utilisée pour le colorant **P1** et les résultats sont présentés dans le **Tableau 4.5**. Les mesures des durées de vie par TCSPC (**Figure 4.16**) ont été réalisées dans le toluène, le DCM, le THF, le DMF, l'ACN, l'EtOH et le MeOH. *contrario*, les mesures par FU (**Figure 4.17**) n'ont été réalisées que dans un seul solvant par "groupe" de solvant : toluène, THF, ACN et EtOH.

Solvant	$\varepsilon(20^\circ\text{C})$	@550 nm				@700 nm			
		τ_1	τ_2	τ_3	r_0	τ_1	τ_2	τ_3	r_0
<i>Toluène</i>	2,4	3,9		(410)	0,14	-5		(420)	0,10
<i>THF</i>	7,6	<1 ps	5,0	(1700)	0,15	-2,0		(1700)	0,13
<i>ACN</i>	38,8	<1 ps			0,20	1,7		27	0,17
<i>EtOH</i>	25,1	<1 ps	2,2	11	0,18	-4,7		99	0,14
<i>DCM</i>	9,1		(30)	(1700)	(0,15)			(1700)	(0,11)
<i>DMF</i>	36,6		(20)	(2200)	(0,33)		(20)	(260)	(0,23)
<i>MeOH</i>	33,6	< (irf)			(0,20)			(20)	(0,13)

Tableau 4.5. Paramètres de l'ajustement des déclin de fluorescence de **P1** après excitation à 450 nm. Les temps caractéristiques τ_i sont indiqués en ps. Une valeur négative indique une amplitude associée négative, c'est-à-dire, une "montée" de la fluorescence. Les valeurs entre parenthèses ont été obtenues par TCSPC dont la résolution temporelle est estimée à 20 ps.

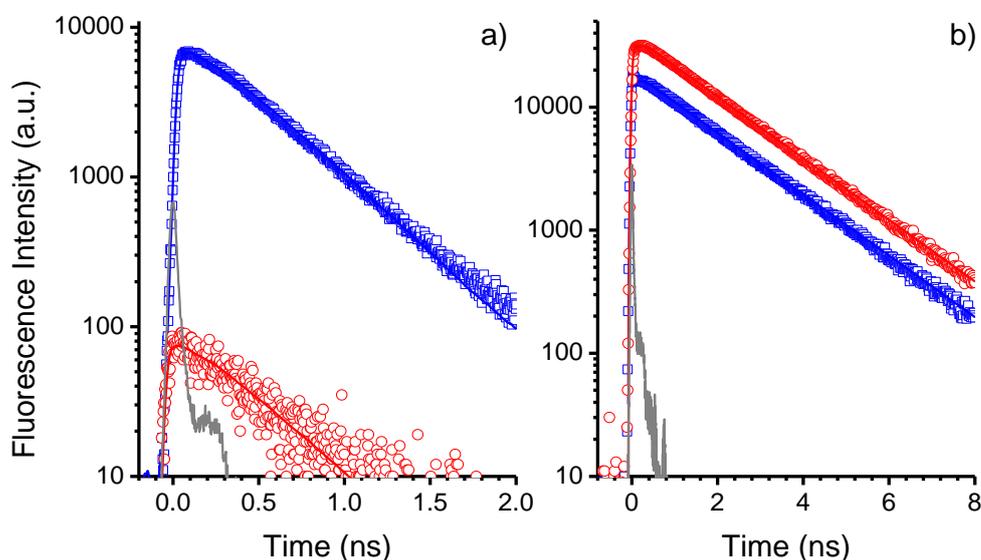


Figure 4.16. Déclins de fluorescence (symboles) mesurés par TCSPC et ajustements (lignes pleines) de **P1** dans a) le toluène et b) le THF à 550 nm (bleu) et 700 nm (rouge) après excitation à 450 nm. La fonction d'appareil est représentée en gris.

Dans les solvants les plus polaires (où les rendements quantiques de fluorescence sont les plus faibles), une composante longue de faible amplitude est parfois remarquée. Nous estimons que cette dernière est due à la présence très minoritaire d'impuretés (annexe 3) et n'a pas été reportée dans le **Tableau 4.5**.

Les déclin de fluorescence de **P1** montrent un comportement similaire à celui de **TPA-2T-Nip**. Un déclin rapide sub-picosecondes/picosecondes à courtes longueurs d'onde correspond à une montée dans la même gamme temporelle à grandes longueurs d'onde, ce qui pourrait correspondre à un déplacement spectral associé au processus de

solvatation. Dans l'ACN, ce comportement n'apparaît pas à 700 nm probablement du fait du très fort déplacement spectral de **P1** dans ce solvant.

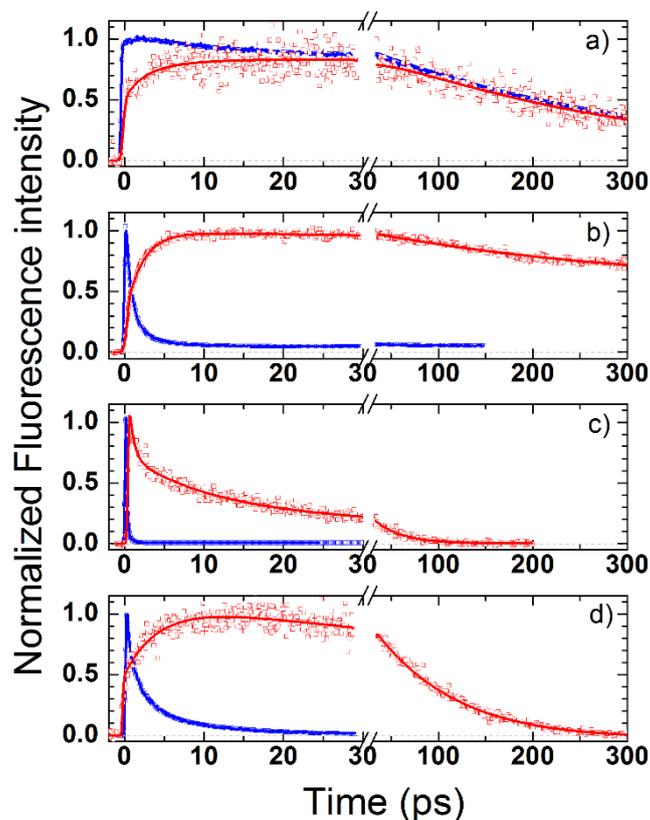


Figure 4.17. Déclins de fluorescence (carrés) mesurés par FU et ajustements (lignes pleines) de **P1** dans a) le toluène, b) le THF, c) l'ACN et d) l'EtOH à 550 nm (bleu) et 700 nm (rouge) après excitation à 450 nm.

Cette première phase est suivie d'un déclin plus lent jusqu'à l'extinction totale de la fluorescence. Le temps caractéristique de cette extinction varie entre 27 ps dans l'ACN à 1,7 ns dans le THF et le DCM et est donc fortement lié au solvant. Les durées de vie observées dans les alcools (MeOH et EtOH) sont très courtes, illustrant l'importance des interactions spécifiques. Par ailleurs, il est étonnant que la durée de vie dans le THF soit beaucoup plus longue que celle obtenue dans le toluène. Cela contredit en effet la loi de l'écart en énergie (partie 4.3.1.3.) puisque l'état fluorescent est beaucoup plus stabilisé dans le THF ($\lambda_f = 630$ nm) et le DCM ($\lambda_f = 631$ nm) que dans le toluène ($\lambda_f = 554$ nm). Toutefois, toluène mis à part, la durée de vie de fluorescence diminue avec la polarité du solvant.

L'amplitude associée au temps caractéristique le plus lent (τ_3) est aussi bien plus élevée dans le cas de **P1** que dans le cas de **TPA-2T-NIip**. Par exemple, la fluorescence émise à 700 nm pour **P1** dans l'EtOH (Figure 4.17.d) décroît peu dans les premières

dizaines de picosecondes. Cela correspond à une plus faible part de la relaxation rapide dans l'inhibition de la fluorescence.

4.2.1.3. RK1

Enfin, le colorant **RK1** a été étudié de la même façon que le colorant **P1** au détail près du choix d'afficher les résultats pour une longueur d'onde de fluorescence de 750 nm dans le **Tableau 4.6** et les **Figure 4.18** et **Figure 4.19**.

Des durées de vie longues (3,4 et 5,2 ns dans le toluène et le DMF respectivement) associées à des faibles amplitudes sont visibles dans les déclin de fluorescence à 550 nm. Or, les spectres d'excitation de **RK1** (annexe 3) indiquent la présence d'une impureté. Nous attribuons alors ces signaux de faible amplitude, invisibles à de plus grandes longueurs d'onde, à cette impureté. Ainsi, ce temps caractéristique n'a pas été reporté dans le **Tableau 4.6**.

Solvant	$\varepsilon(20^\circ C)$	@550 nm				@750 nm			
		τ_1	τ_2	τ_3	r_0	τ_1	τ_2	τ_3	r_0
<i>Toluène</i>	2,4	0,5	2,6	(4100)	0,33	-2,8 ^a	-18 ^a	(4100)	0,32 ^a
<i>THF</i>	7,6	0,3	1,3		0,34	-7,3		(1650)	0,28
<i>ACN</i>	38,8	< (<i>irf</i>)	5,1		0,30	2,4	19	(800)	0,30
<i>EtOH</i>	25,1	0,6	4,7		0,34	-3,2		(260)	0,31
<i>DCM</i>	9,1	< (<i>irf</i>)			(0,40)			(180)	(0,32)
<i>DMF</i>	36,6	< (<i>irf</i>)			(0,38)			(930)	(0,37)
<i>MeOH</i>	33,6	< (<i>irf</i>)			(0,37)			(110)	(0,37)

Tableau 4.6. Paramètres de l'ajustement des déclin de fluorescence de **RK1** après excitation à 450 nm. Les temps caractéristiques τ_i sont indiqués en ps. Une valeur négative indique une amplitude associée négative, c'est-à-dire, une "montée" de la fluorescence. Les valeurs entre parenthèses ont été obtenues par TCSPC dont la résolution temporelle est estimée à 20 ps. ^aParamètres pour 700 nm du fait de la faible intensité de fluorescence de **RK1** dans le toluène à 750 nm.

Dans le toluène et le THF, encore une fois, les déclin de fluorescence montrent une coexistence d'une relaxation sub-picoseconde/picoseconde aux courtes longueurs d'onde liée à une montée aux grandes longueurs d'onde et d'une relaxation plus lente (~1 ns). Toutefois, dans l'ACN, aucune montée n'apparaît à 750 nm et une relaxation sur une échelle de 20 ps comptant pour 60 % de l'inhibition de la fluorescence est visible. Cette longueur d'onde d'observation correspond au maximum du spectre de la fluorescence stationnaire de **RK1** dans l'ACN. Aussi, ce déclin de fluorescence n'est pas compatible avec un simple processus de solvatation de l'état excité qui ferait apparaître une montée. Il apparaît qu'une partie de la disparation de la fluorescence se fait donc par un autre processus: relaxation ultrarapide (ps) vers l'état fondamental ou diminution de

l'émissivité de l'état excité au cours de la relaxation spectrale. Or dans le cas d'une relaxation vers l'état fondamental, cette dernière n'a aucune autre raison de ne pas être complète. Pourtant, la fluorescence persiste après cette première phase vers une seconde avec une durée de vie de fluorescence de près de 800 ps. Dès lors, ces résultats suggèrent un changement de l'émissivité de l'état excité qui pourrait être associé à un changement de configuration électronique et/ou de structure. Une analyse plus précise est nécessaire pour conclure sur ce point comme discuté en partie 4.3.2.3.

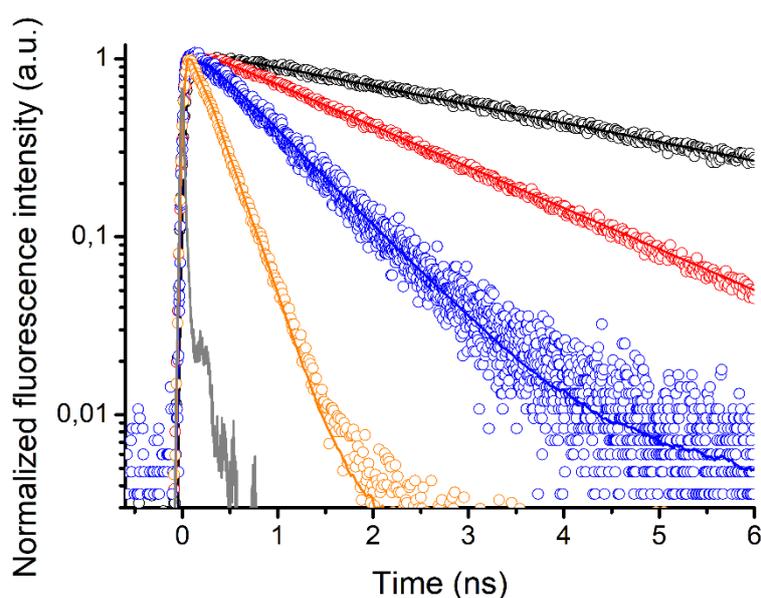


Figure 4.18. Déclins de fluorescence (cercles) à 750 nm mesurés par TCSPC et ajustements (lignes pleines) de **RK1** dans le toluène (noir), le THF (le rouge), l'ACN (bleu) et l'EtOH (orange) après excitation à 450 nm. La fonction d'appareil est représentée en gris.

La seconde partie des déclins de fluorescence est plus lente et est caractérisée par un temps caractéristique allant de 110 ps dans le MeOH à 4,1 ns dans le toluène. Si ce dernier semble diminuer avec la polarité du solvant, des temps particulièrement courts ont été obtenus dans le DCM, l'EtOH et le MeOH qui possèdent un caractère donneur de liaisons hydrogène. Il est donc possible qu'il existe une voie spécifique de relaxation dans ces solvants.

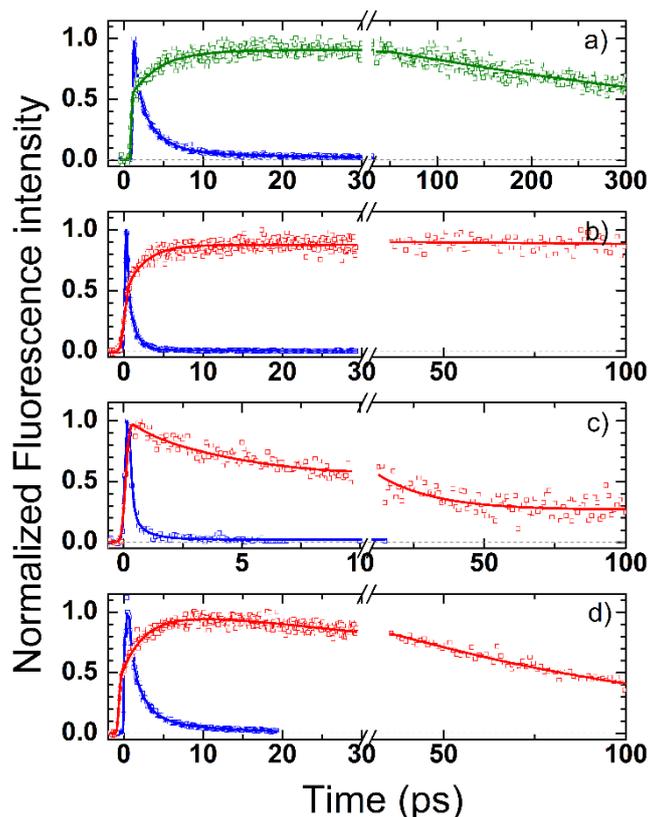


Figure 4.19. Déclins de fluorescence de **RK1** (carrés) mesurés par FU et ajustements (lignes pleines) dans a) le toluène, b) le THF, c) l'ACN et d) l'EtOH à 550 nm (bleu), 700 nm (vert) et 750 nm (rouge) après excitation à 450 nm.

4.2.1.4. Anisotropies de fluorescence

L'anisotropie de fluorescence initiale r_0 quantifie l'angle formé entre le dipôle d'absorption et d'émission. Pour **TPA-2T-NIp** et **RK1**, les valeurs de r_0 sont proches de 0,4 qui correspond à un angle nul entre les deux dipôles de transition. La structure des colorants est "linéaire" et les transitions correspondent à des transferts de charge d'une extrémité à l'autre. Aussi ces valeurs de r_0 sont cohérentes. Pour **P1**, qui ne possède pas une structure linéaire, et dont une partie de l'absorption correspond à une transition HOMO→LUMO+1 centrée sur le groupement TPA, des valeurs plus faibles de r_0 sont explicables.

4.2.1.5. Du problème de l'étude des déclins à longueur d'onde donnée

Il apparaît qu'une partie des processus d'intérêt se déroulent avant ou pendant la relaxation spectrale des colorants **TPA-2T-NIp**, **P1** et **RK1**. Cela est particulièrement apparent dans le cadre des résultats obtenus pour **RK1** dans l'ACN.

En se basant seulement sur quelques cinétiques à des longueurs d'onde fixes, il est difficile de différencier un déplacement spectral d'un changement de l'intensité totale du spectre de fluorescence. Si le premier peut être dû à la dynamique de solvation, le second serait plutôt lié à un changement de la nature même de l'état émissif caractérisé par une diminution de la constante de vitesse radiative de l'état excité k_{rad} .

La solution classique à ce problème est bien connue de la communauté et demande l'acquisition et l'étude des spectres de fluorescence résolue en temps.

4.2.2. Spectres de fluorescence résolue en temps

L'acquisition des spectres de fluorescence résolue en temps est réalisée en utilisant le même dispositif de FU utilisé pour les déclinés de fluorescence. Deux méthodes sont alors possibles : l'enregistrement des déclinés de fluorescence, déclin après déclin, suivi d'une reconstruction du spectre en post-traitement, ou l'acquisition des spectres point par point qui a été choisie par notre équipe.

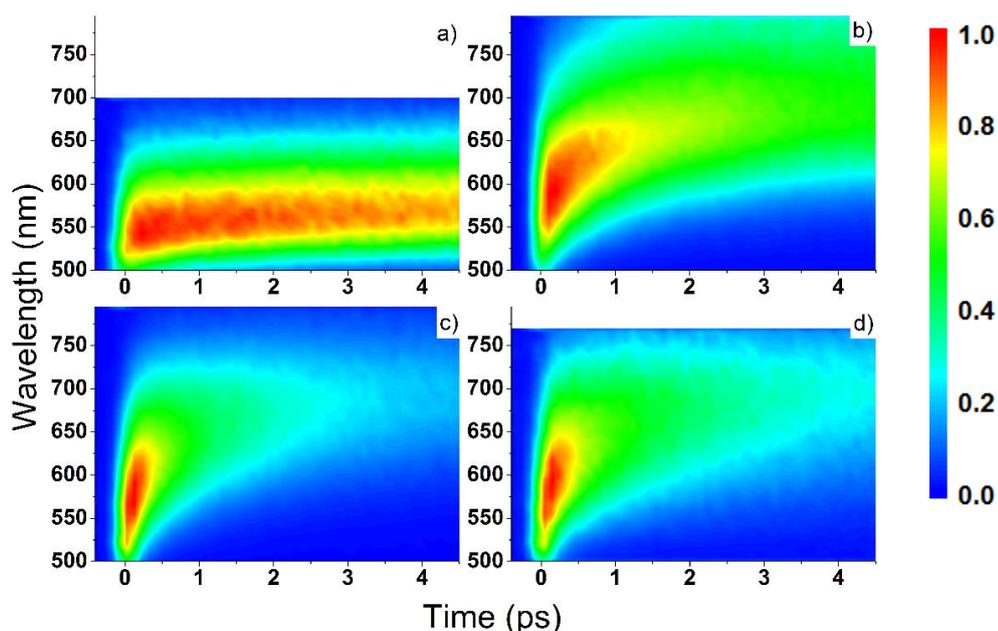


Figure 4.20. Graphique de contour des TRFS de **TPA-2T-Nip** dans a) le toluène, b) le DCM, c) le DMF et d) le DMSO dans les 5 premières ps après excitation à 450 nm.

La mesure des TRFS est plus difficile que celle des déclinés. La méthode expérimentale développée au laboratoire permet l'enregistrement des spectres corrigés pour la dispersion de la vitesse de groupe et ne nécessite donc pas de post-traitement. Les dispositifs expérimentaux et les méthodes sont décrits plus en détail en annexes 1 et 2.

Les TRFS de **TPA-2T-Nip** dans les 4 solvants d'étude sont représentés en **Figure 4.20** sur une échelle allant jusque 5 ps et en **Figure 4.21** pour une échelle plus longue.

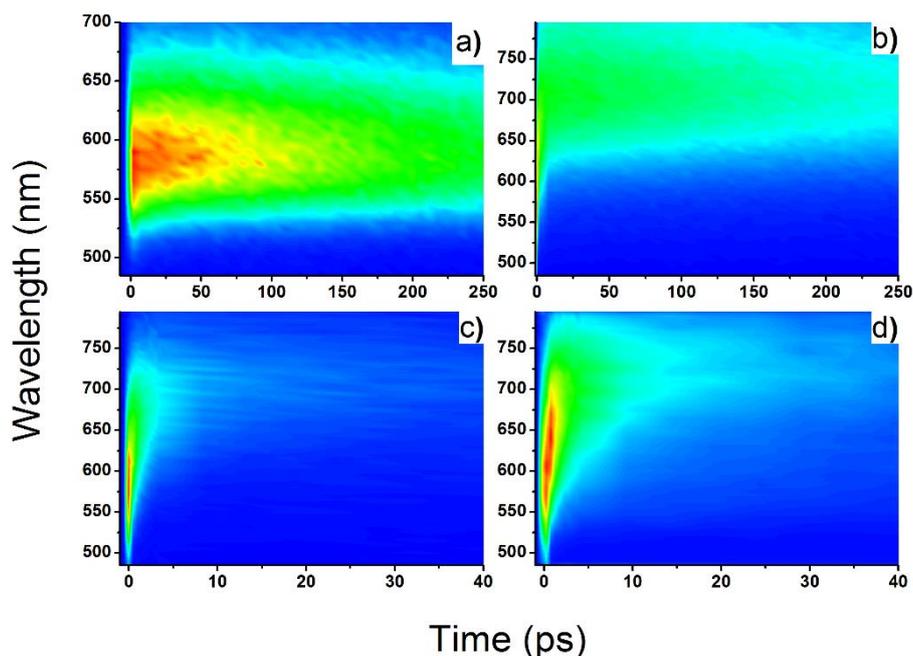


Figure 4.21. Graphique de contour des TRFS de **TPA-2T-Nip** sur une plus longue échelle temporelle dans a) le toluène, b) le DCM, c) le DMF et d) le DMSO après excitation à 450 nm.

Les spectres de **TPA-2T-Nip** sont très différents dans chacun des solvants mais la relaxation spectrale dans les premières picosecondes est bien apparente dans tous les cas. Dans le toluène, la stabilisation énergétique est faible quand elle est très importante dans les solvants plus polaires. Par ailleurs, il apparaît que le déplacement du spectre de fluorescence correspond à une inhibition de la fluorescence qui est d'autant plus forte que le solvant est polaire.

Après cette première phase, déjà remarquée par l'étude des déclin de fluorescence, une seconde phase d'émission est bien visible dans la **Figure 4.21** sur une échelle de plusieurs dizaines à centaines de picosecondes. Ainsi, les faibles rendements quantiques de fluorescence de **TPA-2T-Nip** s'expliquent par une baisse importante de l'émission dans les premières picosecondes puis par la disparition totale de la fluorescence résiduelle.

Cette situation correspond à celle décrite pour la fluorescence de **P1** et **RK1** dans l'ACN en **Figure 4.17** et **Figure 4.19** et la même question se pose : la relaxation picoseconde est-elle due à un changement d'état ou à une voie de relaxation ultrarapide pour une partie de la population seulement.

Les TRFS du colorant **P1** sont donnés en **Figure 4.22** et illustrent encore une fois la forte influence du solvant sur la fluorescence. Comme pour **TPA-2T-Nip**, la polarité du

solvant augmente le déplacement de Stokes dynamique et raccourcit la durée de vie de l'émission, exception faite des solvants moyennement polaires comme le THF.

La relaxation de l'état excité observée au travers de la relaxation spectrale se déroule de l'échelle sub-picoseconde à plusieurs dizaines de picosecondes comme dans l'EtOH. Excepté dans le toluène, cette relaxation est accompagnée d'une baisse de l'intensité de fluorescence qui est plus intense dans l'ACN (~80 %) que dans le THF ou dans l'EtOH (~40 %). S'en suit une seconde phase similaire pour **TPA-2T-Nip** : l'inhibition de la fluorescence se poursuit sans relaxation spectrale avec un temps caractéristique d'autant plus court que le solvant est polaire. Pour en revenir au cas du toluène, aucune diminution de l'intensité de fluorescence n'est remarquée dans les premières picosecondes. Au contraire, nos résultats indiquent une inhabituelle et faible "montée" jusqu'à ~5 ps d'amplitude relative 10 %.

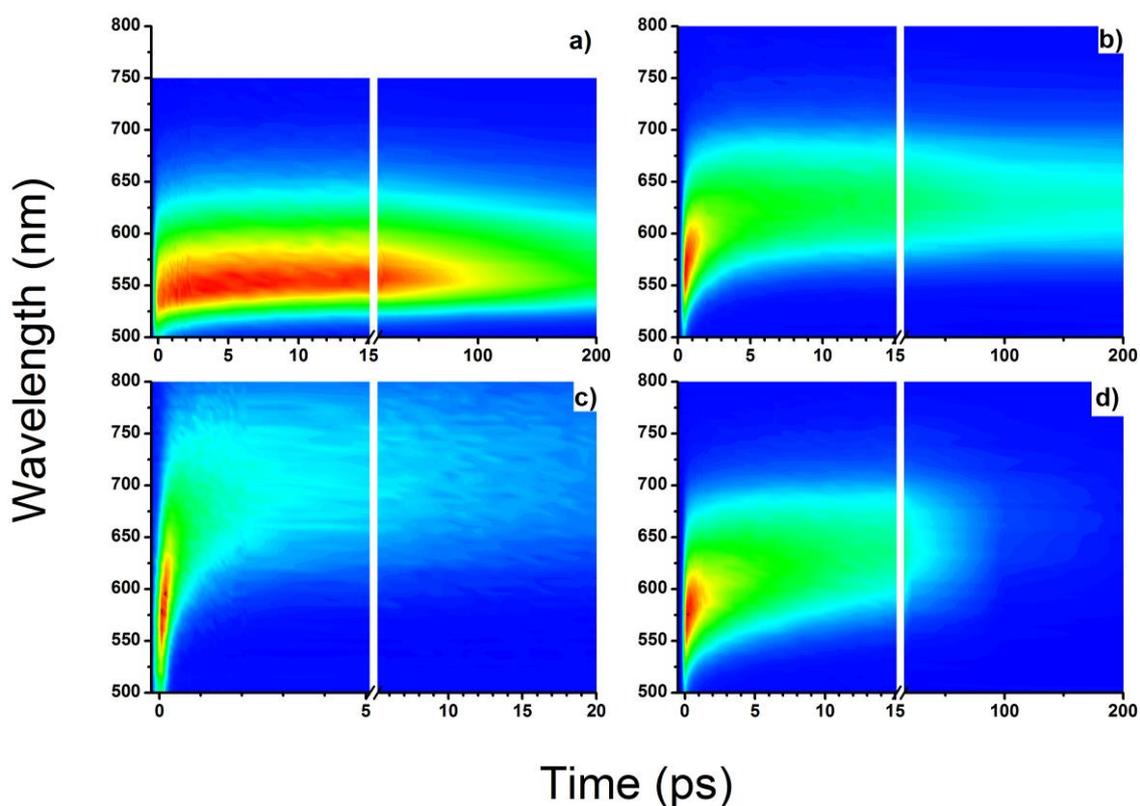


Figure 4.22. Graphique de contour des TRFS de **P1** dans a) le toluène, b) le THF, c) l'ACN et d) l'EtOH après excitation à 450 nm.

Enfin, les TRFS de **RK1** ont été acquis de 500 à 800 nm par pas de 5 nm et représentés sous forme de graphique de contour à la **Figure 4.23**. Du fait d'une forte inhibition de la

fluorescence, les TRFS de **RK1** dans l'ACN ont un rapport signal sur bruit plus faible que les TRFS montrés jusqu'ici.

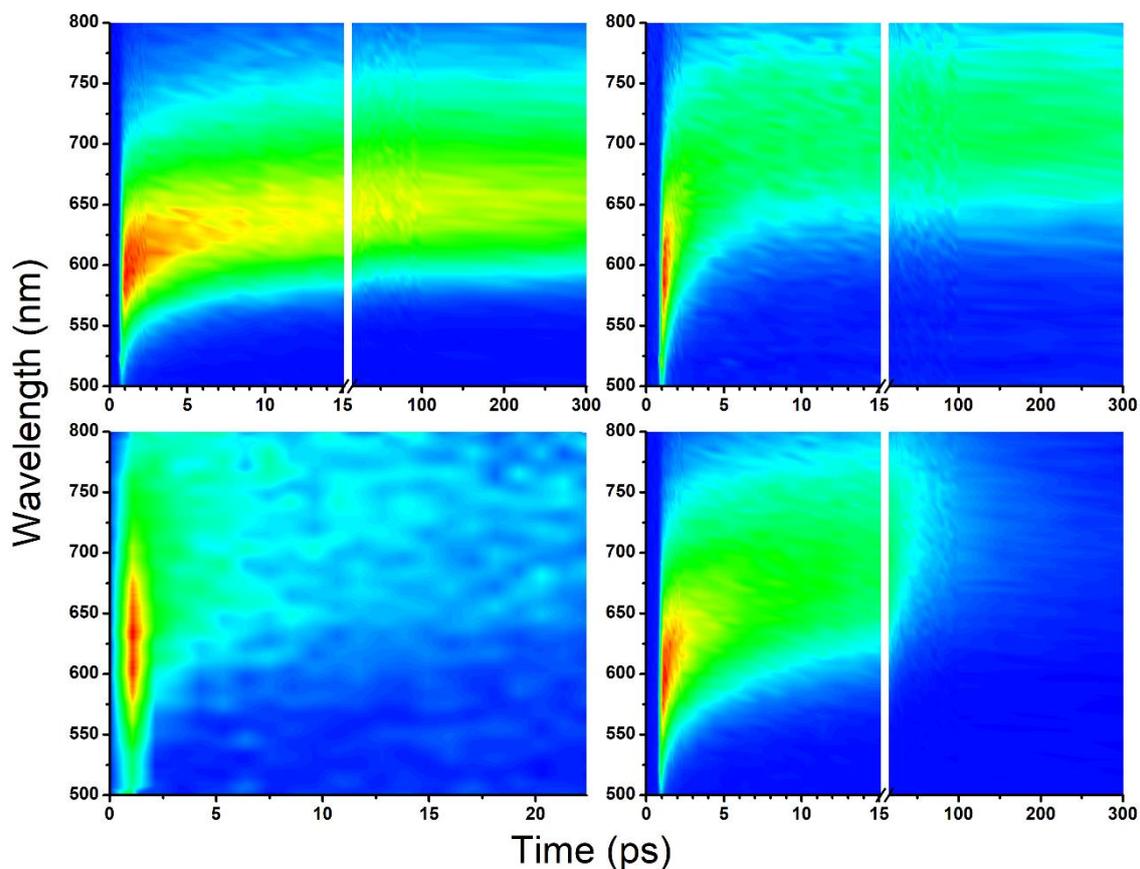


Figure 4.23. Graphique de contour des TRFS de **RK1** dans a) le toluène, b) le THF, c) l'ACN et d) l'EtOH après excitation à 450 nm.

Le colorant **RK1** semble se comporter de façon similaire aux colorants pour les cellules de type p **P1** et **TPA-2T-Nip**. Après une première phase dans les premières picosecondes, étendue à 20 ps dans l'EtOH, où la relaxation spectrale et une inhibition partielle de la fluorescence se déroulent, une seconde phase correspondant à la relaxation totale de la fluorescence apparaît. L'intensité de l'inhibition de la première phase, le déplacement spectral et l'inhibition de la fluorescence dans la seconde phase augmentent tous avec la polarité du solvant depuis le toluène jusqu'à l'ACN.

Les trois colorants partagent un même comportement de leurs TRFS. Après une première phase où un fort déplacement spectral et une inhibition partielle se conjuguent, l'état émissif disparaît complètement lors d'une seconde phase avec un temps caractéristique dépendant du solvant. La seule exception notable à ce schéma est le colorant **P1** dans le toluène où la relaxation spectrale est faible et où aucune inhibition de fluorescence n'intervient dans les premières picosecondes.

La première phase doit être étudiée plus en détail de façon à mettre en évidence les corrélations dans les dynamiques spectrale et d'inhibition.

4.2.3. Déplacement spectraux et évolution temporelle de l'intensité intégrée

Les TRFS acquis ont été traités spectre par spectre en utilisant la même méthode utilisée pour les spectres de fluorescence stationnaire. D'abord, les spectres ont été transférés sur une échelle énergétique en multipliant par un facteur λ^2 . Puis les spectres ont été ajustés par une courbe log-normale. Cette méthode est décrite plus en détail en annexe 2.

Cette approche permet d'obtenir de façon décorrélée l'évolution temporelle de la position moyenne de la bande ($\nu_f^{moy}(t)$) et l'intensité totale de fluorescence ($A(t)$). Ce traitement permet de séparer la relaxation spectrale du processus d'inhibition de la fluorescence et est nécessaire à la compréhension de l'évolution de l'état excité. L'évolution de l'intensité a typiquement été ajustée par un déclin tri-exponentiel et la position de la bande par un déclin bi-exponentiel. La position moyenne décroît dans le temps vers une valeur asymptotique, notée ν_∞ , correspondant à la fin de la relaxation spectrale (et énergétique) de l'état excité. Le déplacement de Stokes dynamique $\Delta\nu_d$ est alors défini comme la différence entre la position à $t = 0$ et cette valeur asymptotique :

$$\Delta\nu_d = \nu_f^{moy}(t = 0) - \nu_\infty \quad (4.7)$$

Les temps caractéristiques et amplitudes associées issus de l'ajustement paramétrique des TRFS du colorant **TPA-2T-Nip** sont donnés dans le **Tableau 4.7**.

L'inhibition de la fluorescence est donc effectivement un processus se déroulant sur plusieurs échelles temporelles de la centaine de femtosecondes à la centaine de picosecondes. Le temps caractéristique τ_3 correspond aux durées de vie obtenues par TCSCP et FU. Les légères différences peuvent être dues à la différence d'échelle d'acquisition (seulement jusque 300 ps ce qui est inférieur aux durées de vie dans le toluène et le DCM). Les déplacements de Stokes dynamiques obtenus augmentent avec la polarité du solvant et sont très grands (de 1 820 cm^{-1} dans le toluène à $\sim 4\,000\ \text{cm}^{-1}$ dans les solvants polaires). Enfin, la relaxation spectrale présente des temps caractéristiques sub-picosecondes/picosecondes qui correspondent aux deux premiers temps caractéristiques de l'inhibition de la fluorescence. Cependant, une comparaison directe des valeurs est difficile et une comparaison visuelle est nécessaire. Celle-ci consiste en la

superposition de $A(t)$ et de $\nu_f^{moy}(t)$, d'abord sur une échelle longue en **Figure 4.24** puis sur une échelle courte en **Figure 4.25**.

	$A(t)$			$\nu_f^{moy}(t)$		ν_∞	$\Delta\nu_d$
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_1	τ_2		
toluène	0,2 (0,04)	6,0 (0,33)	365 (0,63)	0,4 (0,47)	7,7 (0,53)	16 640	1 820
DCM	0,3 (0,11)	4,1 (0,30)	430 (0,59)	1,0	/	13 610	3 850
DMF	0,6 (0,52)	2,9 (0,36)	84 (0,12)	0,3 (0,55)	2,8 (0,45)	14 120	4 000
DMSO	0,3 (0,29)	1,9 (0,53)	68 (0,18)	0,3 (0,53)	2,7 (0,47)	14 000	4 010

Tableau 4.7. Temps caractéristiques (τ_i , en ps) et amplitudes associées (entre parenthèses) obtenus pour l'ajustement de l'intensité de fluorescence (via l'aire sous la courbe) et de la position moyenne de la bande extraits de l'ajustement des TRFS de **TPA-2T-Nip**.

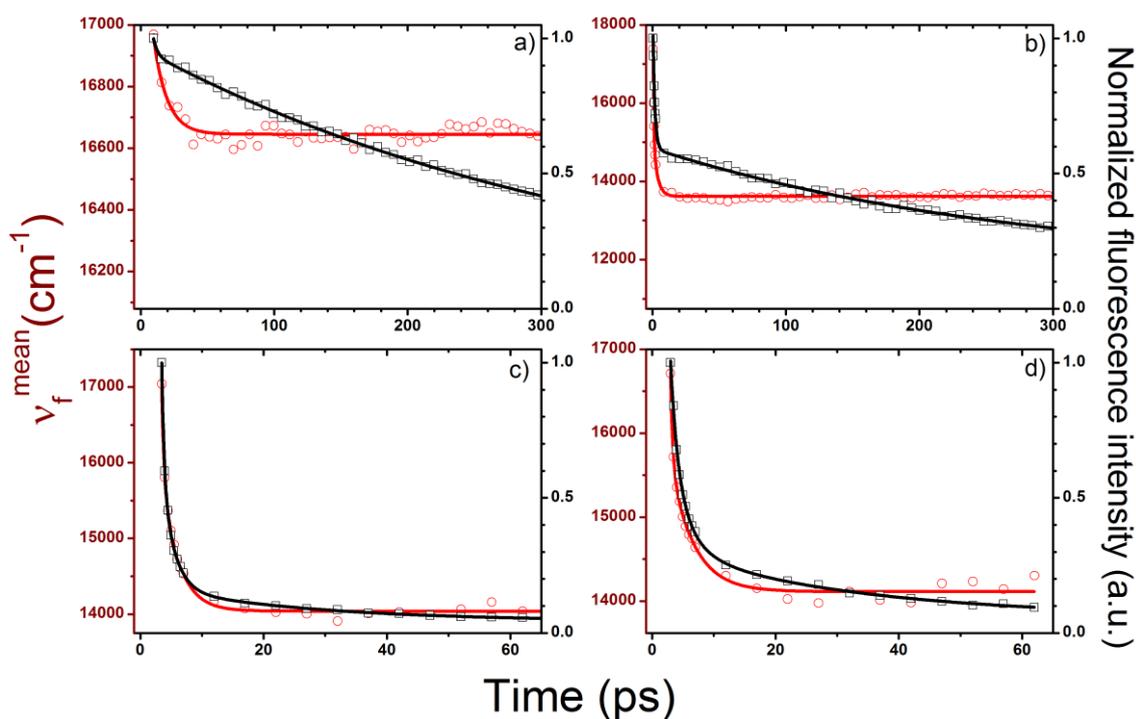


Figure 4.24. Evolution dans le temps de l'intensité de fluorescence donnée par l'aire sous la courbe des TRFS ($A(t)$) (carré noir et ajustement en ligne pleine noire) et de la position moyenne de la bande ($\nu_f^{moy}(t)$) (cercle rouge et ajustement en ligne pleine rouge) pour **TPA-2T-Nip** après excitation à 450 nm dans a) le toluène, b) le DCM, c) le DMF et d) le DMSO.

La **Figure 4.24** met en évidence le comportement déjà évoqué : après une première phase où la relaxation spectrale est associée à une inhibition partielle, une seconde phase correspond à la désexcitation du fluorophore. La **Figure 4.25** correspond au même

traitement déjà utilisé pour la **Figure 4.24** en s'intéressant aux premières picosecondes et en choisissant les échelles de façon à superposer un point des courbes de la position et de l'intensité après quelques picosecondes. Ce choix permet de mettre en évidence l'évolution commune de l'intensité et de la relaxation dans le DMF et le DMSO dont l'intensité de fluorescence et la relaxation se superposent parfaitement. Au contraire, dans le toluène et le DCM, la relaxation spectrale est plus rapide que l'inhibition de la fluorescence.

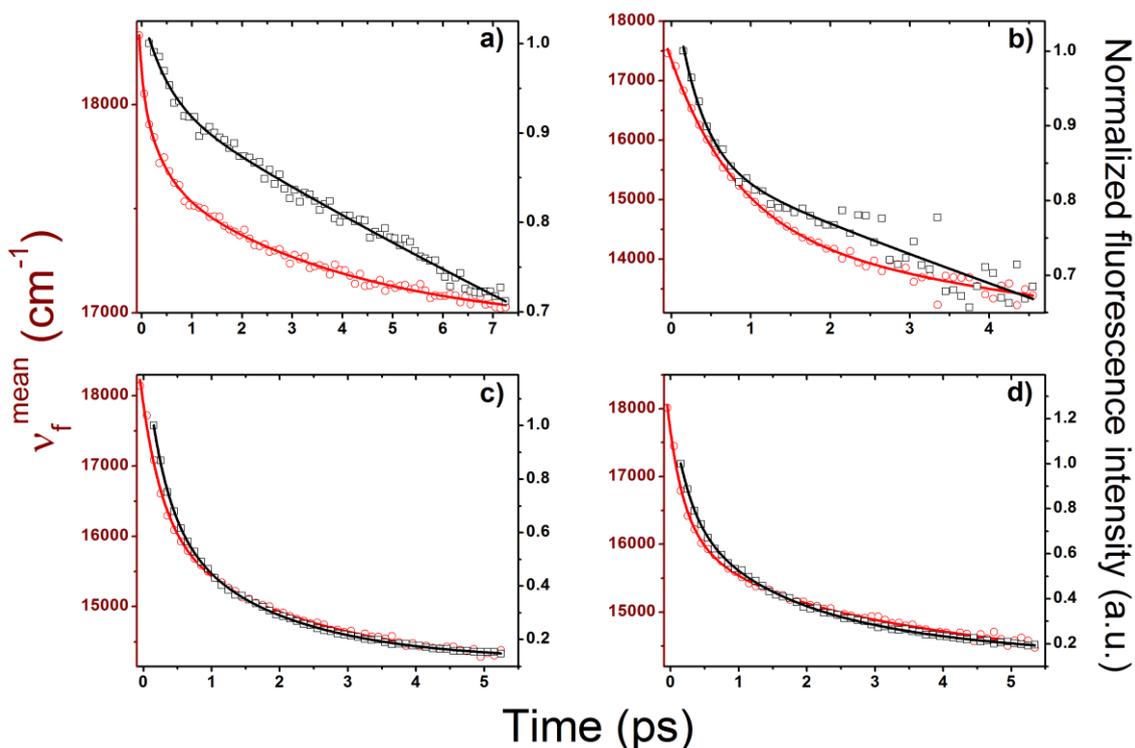


Figure 4.25. Evolution dans les premières picosecondes de l'intensité de fluorescence donnée par l'aire sous la courbe des TRFS ($A(t)$) (carré noir et ajustement en ligne pleine noire) et de la position moyenne de la bande ($\nu_f^{\text{moy}}(t)$) (cercle rouge et ajustement en ligne pleine rouge) pour **TPA-2T-Nip** après excitation à 450 nm dans a) le toluène, b) le DCM, c) le DMF et d) le DMSO.

Le même traitement a été réalisé pour les TRFS de **P1**. Les évolutions temporelles de la position de la bande et de l'intensité de fluorescence sont montrées en **Figure 4.26** et les données des ajustements dans le **Tableau 4.8**.

	$A(t)$			$\nu_f^{moy}(t)$		ν_∞	$\Delta\nu_d$
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_1	τ_2		
toluene	/	/	300	0,4 (0,51)	4,1 (0,49)	17 170	1 000
THF	1,6 (0,44)	15,0 (0,24)	1500 (0,32)	0,6 (0,60)	3,0 (0,40)	15 710	2 270
ACN	0,4 (0,61)	3,7 (0,14)	38 (0,25)	0,4 (0,93)	6,7 (0,07)	13 350	5 140
EtOH	1,2 (0,31)	10,1 (0,36)	60 (0,33)	0,8 (0,50)	20 (0,50)	14 830	3 000

Tableau 4.8. Temps caractéristiques (τ_i , en ps) et amplitudes associées (entre parenthèses) obtenus pour l'ajustement de l'intensité de fluorescence (*via* l'aire sous la courbe) et de la position moyenne de la bande extraits de l'ajustement des TRFS de **P1**.

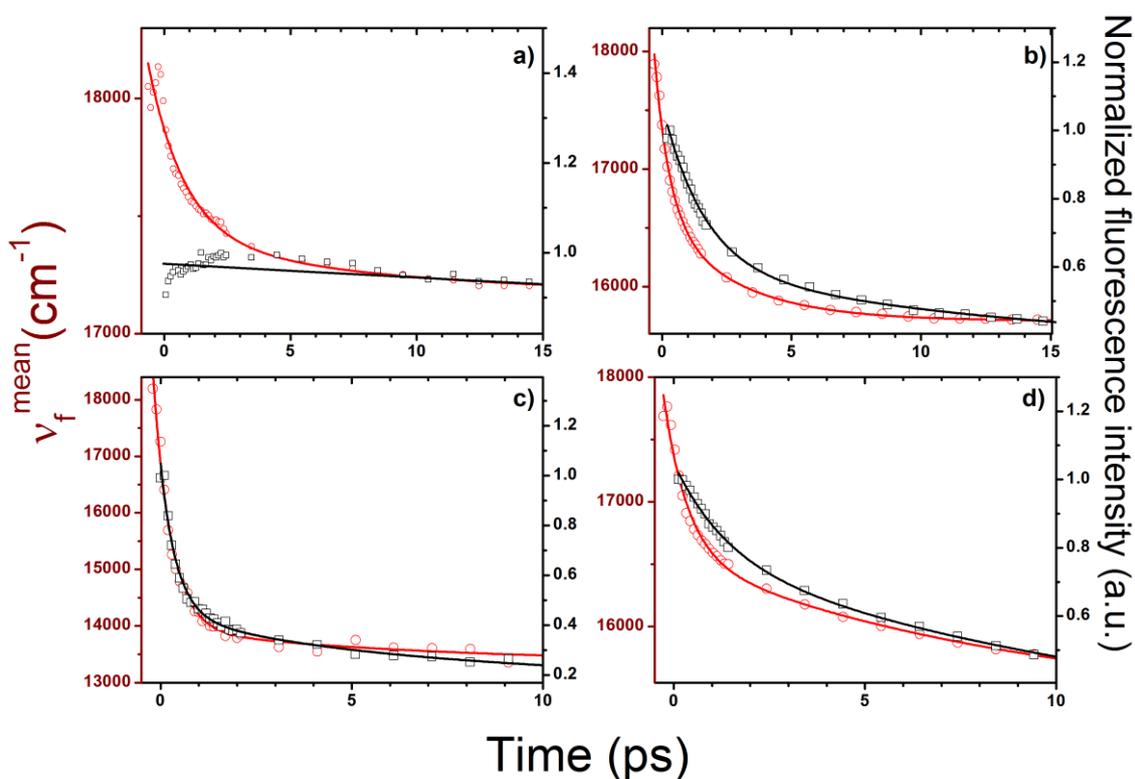


Figure 4.26. Evolution de l'intensité de fluorescence donnée par l'aire sous la courbe des TRFS ($A(t)$) (carré noir et ajustement en ligne pleine noire) et de la position moyenne de la bande ($\nu_f^{moy}(t)$) (cercle rouge et ajustement en ligne pleine rouge) pour **P1** après excitation à 450 nm dans a) le toluène, b) le THF, c) l'ACN et d) l'EtOH.

Dans les solvants polaires, le déplacement de Stokes dynamique est très important et atteint même 5 140 cm^{-1} dans l'ACN. Au contraire, dans le toluène, cette valeur est plutôt modérée (1 000 cm^{-1}). La moitié ou plus de la relaxation spectrale s'effectue avec un temps caractéristique inférieur à la picoseconde dans les quatre solvants. Ensuite, le reste de la relaxation spectrale s'effectue avec un temps caractéristique changeant d'un solvant

à l'autre de 3,0 ps dans l'ACN à 20 ps dans l'EtOH. Pour **P1** dans l'ACN, comme pour **TPA-2T-Nip** dans les solvants les plus polaires (DMF, DMSO), la relaxation spectrale et l'inhibition de la fluorescence sont parfaitement superposables dans les premières picosecondes, c'est-à-dire avant que la seconde phase ne commence. Au contraire, pour le THF et l'EtOH, la relaxation spectrale est plus lente que l'inhibition de fluorescence.

Aucune relaxation spectrale n'est constatée pour **P1** après celle marquant la première phase. La seconde phrase est uniquement constituée d'une inhibition de la fluorescence qui s'effectue avec des temps caractéristiques proches de ceux mesurés par TCSPC et FU. Les valeurs dans le toluène et le THF sont imprécises et souffrent de l'échelle temporelle d'acquisition utilisée. Des durées de vie de fluorescence de 38 et 60 ps sont respectivement mesurées pour l'ACN et l'EtOH.

	$A(t)$			$\nu_f^{moy}(t)$		ν_∞	$\Delta\nu_d$
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_1	τ_2		
toluène	0,3 (0,01)	2,2 (0,17)	4100 ^a (0,82)	0,5 (0,45)	7,9 (0,55)	15 160	2 010
THF	0,7 (0,25)	2,8 (0,28)	1650 ^a (0,47)	0,8 (0,51)	2,2 (0,49)	13 850	4 960
ACN	0,3 (0,33)	1,1 (0,30)	18 (0,37)	0,2 (0,70)	2,5 (0,30)	13 120	3 770
EtOH	1,2 (0,19)	12,5 (0,22)	98 (0,59)	0,5 (0,50)	12 (0,5)	13 250	4 270

Tableau 4.9. Temps caractéristiques (τ_i , en ps) et amplitudes associées (entre parenthèses) obtenus pour l'ajustement de l'intensité de fluorescence (*via* l'aire sous la courbe) et de la position moyenne de la bande extraits de l'ajustement des TRFS de **RK1**. ^aTemps caractéristique fixé aux valeurs de la TCSPC lors de l'ajustement.

Enfin, les évolutions dans le temps de l'intensité de fluorescence et de la position moyenne de la bande de fluorescence pour **RK1** ont été obtenues par le même ajustement des TRFS puis ont été elles-mêmes respectivement ajustées par des déclin tri- et bi-exponentiels. Les paramètres de ces ajustements sont donnés en **Tableau 4.9** et les évolutions temporelles sont représentées de façon à tenter de les superposer lors de la première phase en **Figure 4.27**.

Le déplacement de Stokes dynamique est encore une fois très important et dépend de la polarité. Il varie entre 2 010 cm⁻¹ dans le toluène à 4 960 cm⁻¹ dans le THF. Par ailleurs, la relaxation spectrale est superposable à l'inhibition ultrarapide de la fluorescence dans les solvants polaires (THF, ACN, EtOH). Cela indique une cause commune à ces deux phénomènes dans ces solvants.

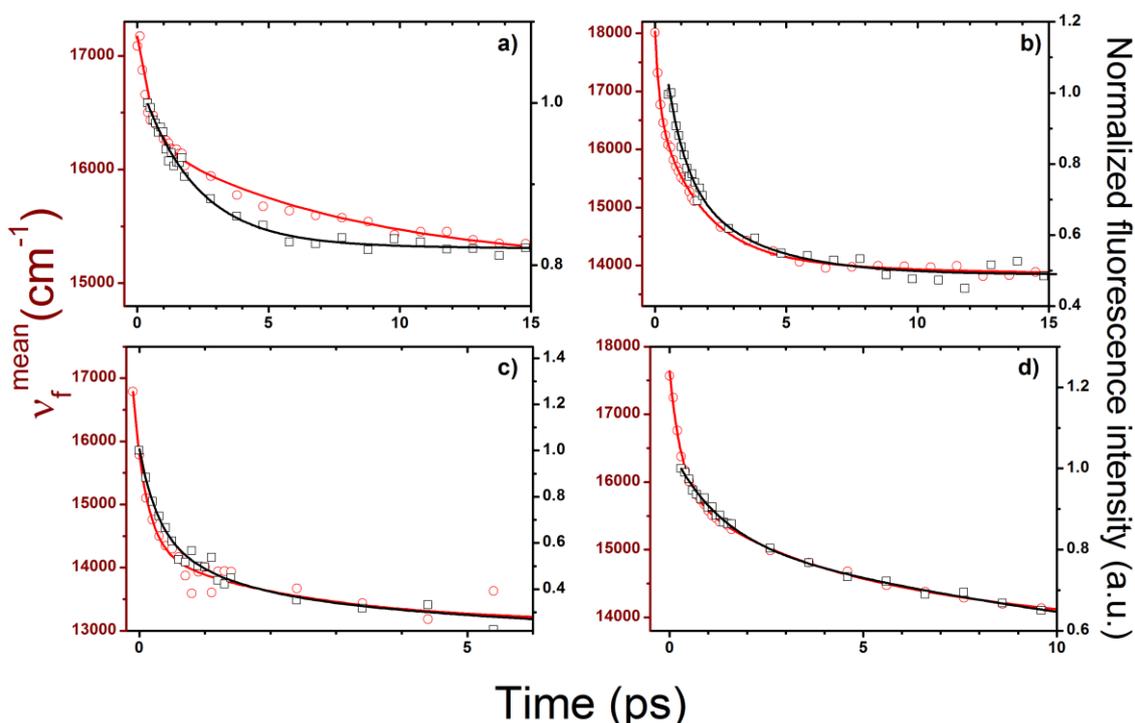


Figure 4.27. Evolution de l'intensité de fluorescence donnée par l'aire sous la courbe des TRFS ($A(t)$) (carré noir et ajustement en ligne pleine noire) et de la position moyenne de la bande ($\nu_f^{moy}(t)$) (cercle rouge et ajustement en ligne pleine rouge) pour **RK1** après excitation à 450 nm dans a) le toluène, b) le THF, c) l'ACN et d) l'EtOH.

Dans le toluène, de façon surprenante, il apparaît que la relaxation spectrale est plus lente ($\tau_2 = 7,9$ ps) que l'inhibition partielle de la fluorescence ($\tau_2 = 2,2$ ps).

Les ν_∞ des trois solvants polaires sont assez proches et très différents du ν_∞ dans le toluène. S'ils diminuent avec l'augmentation de la polarité, il n'en va pas de même pour le déplacement de Stokes dynamique qui est plus important dans le THF quand dans l'EtOH et dans l'ACN. Ce phénomène pourrait résulter d'un artefact dû à une relaxation spectrale plus rapide que la résolution temporelle de notre expérience. Contrairement à **P1** ou **TPA-2T-Nip**, l'inhibition de la fluorescence dans la première phase est plus importante dans le THF (53 %) que dans l'EtOH (41 %) malgré une plus faible polarité. La durée de vie de la seconde phase dépend cependant linéairement de la polarité du solvant allant de 4,1 ns dans le toluène à 98 ps dans l'EtOH et même 18 ps dans l'ACN. Curieusement, les déclin de fluorescence mesurés par TCSPC dans l'EtOH et dans l'ACN montrent la présence d'une composante longue à 750 nm (260 ps et 800 ps respectivement) qui n'a pas été observée dans l'analyse des TRFS. Cette durée de vie peut correspondre à un état excité complètement relaxé et peu brillant ce qui expliquerait sa non-observation ici. Le domaine temporel scanné par les TRFS n'est pas non plus approprié à l'observation de cette composante longue.

4.2.4. Comparaisons avec la dynamique de solvation

4.2.4.1. Approche et méthode

Nous avons ainsi pu démontrer que, pour les trois colorants considérés, le déplacement spectral n'est pas forcément corrélé avec l'inhibition de l'intensité de la fluorescence. Il est à ce moment important de considérer l'origine du déplacement spectral de plus près. L'excitation du soluté entraîne une forte augmentation de son moment dipolaire du fait du processus d'ICT. Juste après excitation, alors qu'il se trouve encore dans la géométrie Franck-Condon (S_1/FC), ce fort dipôle impose au solvant une réorganisation, la solvation, dont la dynamique est un domaine largement étudié.

La dynamique de solvation dans les milieux non visqueux et à température ambiante est connue pour être un processus multi-exponentiel. Par ailleurs, les trois colorants sont des chromophores de larges tailles formés par l'association de plusieurs groupements. Dès lors, leurs structures peuvent également évoluer après photo-excitation. Cette partie cherche à savoir si la dynamique de la relaxation reflète une éventuelle évolution de structure ou si elle est gouvernée par le processus de solvation.

Pour ce faire, l'évolution de la position de la bande de fluorescence est comparée à la dynamique de solvation tabulée pour la **C153**, fluorophore "sonde" où aucun changement conformationnel ou électronique n'intervient à l'état excité après la photo-excitation. La dynamique de relaxation mesurée pour la **C153** est alors purement attribuée à la réponse du solvant. Toutefois, des dépendances aux solutés ont déjà été montrées dans le passé.^{185,186} Quand bien même, nous estimons que si la dynamique de relaxation d'un chromophore complexe tel que l'un des colorants étudiés est similaire à la dynamique de solvation de la sonde, alors celle-ci est gouvernée par le processus de solvation.

Afin de réaliser notre comparaison, la position de la bande est décrite par les équations suivantes :

$$\nu_f^{moy}(t) = \nu_\infty + \Delta\nu_d \cdot C(t) \quad (4.8)$$

$$C(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{-t/\tau_i} \quad (4.9)$$

où $C(t)$ est la fonction de la réponse spectrale. Celle-ci est exprimée usuellement par une fonction bi- ou tri-exponentielle. Dans le cadre de notre analyse, les temps caractéristiques et amplitudes de la réponse spectrale sont fixés par la réponse spectrale de la **C153** issue des références ¹¹⁵ et ¹¹⁴ et sont rapportés en **Tableau 4.10**. La valeur

asymptotique est également fixée par l'ajustement précédent de l'évolution temporelle de la position de la bande si bien que le Stokes shift dynamique est le seul paramètre ajustable de l'analyse.

Afin de quantifier l'écart à la « pure » dynamique de solvation, l'ajustement a été reproduit en ajoutant un terme $a_4 e^{-t/\tau_4}$ à la fonction de réponse spectrale où a_4 et τ_4 sont laissés libres. Ainsi, plus la valeur de a_4 est grande, moins la dynamique de relaxation des chromophores est gouvernée par la solvation.

4.2.4.2. Rôle de la topologie de la surface d'énergie libre dans la dynamique de relaxation

Avant de procéder aux ajustements décrits, nous discutons de la légitimité de comparer les dynamiques de solvation de molécules "sondes" aux relaxations spectrales mesurées pour les trois colorants. Soit, en d'autres termes, des résultats possibles d'une telle comparaison.

Il est primordial de rappeler que les dynamiques de solvation obtenues à partir de la relaxation spectrale de la **C153** représentent un cas idéal où seule l'interaction dipolaire soluté/solvant intervient. Cette interaction va donc moduler l'énergie libre de l'état excité le long de la coordonnée de solvation (coordonnée de réaction du mouvement du solvant). L'analyse détaillée de la forme (de la topologie) de la courbe, ou de la surface dans le cas de plusieurs coordonnées, de l'énergie libre dépasse largement le cadre de cette thèse. Aussi, nous nous contenterons de rappeler quelques résultats.

Il a été démontré que la surface d'énergie libre (en anglais Free Energy Surface, FES) de l'état excité de la **C153** suit une forme parabolique le long de la coordonnée de solvation.^{187,188} Un autre système ne partagera la même réponse spectrale $C(t)$ que dans le cas d'une FES parfaitement parabolique.

En particulier, si l'énergie libre de la molécule étudiée à l'état excité ne dépend pas uniquement de l'interaction soluté/solvant, sa FES sera forcément plus complexe et la dynamique de relaxation spectrale sera différente de la dynamique de solvation. En général, des changements conformationnels ou électroniques correspondent à des FES plus "plates" ce qui entraîne des dynamiques de relaxation plus lentes que la solvation.

En résumé, il n'y aucune raison *a priori* d'obtenir ou de ne pas obtenir de comparaison satisfaisante avec la dynamique de solvation. De plus, l'obtention d'une dynamique de relaxation différente ne permet pas à elle seule l'introduction d'une coordonnée de

réaction supplémentaire : ce résultat donne simplement l'information que la FES n'est pas une parabole proche de celle de la FES de la **C153**. À l'opposé, si les dynamiques sont similaires, alors nous pouvons fortement supposer que les FES sont toutes les deux paraboliques.

4.2.4.3. Résultats pour les trois colorants

Après avoir considéré la validité de notre démarche, nous procédons à la description des ajustements en utilisant la méthode décrite en partie 4.2.4.1. Les ajustements réalisés pour **TPA-2T-Nip** sont donnés à titre de vérification visuelle, en **Figure 4.28** et les paramètres a_4 et τ_4 sont donnés dans le **Tableau 4.10**.

	a_1	τ_1	a_2	τ_2	a_3	τ_3	Ajustement	a_4	τ_4
toluène	0,386	0,157	0,512	2,16	0,102	15,21	Non satisfaisant	0,47	9,57
DCM	0,518	0,144	0,483	1,02			Non satisfaisant	1	1,02
DMF	0,508	0,217	0,453	1,70	0,039	29,1	Satisfaisant	0,098	1,59
DMSO	0,500	0,214	0,408	2,29	0,092	10,7	Satisfaisant	0,034	5,31

Tableau 4.10. Paramètres utilisés pour l'ajustement de $v_f^{moy}(t)$ pour **TPA-2T-Nip** issus des références ^{114,115} et paramètres libres a_4 et τ_4 quantifiant l'écart à la solvation. Les paramètres a_1 , a_2 et a_3 sont normalisés de sorte que $a_1 + a_2 + a_3 = 1 - a_4$. Les temps sont donnés en ps.

La **Figure 4.28** permet de conclure que la relaxation spectrale de **TPA-2T-Nip** dans le DMF et dans le DMSO est gouvernée par la dynamique du processus de solvation. Par conséquent, l'inhibition de fluorescence initiale (première phase), superposable à la relaxation, est aussi contrôlée par la solvation. Dans le toluène et le DCM, la relaxation spectrale apparaît plus lente que la dynamique de solvation « pure » : une composante de près de 10 ps doit être ajoutée dans le toluène et la composante sub-picoseconde de la relaxation n'est pas visible dans le DCM. Les valeurs de τ_4 obtenues sont toutefois du même ordre de grandeur que la solvation : celle-ci est bien en compétition avec d'éventuels autres processus de relaxations de l'état excité.

La même comparaison aux dynamiques de solvation obtenues pour la **C153** a été effectuée pour **P1** au détail près que la composante libre correspond maintenant au temps caractéristique τ_5 associé à l'amplitude a_5 . La comparaison visuelle est montrée en **Figure 4.29** et les paramètres obtenus en **Tableau 4.11**.

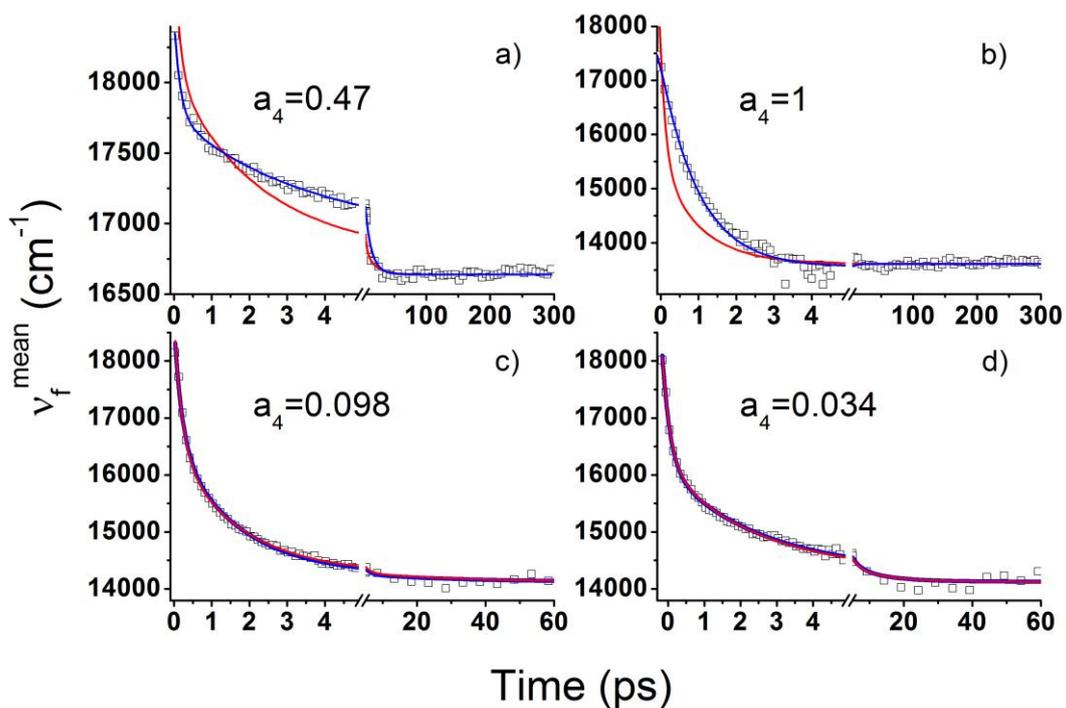


Figure 4.28. Ajustement de $v_f^{\text{moy}}(t)$ (carré noir) de **TPA-2T-Nip** par la réponse spectrale de la **C153** sans (ligne rouge) et avec (ligne bleue) ajout d'un paramètre libre supplémentaire dans le a) toluène, b) DCM, c) DMF et d) DMSO.

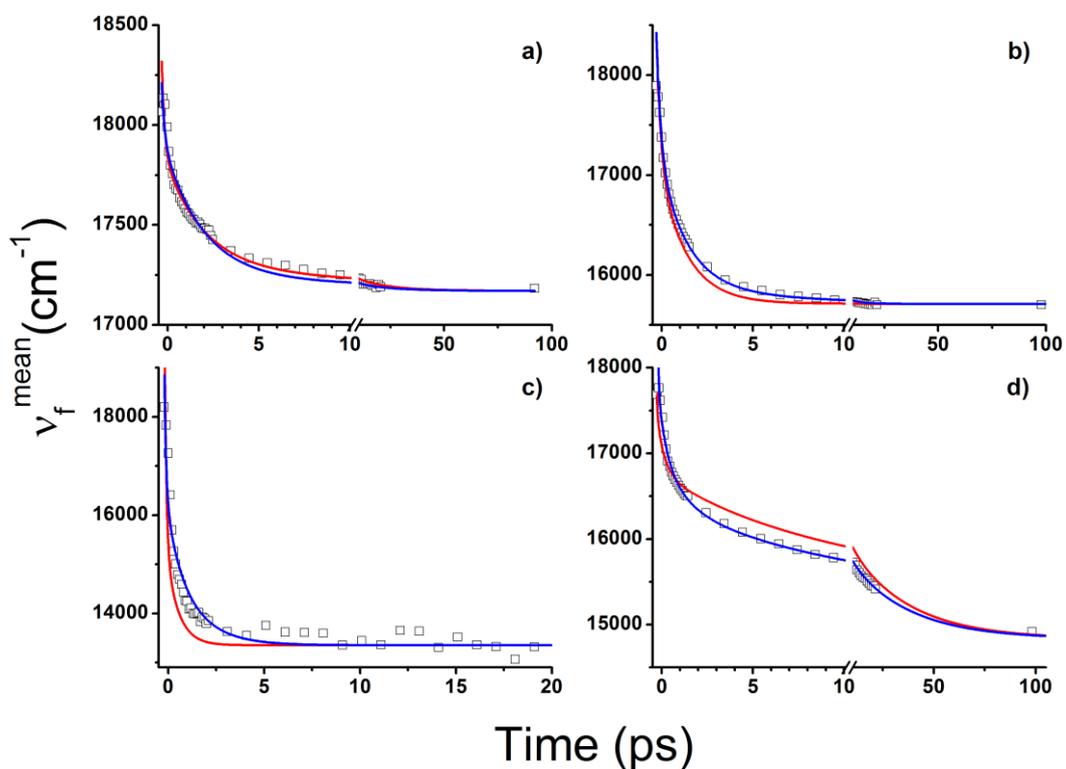


Figure 4.29. Ajustement de $v_f^{\text{moy}}(t)$ (carré noir) de **P1** par la réponse spectrale de la **C153** sans (ligne rouge) et avec (ligne bleue) ajout d'un paramètre libre supplémentaire dans le a) toluène, b) le THF, c) l'ACN et d) l'EtOH.

	a_1	τ_1	a_2	τ_2	a_3	τ_3	a_4	τ_4	a_5	τ_5
toluène	0,386	0,157	0,512	2,16	0,102	15,21			0,29	2,1
THF	0,447	0,228	0,553	1,52					0,08	5,9
ACN	0,686	0,089	0,314	0,63					0,39	1,5
EtOH	0,085	0,030	0,230	0,39	0,182	5,03	0,502	29,6	0,20	1,1

Tableau 4.11. Paramètres utilisés pour l'ajustement de $v_f^{moy}(t)$ pour **P1** issus des références ^{114,115} et paramètres libres a_5 et τ_5 quantifiant l'écart à la solvation. Les paramètres a_1 , a_2 , a_3 et a_4 sont normalisés de sorte que $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1 - a_5$. Les temps sont donnés en ps.

La comparaison de la relaxation spectrale de **P1** aux dynamiques de solvation "pures" montre des différences notables avec ce qui a été vu pour **TPA-2T-NIp**. Dans le toluène, la fonction de réponse spectrale du solvant permet de décrire la relaxation spectrale. Bien que l'amplitude a_5 soit élevée, elle est associée à un temps caractéristique très proche du τ_2 du toluène. La relaxation de **P1** dans le toluène est donc gouvernée par la dynamique de solvation. Ce comportement est à mettre en parallèle avec l'absence d'inhibition ultrarapide de la fluorescence pour **P1** dans le toluène.

Dans les solvants plus polaires, la corrélation n'est pas bonne. Dans le THF et dans l'ACN, la relaxation spectrale est plus lente que la dynamique de solvation attendue. Cet écart est plus grand dans le THF que dans l'ACN. Dans l'EtOH, la relaxation est plus rapide que la dynamique de solvation indiquant l'existence d'un autre processus de relaxation de l'état excité. Etant donné le traitement de Kamlet et Taft effectué et le fait que ce comportement n'est remarqué que dans l'EtOH, ce résultat est attribué au caractère protique du solvant.

	a_1	τ_1	a_2	τ_2	a_3	τ_3	a_4	τ_4	a_5	τ_5
toluène	0,386	0,157	0,512	2,16	0,102	15,21			0,25	10,3
THF	0,447	0,228	0,553	1,52					0,23	3,8
ACN	0,686	0,089	0,314	0,63					0,26	2,2
EtOH	0,085	0,030	0,230	0,39	0,182	5,03	0,502	29,6	0,46	2,1

Tableau 4.12. Paramètres utilisés pour l'ajustement de $v_f^{moy}(t)$ pour **RK1** issus des références ^{114,115} et paramètres libres a_5 et τ_5 quantifiant l'écart à la solvation. Les paramètres a_1 , a_2 , a_3 et a_4 sont normalisés de sorte que $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1 - a_5$. Les temps sont donnés en ps.

Les dynamiques de relaxation spectrale de **RK1** ont été comparées aux dynamiques de la solvation dans les quatre solvants d'étude. La comparaison visuelle est montrée en **Figure 4.30** et les paramètres obtenus en **Tableau 4.12**.

Les dynamiques de relaxation spectrale sont plus lentes dans le toluène, le THF et dans l'ACN : le processus de solvation ne contrôle donc pas la dynamique de relaxation de **RK1**. Dans l'EtOH, la relaxation spectrale est encore une fois plus rapide que le processus de solvation pure comme pour **P1** dans le même solvant.

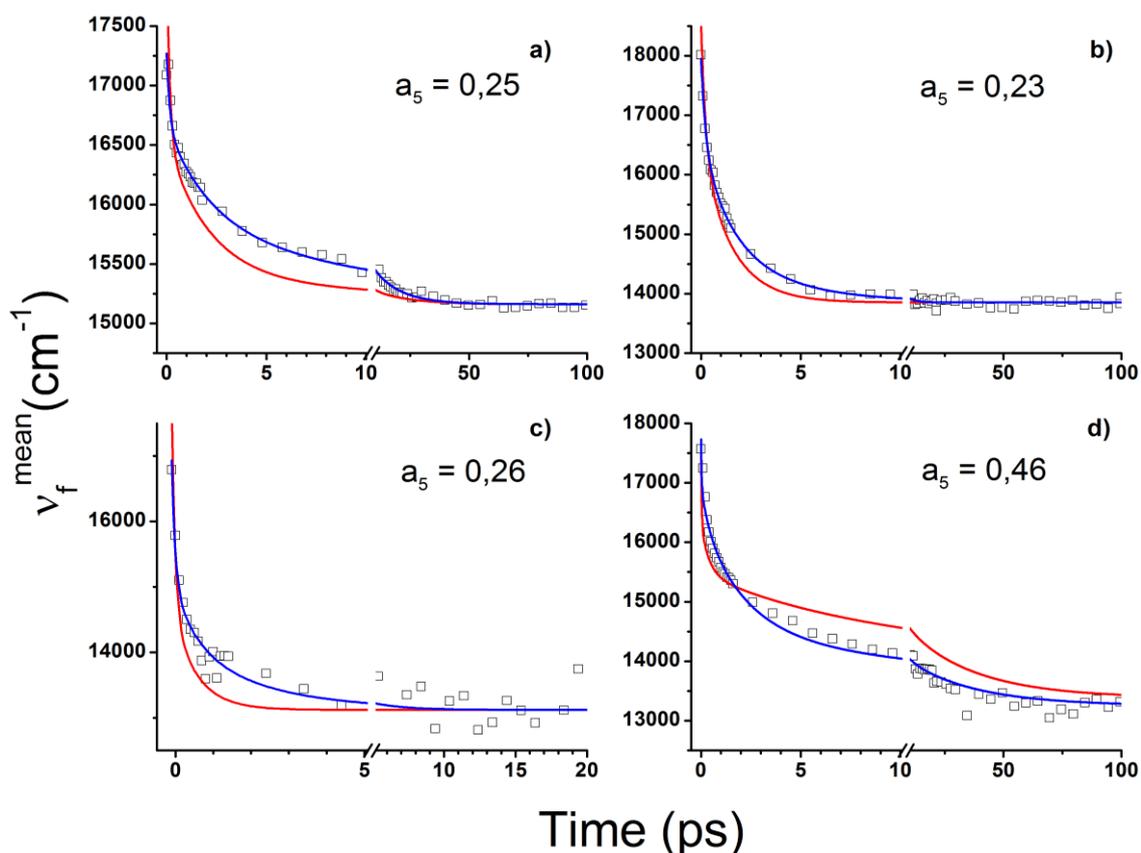


Figure 4.30. Ajustement de $v_f^{moy}(t)$ (carré noir) de **RK1** par la réponse spectrale de la **C153** sans (ligne rouge) et avec (ligne bleue) ajout d'un paramètre libre supplémentaire dans le a) toluène, b) le THF, c) l'ACN et d) l'EtOH.

4.2.4.4. Comparaison des trois colorants

Les trois molécules ne montrent pas de comportement commun dans aucun solvant. D'une façon globale, aucune molécule ne montre une relaxation spectrale qui se réduise uniquement à la dynamique de solvation dans tous les solvants.

La façon dont l'écart à la dynamique de solvation "pure" évolue vis-à-vis de l'augmentation de polarité du solvant est aussi différente : pour **P1**, la dynamique de solvation gouverne la relaxation spectrale dans les solvants apolaires quand le contraire

est obtenu pour **TPA-2T-Nip**. Quant à **RK1**, les relaxations spectrales mesurées ne correspondent jamais aux dynamiques de solvatation quel que soit le solvant.

Malgré les fortes ressemblances des TRFS, les trois colorants possèdent donc des dynamiques de relaxation différentes ce qui témoigne de la diversité des états excités mis en jeu. Nous développerons cette réflexion dans la section suivante et la topologie des surfaces sera rapidement évoquée en partie 4.3.3.

4.3. Nature de l'état excité

La question se pose, au travers des observations faites des TRFS des trois colorants, de la présence d'un changement de nature de l'état excité durant la première phase de la dynamique. En particulier, nous discuterons de la possibilité de la formation d'un état de caractère transfert de charge prononcé, S_1/CT , qui a déjà été évoqué (**Figure 4.12**).

En effet :

- De larges déplacements de Stokes et déplacements de Stokes dynamiques sont constatés pour les 3 colorants sauf pour **P1** dans le toluène. Ces relaxations spectrales peuvent être le signe d'un processus de relaxation énergétique supplémentaire à la solvatation.
- Une inhibition ultra-rapide mais partielle de l'intensité de fluorescence est associée à ces déplacements spectraux importants.
- Les durées de vie de l'état émissif dans la seconde phase peuvent varier de deux ordres de grandeur suivant le milieu. Cela pourrait indiquer l'existence de différents états possédant des processus de désactivation non radiatifs différents.

4.3.1. Nature et propriétés de l'état excité relaxé

En premier lieu, nous nous intéressons à l'état excité relaxé, obtenu à la fin de la première phase de la dynamique.

4.3.1.1. Structure relaxée de TPA-2T-Nip par TD-DFT

Le premier état excité (S_1) du colorant **TPA-2T-Nip** a été optimisé par une méthode TD-DFT (MPW1K/6-31+G(d)). L'impact du solvant a été pris en compte par le modèle de continuum polarisable (en anglais Polarizable Continuum Model, PCM). Les calculs prévoient une relaxation structurale importante vers une géométrie plus plane que la structure de l'état fondamental (voir partie 4.1.1.2.). La géométrie obtenue correspond à

une structure quinoïdale (ICT plan ou PICT). En particulier, aucun changement de structure électronique depuis le point Franck-Condon vers l'état fluorescent relaxé n'apparaît.

L'énergie de la transition correspondant à l'émission (558 nm dans le toluène et 624 nm dans le DMSO) depuis l'état excité relaxé vers l'état fondamental est sous-estimée par rapport aux observations. Par ailleurs, cette transition est associée à une force d'oscillateur plus importante que celle obtenue pour l'absorption (respectivement 2,1 contre 1,6 dans le DMSO). Ce résultat ne correspond pas aux expériences de TRFS qui montrent plutôt une évolution rapide vers un état moins émissif^h. Dès lors la structure de l'état excité calculée ne nous paraît pas compatible avec les résultats expérimentaux et ne va plus être discutée dans la suite. De telles optimisations de la géométrie des états excités de **P1** et de **RK1** n'ont pas été réalisées au cours de cette thèse ou dans la littérature.

Malgré cet échec, la force d'oscillateur, qui caractérise l'émissivité de la molécule, apparaît comme un paramètre clef de la description de la relaxation de l'état excité.

4.3.1.2. Émissivité de l'état excité relaxé

L'inhibition partielle de la fluorescence pendant la première phase pourrait donc être due à un changement d'émissivité quantifié par la constante de vitesse radiative k_{rad} . La dépendance à la polarité du solvant de l'inhibition de la fluorescence lors de la seconde phase pourrait correspondre à une augmentation de la constante de vitesse non-radiative k_{nrad} (voir partie suivante). Ces deux paramètres sont liés à la durée de vie de fluorescence τ_f et le rendement quantique de fluorescence ϕ_f selon les équations (4.10) et (4.11).

$$k_{rad} = 1/\tau_{rad} = \phi_f/\tau_f \quad (4.10)$$

$$k_{nrad} = (1 - \phi_f)/\tau_f \quad (4.11)$$

Le temps caractéristique le plus long (**Tableaux 4.4, 4.5 et 4.6**), caractérisant l'inhibition de l'état excité relaxé, a été utilisé pour la durée de vie τ_f . Les valeurs de k_{rad} et de k_{nrad} calculées pour les trois colorants à partir de ces mesures sont données dans le **Tableau 4.13**.

^hOu un embranchement partiel vers un état non radiatif. Une partie de la population excitée ne participerait alors plus.

	TPA-2T-Nip				P1				RK1			
	tol	DCM	DMF	DMSO	tol	THF	ACN	EtOH	tol	THF	ACN	EtOH
k_{rad}	0,030	0,009	0,036	0,029	0,21	0,27	0,053	0,067	0,040	0,068	0,018	0,082
k_{nrad}	2,1	1,8	12	15	2,1	0,32	26	17	0,20	0,54	1,2	10
τ_{rad}	33	108	28	34	4,8	3,7	19	15	25	15	57	12

Tableau 4.13. Constantes de vitesse radiative et non radiative (en ns⁻¹) et durées de vie radiatives (durée de vie intrinsèque de l'état fluorescent en l'absence de relaxation non radiative, en ns) pour les trois colorants dans les solvants d'études.

On constate que la constante de vitesse radiative de **TPA-2T-Nip** est du même ordre de grandeur dans le toluène, le DMF et le DMSO indiquant une origine commune de la fluorescence. Ces valeurs sont extrêmement faibles et correspondent à des durées de vie radiatives de l'ordre de 30 ns. Au contraire, la constante de vitesse non-radiative est au moins supérieure de deux ordres de grandeur ce qui témoigne de l'importance des processus de relaxation non radiatifs dans l'inhibition de l'état excité relaxé.

Inari et *al.*¹⁰⁶ ont mesuré des durées de vie de fluorescence (2,6 ns dans le toluène) et des rendements quantiques de fluorescence bien plus élevés (0,56 dans le toluène) correspondant à une durée de vie radiative de 4,6 ns dans leur étude de **TPA-T-NI** (un seul thiophène). Cette molécule présente pourtant un coefficient d'extinction molaire de 18 000 mol.L⁻¹.cm⁻¹ ce qui est plus faible que le coefficient d'extinction molaire de **TPA-2T-Nip**. La durée de vie radiative de **TPA-2T-Nip** devrait donc être inférieure à 4,6 ns, ce qui n'est pas le cas puisque les durées de vie radiatives calculées pour **TPA-2T-Nip** avec l'équation (4.10) sont supérieures de plus d'un ordre de grandeur.

L'équation de Stricker-Berg,^{189,190} donnée en équation (4.12), permet d'estimer la durée de vie radiative (τ_{rad}^{SB}) d'une molécule en fonction des spectres d'absorption et de fluorescence stationnaire.

$$\tau_{rad}^{SB}{}^{-1} = k_{rad}^{SB} = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \frac{\int I(\nu) d\nu}{\int I(\nu) \nu^{-3} d\nu} \int \frac{\varepsilon(\nu)}{\nu} d\nu \quad (4.12)$$

Où n est l'indice de réfraction du solvant, $\varepsilon(\nu)$, le coefficient d'extinction molaire (en L.mol⁻¹.cm⁻¹) de la bande d'absorption correspondant à la transition S₀→S₁ et $I(\nu)$ le spectre de fluorescence stationnaire.

En particulier, l'équation fonctionne bien pour prédire la durée de vie radiative en l'absence de relaxation électronique et/ou de géométrie à l'état excité. Les valeurs

obtenues par cette équation sont données pour les trois colorants dans le **Tableau 4.14** dans les solvants où le coefficient d'extinction molaire est connu.

	TPA-2T-NIp				P1	RK1	
	<i>toluène</i>	<i>DCM</i>	<i>DMF</i>	<i>DMSO</i>	<i>THF</i>	<i>DCM</i>	<i>EtOH</i>
k_{rad}^{SB}	0,46	0,18	0,18	0,18	0,58	0,16	0,15
τ_{rad}^{SB}	2,2	5,4	5,7	5,5	1,7	6,1	6,6

Tableau 4.14. Constantes de vitesse radiative et non radiative (en ns⁻¹) et durées de vie radiatives (durée de vie intrinsèque de l'état fluorescence en l'absence de relaxation non radiative, en ns) pour les trois colorants dans les solvants d'études obtenus par l'équation de Strickler-Berg.

Pour tous les colorants, des durées de vie radiatives de quelques nanosecondes sont attendues, ce qui correspond à la durée de vie typique d'un chromophore organique à haut coefficient d'extinction molaire. Par comparaison au **Tableau 4.13**, les trois colorants montrent des durées de vie radiatives plus longues que prévues par l'équation de Strickler-Berg. Autrement dit, ils sont moins radiatifs qu'attendus et ce tout particulièrement pour **TPA-2T-NIp** et **RK1** dans tous les solvants ou pour **P1** dans les solvants les plus polaires. L'écart important des émissivités mesurées à celles prédites par le modèle de Strickler-Berg est une indication d'un changement de nature électronique et/ou conformationnelle depuis l'état Franck-Condon jusqu'à l'état fluorescent relaxé.

L'état excité relaxé PICT obtenu pour **TPA-2T-NIp** par TD-DFT n'est pas non plus en accord avec les émissivités mesurées car il correspond à une augmentation de la force d'oscillateur.

Pour des molécules push-pull similaires, une telle relaxation partielle à l'état excité a été attribuée à la formation d'un état ICT avec une géométrie où le groupement accepteur et donneur ne sont plus fortement conjugués par torsion autour de la chaîne π .¹⁹¹ Ceci a fait l'objet de beaucoup de travaux notamment autour du concept de l'état ICT tordu (en anglais Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT).¹⁹² La structure TICT peut rompre la conjugaison jusqu'à disparition complète de toute émission (état noir).

4.3.1.3. Vérification de la loi de l'écart en énergie

La loi de l'écart en énergie prédit l'influence de la stabilisation énergétique de l'état excité (S_1) sur le mécanisme de conversion interne, relaxation non radiative vers l'état fondamental (S_0), et dont sa durée de vie ($\langle\tau\rangle$) se détermine par :¹⁹³

$$\log_{10}(\langle\tau\rangle^{-1}) = const - B \cdot \Delta E(S_1 - S_0) \quad (4.13)$$

Une molécule, dont l'état excité est fortement stabilisé dans les solvants polaires, retourne plus efficacement vers l'état fondamental par conversion interne à cause de l'écart en énergie $\Delta E(S_1 - S_0)$ très réduit.¹⁰⁷ En effet, la conversion interne sera d'autant plus rapide que le recouvrement est grand entre les fonctions d'onde vibrationnelle de même énergie des deux états ($E(\langle S_1(v'') |) = E(\langle S_0(v') |)$). Or une faible différence d'énergie conduit à un meilleur recouvrement de ces orbitales ($\langle S_1(v'') | S_0(v') \rangle$).

Si ce modèle décrit l'évolution des durées de vie des colorants étudiés dans différents solvants, cela indique que le même état excité relaxé est atteint dans tous les solvants.

Inari *et al.*¹⁰⁶ ont supposé que l'inhibition de la fluorescence était gouvernée par le processus de conversion interne pour **TPA-T-NI** ne possédant qu'un seul groupement thiophène. De plus, Flender *et al.*¹⁰⁵ ont montré que la loi de l'écart en énergie est valide pour le colorant push-pull **D49** y compris pour le colorant adsorbé sur Al_2O_3 (voir chapitre 2).

Cependant, pour les trois colorants étudiés, une telle dépendance n'est pas claire comme illustrée par la **Figure 4.31**. Dans les solvants polaires, une tendance linéaire se dégage pour les trois colorants. Cependant, les points correspondants au toluène ne s'alignent pas à cette tendance pour **TPA-2T-NIp** et **P1**.

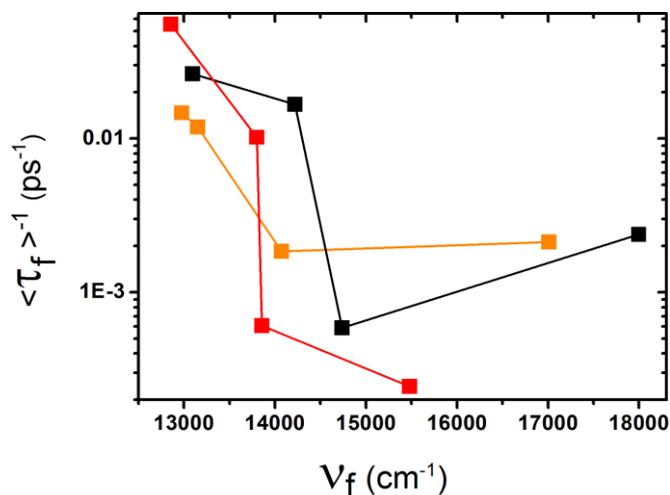


Figure 4.31. Inverse de la durée de vie de fluorescence (correspondant à τ_3) en fonction du nombre d'onde d'émission sur une échelle logarithmique pour **TPA-2T-NIp** (orange), **P1** (noir) et **RK1** (rouge) après excitation à 450 nm.

Un tel résultat était attendu étant donné les nombreuses irrégularités déjà relevées dont la durée de vie de fluorescence plus élevée dans le DCM et le THF que dans le toluène pour **TPA-2T-NIp** et **P1**. Il en résulte l'indication supplémentaire d'autres processus de relaxation que la conversion interne.

4.3.2. Dynamiques de relaxation

Dans cette partie, les résultats expérimentaux seront résumés afin de proposer un modèle de la dynamique de l'état excité, à partir de l'excitation jusqu'à l'état relaxé fluorescent, pour les trois colorants étudiés.

4.3.2.1. Dynamique de relaxation de TPA-2T-Nip

Dans tous les solvants, la relaxation spectrale de **TPA-2T-Nip** s'accompagne d'une inhibition partielle de la fluorescence dont l'amplitude dépend du solvant. De plus, la constante de vitesse radiative de l'état fluorescent relaxé est très faible dans tous les solvants et ne correspond pas à l'ordre de grandeur prédit par la relation de Strickler-Berg (voir **Tableau 4.14**). Ainsi, nous estimons qu'un changement d'état électronique intervient pendant la première phase de relaxation à l'état excité.

Nous faisons l'hypothèse que, après photoexcitation, l'état S_1/FC subit un changement électronique vers un état noté S_1/CT (**Figure 4.32**). Ce dernier est moins radiatif et il est possible que cette baisse de constante de vitesse radiative corresponde à un changement vers une structure avec une plus faible conjugaison entre groupements donneurs et accepteurs. L'état S_1/CT possède un important moment dipolaire. En effet, son énergie dépend fortement du milieu et de grands déplacements de Stokes (dynamiques et stationnaires) apparaissent dans les solvants polaires.

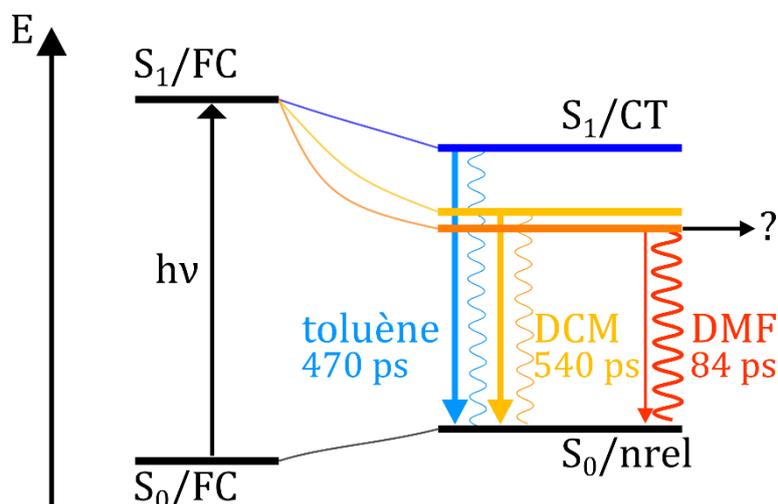


Figure 4.32. Diagramme d'énergie des différents états et géométries intervenant dans la relaxation de **TPA-2T-Nip** en solution.

L'état S_1/CT étant plus polaire que l'état S_1/FC , l'écart énergétique entre ces deux états dépend de la polarité du solvant. Ceci a des répercussions sur la dynamique de relaxation

électronique. Ainsi, dans le toluène et le DCM, la dynamique de relaxation n'est pas gouvernée par le processus de solvation tandis que c'est le cas dans le DMF et le DMSO.

Cette vision est développée plus en détail dans la partie 4.3.3.

Dans une seconde phase, l'inhibition totale de la fluorescence correspond à la disparition de l'état S_1/CT . Cette inhibition de la fluorescence est un ordre de grandeur plus rapide dans le DMF et le DMSO que dans le toluène et le DCM et dépend donc du solvant. Notamment, la loi de l'écart énergétique n'est pas respectée (partie 4.3.1.3.). En effet, l'état S_1/CT de **TPA-2T-Nip** est quasiment autant stabilisé dans le DCM que dans les solvants plus polaires pour des durées de vie de fluorescence très différentes. Une voie de relaxation spécifique aux solvants les plus polaires est possible.

4.3.2.2. Dynamique de relaxation de **P1**

La dynamique de relaxation à l'état excité pour le colorant **P1** est aussi composée de deux phases, comme pour le TPA-2T-Nip, mais avec des différences notables en fonction du solvant.

Dans le toluène, la relaxation spectrale du colorant **P1** est faible et n'est pas associée à une inhibition de la fluorescence ultrarapide. De plus, la dynamique de cette relaxation est très similaire à la dynamique de solvation "pure". Dès lors, **P1** ne subit aucune relaxation particulière dans le toluène autre que la solvation qui est limitée (1000 cm^{-1}) indiquant un caractère CT assez faible pour l'état S_1/FC . Cet état est en revanche désactivé assez rapidement (420 ps d'après la TCSPC) par rapport à ce qui est prédit par l'équation de Stricker-Berg ($\tau_{rad}^{SB} = 1,7\text{ ns}$).

Dans le THF, la situation est bien différente. Dans une première phase, l'intensité de la fluorescence totale diminue de 70 % avec un comportement bi-exponentiel de temps caractéristiques 1,6 et 15 ps. Dans le même domaine temporel, la relaxation spectrale s'effectue plus rapidement que l'inhibition de la fluorescence et légèrement plus lentement que la dynamique de solvation dans le THF. Le déplacement de Stokes dynamique de cette relaxation est modéré (2270 cm^{-1}). Dans la seconde phase, l'état excité relaxé est caractérisé par une durée de vie de 1,7 ns ce qui correspond à la durée de vie la plus longue de tous les solvants.

Enfin dans l'EtOH et l'ACN, l'intensité de fluorescence décroît en quelques picosecondes de façon similaire à ce qui a été observé dans le THF. La relaxation spectrale effectuée au cours de cette première phase est beaucoup plus importante : 3000 cm^{-1} dans

l'EtOH et 5140 cm^{-1} dans l'ACN. La solvation se déroule conjointement à cette relaxation spectrale sans complètement la gouverner. Ensuite, les durées de vie de fluorescence de la seconde phase sont beaucoup plus courtes (60 et 38 ps respectivement).

Les constantes de vitesse radiatives k_{rad} sont similaires dans le toluène et le THF d'un côté, et dans l'ACN et l'EtOH de l'autre. Les constantes de vitesse non radiatives k_{nr} dans le toluène et le THF sont très différentes mais similaires pour l'ACN et l'EtOH. Nous supposons donc l'existence d'un état S_1/CT atteint dans l'ACN et l'EtOH et correspondant à un nouvel état électronique. Le comportement de **P1** dans le THF ne correspond pas à celui de S_1/FC (relaxation spectrale trop importante, inhibition ultrarapide de l'intensité de la fluorescence, et constante de vitesse non radiative) ni à celui de S_1/CT (constante de vitesse radiative, durée de vie de fluorescence). Plusieurs hypothèses sont possibles dont l'existence d'un état intermédiaire entre S_1/FC et S_1/CT comme déjà supposé pour des colorants similaires.¹¹⁰ Nous manquons de résultats pour conclure sur ce point.

Dans ce cadre, il est possible de construire un diagramme d'énergie pour **P1** en supposant que l'état S_1/CT et l'état intermédiaire hypothétique ont une énergie qui dépend fortement de la polarité du solvant. Dès lors, la relaxation vers ces états est impossible dans les solvants peu polaires. Ces hypothèses sont illustrées dans la **Figure 4.33**.

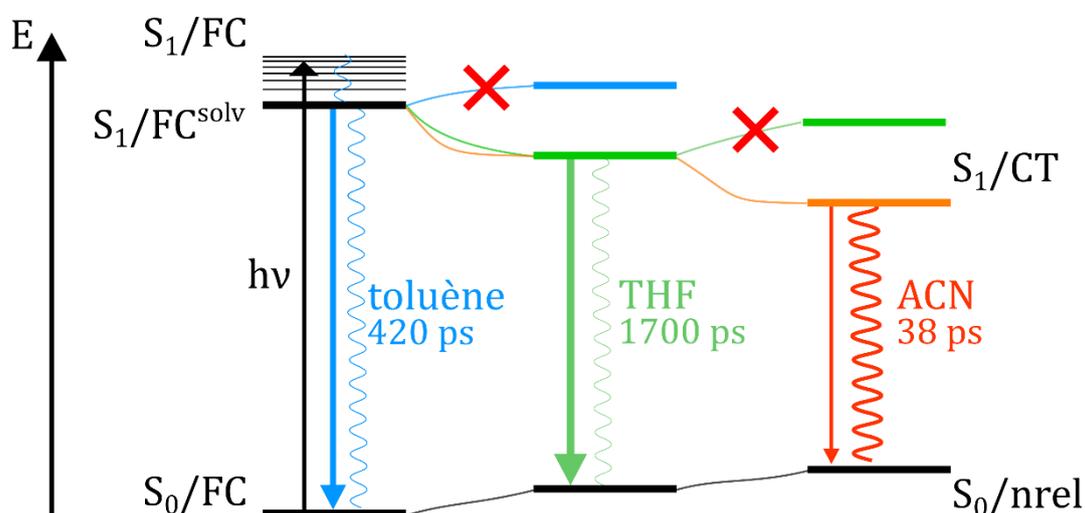


Figure 4.33. Diagramme d'énergie des différents états et géométries intervenant dans la relaxation de **P1** en solution. Dans le toluène, **P1** ne peut pas relaxer vers d'autres états électroniques car ces derniers ne sont pas assez stabilisés par la polarité du solvant. Idem dans le THF pour l'état final atteint dans l'ACN et l'EtOH.

4.3.2.3. Dynamique de relaxation de RK1

La même séparation en deux phases peut être faite pour la dynamique de relaxation de **RK1**. Celle-ci dépend aussi fortement du solvant et peut être séparée en deux phases.

La première phase correspond à une relaxation spectrale ultrarapide associée à une inhibition bi-exponentielle de l'intensité de la fluorescence et se déroule, selon le solvant, jusqu'à quelques dizaines de picosecondes (voir Tableau 4.9). La relaxation spectrale est légèrement plus lente que la dynamique de solvatation dans le toluène, le THF et l'ACN. Or, dans l'EtOH, elle est plus rapide (**Figure 4.30**), ce qui pourrait être dû aux interactions spécifiques comme les liaisons hydrogène.

L'amplitude associée à cette décroissance picoseconde de l'intensité est de 18 % dans le toluène, 53 % dans le THF, 40 % dans l'EtOH et 63 % dans l'ACN. Ces amplitudes sont beaucoup moins importantes que dans le cas de **P1** et de **TPA-2T-Nip** quand bien même le déplacement de Stokes dynamique est très important (de 2 010 à 4 960 cm^{-1} dans le toluène et le THF respectivement).

Or, l'émissivité d'une molécule diminue avec l'écart énergétique de la transition.¹⁹⁴ Il convient alors, dans le cas de **RK1** où la relaxation spectrale est importante et l'inhibition faible, de corriger l'intensité de fluorescence par la position de la bande. Pour ce faire, les TRFS sur une échelle énergétique ont été mis à l'échelle par un facteur ν^3 pour compenser cette perte d'émissivité.^{115,195-198} Ils ont ensuite été ajustés par une fonction log-normale et intégrés afin d'obtenir l'intensité de fluorescence corrigée. L'évolution temporelle de cette intensité est donnée en **Figure 4.34**.

Dans le toluène et le THF, ces intensités corrigées sont constantes pendant la première phase (< 30 ps) avant de décroître d'une façon mono-exponentielle avec un temps caractéristique égal à la durée de vie de la fluorescence mesurée par ailleurs à l'aide de la TCSPC. Ainsi, la diminution d'intensité constatée dans les TRFS ne correspond pas à un changement d'état électronique mais à une baisse d'émissivité causée par la relaxation spectrale. La solvatation apparaît comme l'origine la plus probable de cette dernière.

Dans l'EtOH, le déclin de l'intensité corrigée décroît rapidement mais toujours d'une façon mono-exponentielle avec un temps caractéristique de 98 ps. Ainsi, le traitement par le facteur ν^3 n'a pas d'effet sur la durée de vie de fluorescence mesurée.

Dans l'ACN, l'intensité corrigée décline beaucoup plus rapidement, et est ajustable par un déclin bi-exponentiel dont un temps caractéristique correspond à la durée de vie de la fluorescence (18 ps) et le second correspond à une composante de 1,1 ps. Nous attribuons

ce dernier temps à une relaxation électronique ultrarapide accompagnée d'une diminution de la constante de vitesse radiative. Cette hypothèse d'une relaxation électronique est en accord avec d'autres observations expérimentales. Par exemple, la dynamique de relaxation spectrale est plus lente que la dynamique de solvation sauf dans l'EtOH (voir **Figure 4.30**). De plus, bien que des constantes de vitesse radiatives très faibles soient obtenues pour **RK1** dans tous les solvants (0,04 ns⁻¹ dans le toluène à 0,08 ns⁻¹ dans l'EtOH), la valeur dans l'ACN est particulièrement plus faible (0,018 ns⁻¹).

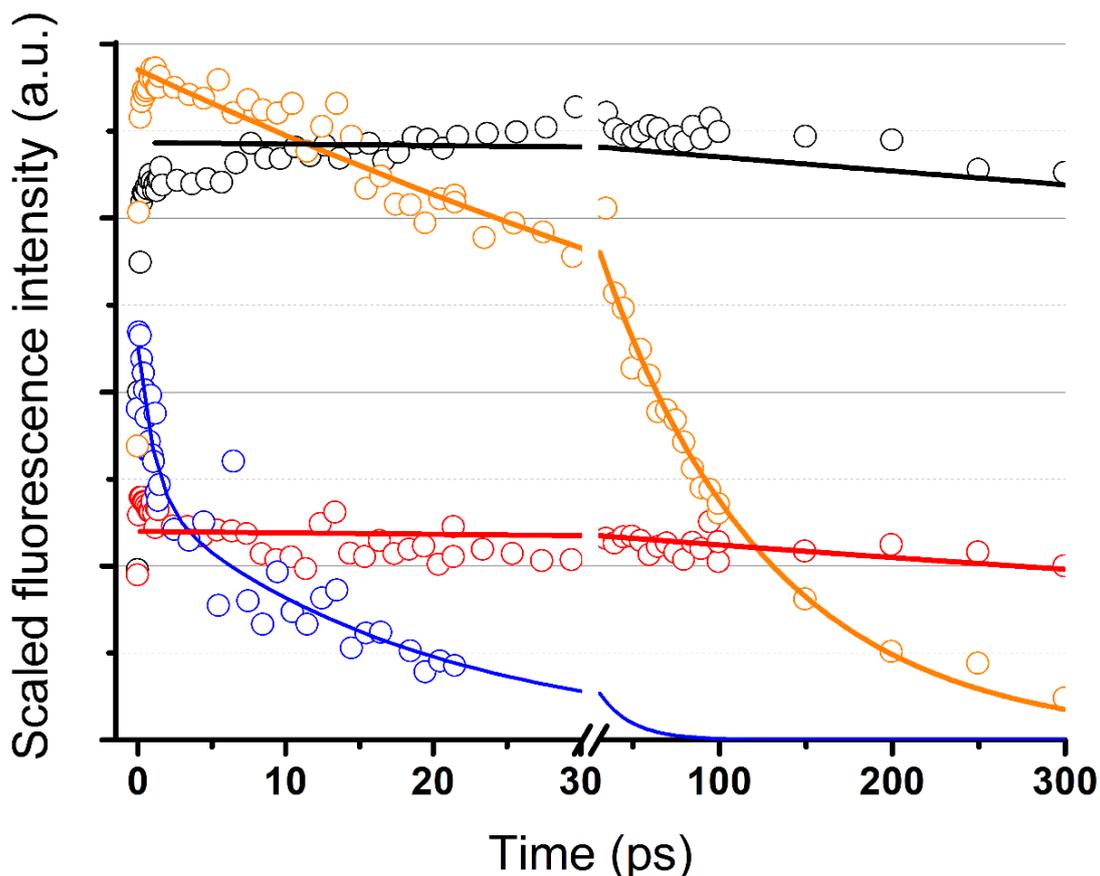


Figure 4.34. Evolutions au cours du temps de l'intensité de fluorescence corrigée par un facteur de **RK1** (cercle) obtenus par ajustement des TRFS acquis par FU dans le toluène (noir), le THF (rouge), l'ACN (bleu) et l'EtOH (orange) après excitation à 450 nm. Les courbes obtenues sont ajustées par un déclin mono-exponentiel (ligne pleine) sauf dans le cas d'ACN où un déclin bi-exponentiel a été jugé nécessaire.

La seconde phase consiste en une inhibition totale de l'état excité relaxé.

Les déclinés acquis par TCSPC montrent des durées de vie de 4,1 ns dans le toluène, 1,65 ns dans le THF, 800 ps dans l'ACN et 260 ps dans l'EtOH. Or les durées de vie obtenues par l'ajustement des TRFS dans l'EtOH (98 ps) et l'ACN (18 ps) ne correspondent pas à ces durées de vie. Dans l'ACN, l'intensité de fluorescence décline très rapidement. Or, les mesures de TRFS ont été réalisées sur une échelle temporelle ne permettant pas de

visualiser une éventuelle composante de l'ordre de la nanoseconde de faible amplitude. Dans l'EtOH, les TRFS ont été mesurés jusque 300 ps et ne mettent pas en évidence une composante de l'ordre de 260 ps.

Il est possible que la concentration de **RK1** dans l'EtOH modifie les dynamiques de relaxation. En effet, les résultats de la spectroscopie stationnaire et le paramétrage par l'échelle de Kamlet et Taft ont montré l'importance des liaisons hydrogène avec le solvant. **RK1** étant un acide, nous supposons que sa concentration, plus importante par un facteur 1000 en FU qu'en TCSPC, a une influence sur le caractère protique du milieu et modifie les dynamiques. De la même façon, une dynamique un peu plus rapide a été trouvée pour **P1** dans l'EtOH que mesurée par TCSPC. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée.

Dans tous les cas, la durée de vie de **RK1** diminue avec la polarité du solvant. Cela correspond à une stabilisation de l'état fluorescent. La position moyenne de la bande atteint ainsi une valeur asymptotique qui varie de 15160 cm^{-1} dans le toluène à 13120 cm^{-1} dans l'ACN ($\Delta\nu_d = 3770 \text{ cm}^{-1}$).

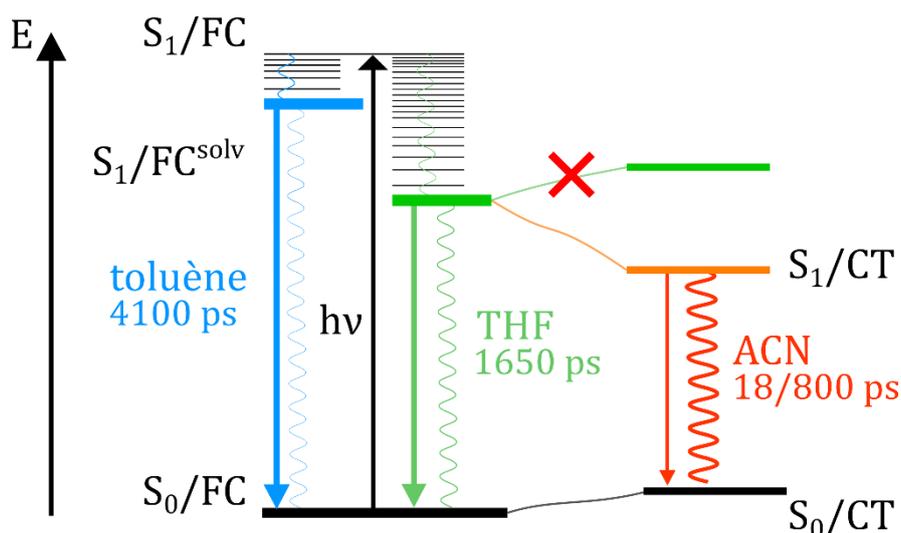


Figure 4.35. Diagramme d'énergie des différents états et géométries intervenant dans la relaxation de **RK1** en solution. L'état Franck-Condon évolue vers un autre état électronique seulement dans l'ACN.

Nous supposons ainsi que dans tous les solvants sauf l'ACN, les dynamiques observées correspondent à la relaxation de l'état directement excité S_1/FC . Dans l'ACN, un autre état électronique, noté S_1/CT , est atteint. Etant donné qu'il n'est atteint que dans l'ACN, nous supposons que son énergie dépend plus fortement de la polarité que l'état Franck-Condon. En d'autres termes, il correspond à une structure encore plus polaire de **RK1**. Ces hypothèses sont résumées dans la **Figure 4.35**.

4.3.3 Considérations sur la surface d'énergie libre de l'état excité

Les informations acquises par la comparaison des dynamiques de relaxation spectrale aux dynamiques de solvation (partie 4.2.4.) couplées aux hypothèses sur les relaxations électroniques de la partie précédente nous permettent d'émettre de nouvelles hypothèses sur la topologie des FES des colorants.

La correspondance des fonctions de réponse spectrale de **C153** et de **P1** dans le toluène et le fait que **P1** ne subisse pas de relaxation électronique nous permet de décrire la FES de l'état S_1 de **P1** comme similaire à celle de la **C153** : une courbe parabolique le long de la coordonnée de solvation. Il est intéressant de préciser que le déplacement de Stokes dynamique est également comparable pour les deux molécules (930 et 1 000 cm^{-1} pour la **C153**¹¹⁴ et **P1** dans le toluène respectivement). Dans les autres solvants étudiés, **P1** subit d'autres types de relaxation et la correspondance des fonctions de réponse spectrales disparaît.

Le cas de **TPA-2T-Nip** est encore plus surprenant. La correspondance à la dynamique de solvation n'est correcte que dans les solvants les plus polaires comme le DMF et le DMSO où l'état S_1/CT est très stabilisé (déplacement de Stokes dynamique de l'ordre de 4 000 cm^{-1}). Or l'énergie de l'état S_1/FC dépend relativement faiblement de la polarité comme montré par spectroscopie d'absorption stationnaire. Ainsi, nous émettons l'hypothèse que dans les solvants les plus polaires la surface d'énergie libre fait apparaître un chemin quasi-parabolique pour la relaxation $S_1/\text{FC} \rightarrow S_1/\text{CT}$. Dans les solvants moins polaires, S_1/CT est moins stabilisé et la topologie est plus « plane » ce qui entraîne des dynamiques de relaxation plus lentes.

Pour **RK1** dans tous les solvants sauf l'ACN, il n'y a pas de relaxation électronique. Or l'hypsochromisme des spectres d'absorption et le fort bathochromisme de la fluorescence supposent une très forte relaxation énergétique qui même si elle n'est due qu'à la solvation peut être différente de la réponse spectrale de la **C153**. Dès lors, il n'est pas étonnant que la réponse spectrale ne corresponde pas à la dynamique de solvation.

4.4. Conclusion

Les trois colorants étudiés se ressemblent. Ils sont tous basés sur le groupement triphénylamine dans le rôle du donneur, utilisent des cycles thiophènes comme chaîne π et ont des spectres d'absorption et de fluorescence stationnaires très similaires. À l'aide

des spectres de fluorescence résolue en temps, les dynamiques de relaxation spectrales et de déclin d'intensité de fluorescence ont pu être décorréliées.

Cette décomposition a permis de mettre en évidence l'existence de deux états excités correspondant à la relaxation électronique $S_1/FC \rightarrow S_1/CT$. En supposant que leurs niveaux d'énergie sont sensibles dans différentes mesures à la polarité du solvant, il nous a été possible de construire des diagrammes d'énergie simples pour les trois colorants étudiés.

Bien que l'hypothèse d'états excités fortement dépendant de la polarité soit justifiée par les forts moments dipolaires calculés et les grands déplacements de Stokes mesurés, notre étude pourrait être complétée par des calculs de TD-DFT ou d'autres méthodes de spectroscopie résolue en temps. Par exemple, l'existence d'un état non radiatif dont le peuplement correspondrait à l'inhibition de la fluorescence ne peut pas être écarté dans le cadre des expériences réalisées. Des expériences supplémentaires de spectroscopie d'absorption transitoire pourraient nous apporter les éléments nécessaires.

Dans une tout autre perspective, les résultats obtenus en solution sont inquiétants dans l'optique de l'utilisation de ces colorants dans des cellules à colorant. En effet, les durées de vie obtenues dans les solvants les plus polaires comme l'ACN, principal composant de l'électrolyte de bons nombres de cellules à colorant, sont très courtes. Par ailleurs, la relaxation spectrale de l'état excité est forte, de l'ordre 4000 cm^{-1} ce qui représente $0,5 \text{ eV}$ perdu en quelques picosecondes. Ces relaxations énergétiques ultrarapides pourraient rentrer en concurrence avec l'injection de charges.

Toutefois, la relaxation du colorant adsorbé sur une nanoparticule d'oxyde n'est pas forcément similaire à celle du colorant en solution. En effet, même si le rôle de l'environnement a été mis en évidence dans ce chapitre, définir l'environnement du colorant adsorbé est complexe. L'influence de l'électrolyte, de l'oxyde même ou des autres espèces adsorbés reste une inconnue.

Chapitre 5 : Étude des films sensibilisés

Dans ce chapitre, l'incertitude sur les valeurs, quand elle n'est pas directement indiquée, correspond au dernier chiffre significatif. Les zéros à droite ne sont pas à considérer comme significatifs.

5.1. Films sensibilisés

Cette partie se propose de résumer la préparation des échantillons et l'étude par spectroscopie stationnaire des colorants adsorbés à la surface de films fins d'oxydes métalliques mésoporeux isolants (Al_2O_3) ou semi-conducteurs de type n (TiO_2) et de type p (NiO). La comparaison des études sur les différents films permet alors de distinguer le processus d'injection des autres processus d'inhibition de la fluorescence.

5.1.1. Préparation des échantillons

5.1.1.1. Films mésoporeux

5.1.1.1.1. TiO_2

Les films de dioxyde de titane TiO_2 utilisés pour notre étude ont été fournis par Solaronixⁱ. Le TiO_2 est déposé sur lame de verre d'une surface de $16 \times 16 \text{ mm}^2$ recouverte d'une épaisseur de FTO. Leur épaisseur, donnée pour le fabricant, est de $2 \mu\text{m}$.

5.1.1.1.2. NiO

Les films d'oxyde de nickel NiO ont été obtenus par le chauffage d'une encre sol-gel déposée par la technique du "doctor blading" sur des lames de verre recouvertes de FTO (Solaronix).¹⁹⁹ Dans le passé, la méthode sol-gel a été utilisée pour la fabrication de cellules incorporant le colorant **P1** et possédant de très bons courants de court-circuit.¹⁷⁰

L'encre consiste en un mélange d'EtOH (4,85 g) et d'eau (2,19 g) contenant 1,83 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 1 g d'un poloxamère de haute masse moléculaire (F-127) servant de tensioactif et augmentant la viscosité de l'encre (mesurée à environ 20 cp). Après le dépôt de l'encre et un court séchage, le film est chauffé à 400°C pendant 30 minutes. Une seconde couche peut alors être déposée de la même façon. L'épaisseur des films a été

ⁱ <https://www.solaronix.com/>

contrôlée à l'aide d'un profilomètre ou d'un microscope à force atomique (AFM) donnant une épaisseur d'environ 0,4 μm pour une couche et d'environ 0,8 μm pour deux couches (voir **Figure 5.1**). La couleur des films varie du vert au gris selon leur épaisseur.¹⁵⁷

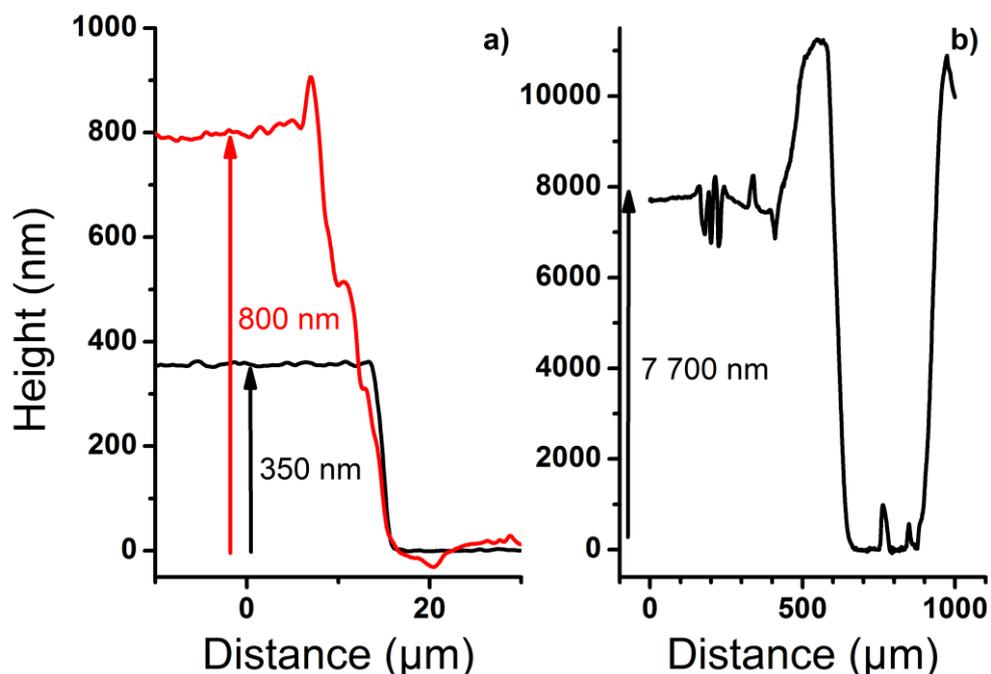


Figure 5.1. Profils de films rayés de a) NiO pour une couche (noir) ou de deux couches (rouge) déposées obtenus par AFM et de b) Al₂O₃ pour une couche déposée obtenu par un profilomètre à contact.

5.1.1.1.3. Al₂O₃

Les films d'alumine Al₂O₃ mésoporeux ont été réalisés par "doctor blading" d'une pâte contenant des nanoparticules d'Al₂O₃ dispersées dans l'isopropanol. Pour réaliser cette dispersion, 2,5 g de nanoparticules d'aluminium dispersées ont été mélangés à 10 g d'une solution d'éthyle-cellulose (45 cP dans un mélange toluène:EtOH (80:20)). 17 g de terpinéol sont alors ajoutés au mélange qui est homogénéisé manuellement en ajoutant environ 20 mL d'EtOH. La solution est homogénéisée à l'aide d'un disperseur ultra-turrax T10 (IKA) et est ensuite placée dans un évaporateur rotatif jusqu'à l'évaporation complète de l'EtOH et l'isopropanol. La pâte obtenue est ensuite pressée entre deux cylindres en rotation de façon à obtenir un gel blanc translucide homogène.

Après "doctor-blading", l'échantillon, déposé sur du verre conducteur (Solaronix TCO22-15), est chauffé à 200°C pendant 15 minutes puis 350°C pendant 90 minutes. Le film obtenu est d'une couleur blanche.

5.1.1.2. Sensibilisation

Les films obtenus ont été sensibilisés par un colorant en les immergeant dans une solution pendant 12 h minimum. Pour la sensibilisation par **RK1**, le bain consiste en une solution saturée de **RK1** (1,2 mg) dans le MeOH (12,9 mg) pour une concentration finale de $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Ce bain contient également de l'acide chénodésoxycholique (**CDCA**), co-sensibilisateur utilisé pour diminuer l'interaction directe (voir partie 5.5.1.) des colorants. Le bain de co-sensibilisation comprend **RK1** (1,2 mg) et **CDCA** (30,5 mg) dans un rapport 1:25. Le bain de sensibilisation par le colorant **P1** est composé de 2,4 mg ($2,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) de colorant, de 4,7 mg de **CDCA** (1:3) en solution dans 20 mL du mélange DCM:THF (2:1).²⁰⁰

Après sensibilisation, les films sont rincés à l'EtOH pour laver tout colorant non-adsorbé puis séchés sous azote. Ils sont ensuite étudiés sans autres traitements ou montés en cellules complètes. Les photographies de films obtenus ainsi qu'un schéma de leur montage dans le porte échantillon décrit dans le chapitre 4 sont donnés en **Figure 5.2**.

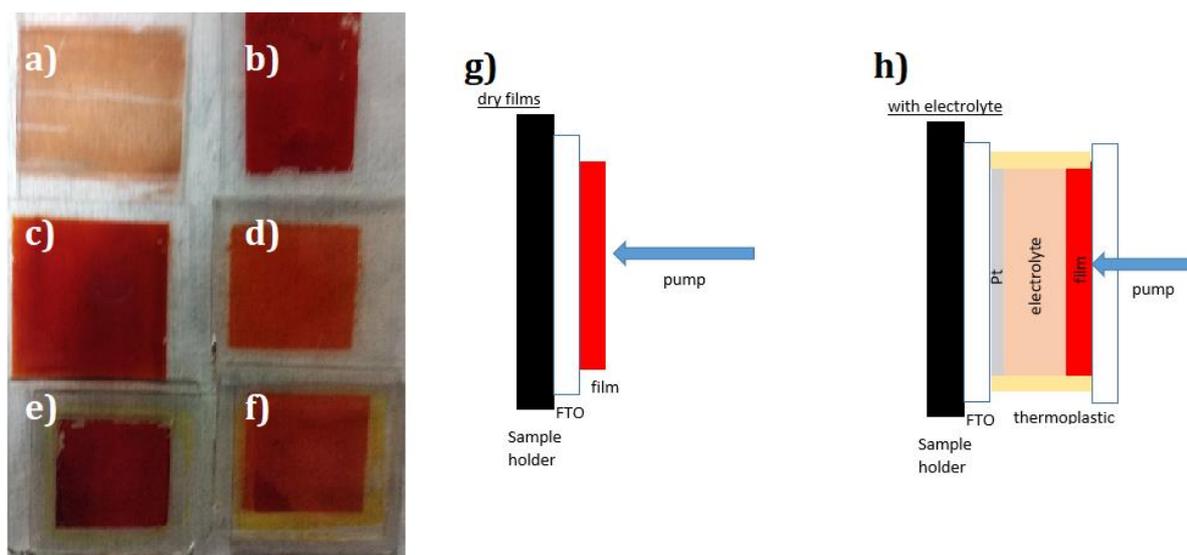


Figure 5.2. Photographies des films de a) **P1**|NiO, b) **P1**|Al₂O₃, c) **RK1**|Al₂O₃, d) **RK1**|TiO₂ et des cellules scellées basées sur les films de e) **RK1**|Al₂O₃ et f) **RK1**|TiO₂. Schéma de positionnement des échantillons sur le porte échantillon de notre dispositif dans le cas g) d'un film sec et h) d'une cellule scellée.

5.1.1.3. Cellules complètes

Les films sensibilisés ont été montés dans une cellule complète par l'ajout d'une contre électrode fournie par Solaronix consistant en une fine couche de platine déposée sur du verre. Un espaceur thermocollant (Solaronix Meltonix 1170-25) d'une épaisseur de 25 μ m

a été utilisé pour sceller les deux électrodes. L'électrolyte, Iodolyte AN-50 (Solaronix, contenant le couple I^-/I_3^- , du TBP dans l'ACN), est ensuite ajouté à l'aide d'une seringue.

5.1.2. Spectroscopie stationnaire

5.1.2.1. Absorption

L'absorption des films d'oxydes métalliques nanoporeux a été mesurée à l'aide du même dispositif que décrit dans le chapitre 3. Les spectres d'absorption des films, sensibilisés ou non, pour **P1** et **RK1** sont respectivement montrés en **Figure 5.3** et **Figure 5.4**.

Le film de NiO mésoporeux montre une densité optique non négligeable dans le visible (OD~0,2) résultant en grande partie de la diffusion mais aussi de l'absorption des sites " Ni^{3+} "^{157,170} quand le film de TiO₂ semble moins absorber dans le domaine du visible.

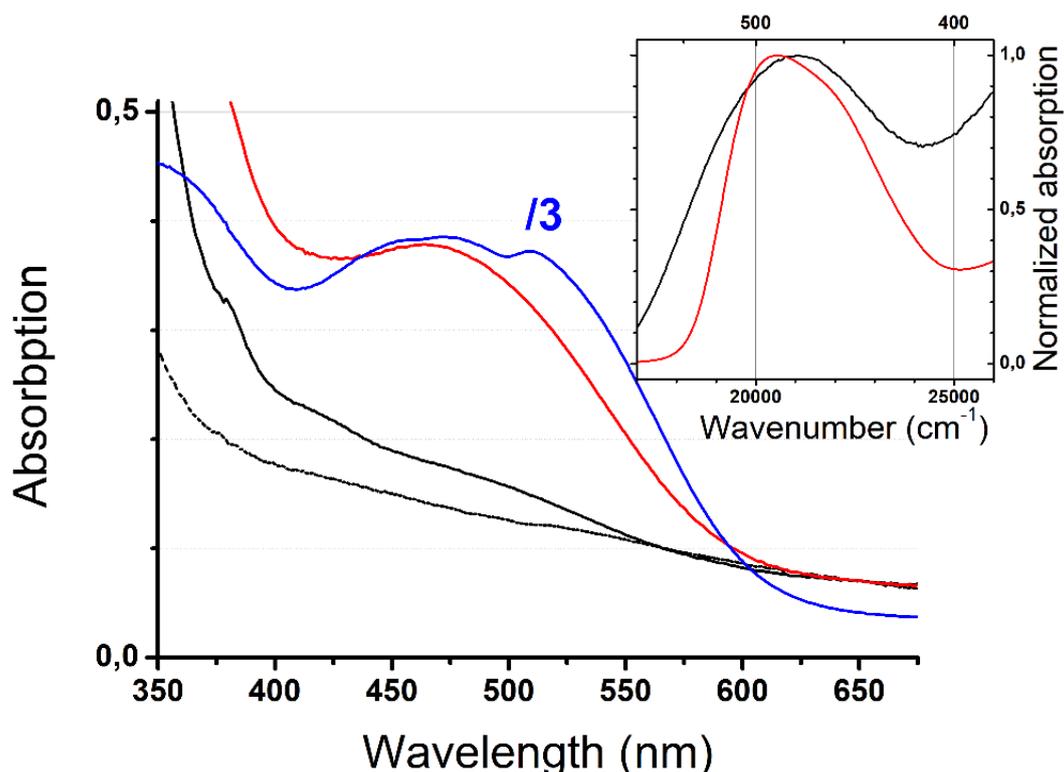


Figure 5.3. Spectres d'absorption d'un film de NiO co-sensibilisé par le colorant **P1** et le **CDCA** (rouge) et d'un film d' Al_2O_3 co-sensibilisé par **P1** et **CDCA** (bleu, absorption divisée par 3 pour la mise à l'échelle). En comparaison, spectres d'absorption obtenus pour des films de NiO non sensibilisés avec une couche déposée (noir, pointillé) et deux couches déposées (noir, ligne pleine). Insert, spectres d'absorption corrigés par la ligne de base de **P1** sur NiO (noir) et dans le toluène (rouge).

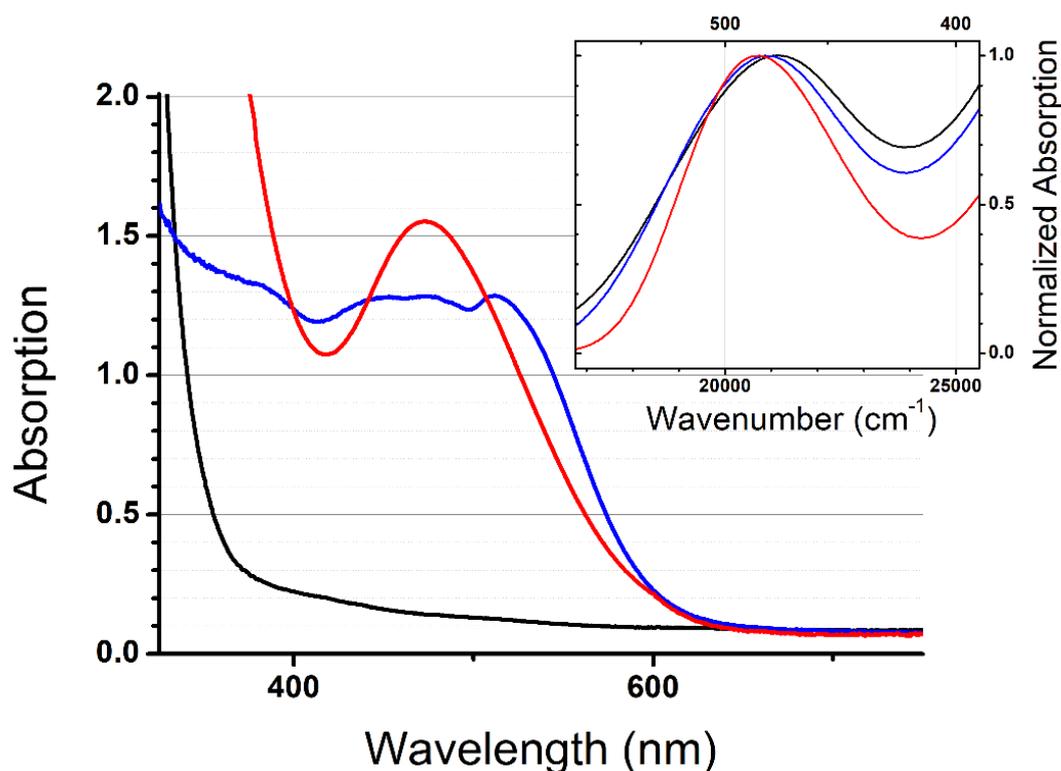


Figure 5.4. Spectres d'absorption des films de TiO_2 co-sensibilisés par **RK1** et **CDCA** (rouge) et spectre d'absorption d'un film d' Al_2O_3 co-sensibilisés par **RK1** et **CDCA** (bleu). En comparaison, spectre d'absorption obtenu pour un film de TiO_2 non sensibilisé. Insert, spectres d'absorption corrigés par la ligne de base de **RK1** sur TiO_2 co-sensibilisé avec le **CDCA** (noir) ou non (bleu) et dans le toluène (rouge).

Après soustraction de la ligne de base correspondant à l'absorption et diffusion des films d'oxydes, les films sensibilisés possèdent, malgré leur faible épaisseur, des absorptions importantes démontrant l'efficacité de la sensibilisation. Les bandes d'absorption sont plus larges en film qu'en solution ce qui témoigne de l'inhomogénéité importante de l'environnement du colorant, particulièrement sur Al_2O_3 où le spectre d'absorption change de forme. Pour le colorant **RK1** (**Figure 5.4**), la bande correspondant à l'ICT est déplacée vers le bleu sur film par rapport à sa position dans le toluène. Cet hypsochromisme ressemble à celui observé dans les solvants polaires et pourrait être dû à la "polarité" du milieu. La co-sensibilisation de **CDCA** a alors pour effet de diminuer cette polarité en accord avec les observations de Flender *et al.* déjà discutées en chapitre 2 de cette thèse.¹⁰⁵ Le spectre d'absorption de **P1** (**Figure 5.3**) n'est plus structuré quand ce dernier est adsorbé sur NiO. La bande principale est fortement déplacée vers le bleu (486 nm dans le toluène pour 475 nm sur NiO). L'adsorption du colorant sur NiO augmente donc la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité. En solution, **P1** montre un bathochromisme de son absorption avec l'augmentation de la polarité du

solvant du fait d'une stabilisation de l'état excité. Dès lors, une déstabilisation de l'état excité pourrait expliquer l'hypsochromisme sur film.

5.1.2.2. Fluorescence stationnaire

Les spectres de fluorescence stationnaire de **P1** et **RK1** adsorbés ont été mesurés en plaçant les films à 45° par rapport à la direction de la lumière d'excitation et de la détection. Pour les cellules complètes, l'échantillon a été disposé de sorte que le faisceau d'excitation et la fluorescence mesurée traversent l'épaisseur de verre sur lequel le film est déposé. La nature de l'échantillon ne garantit pas que la fluorescence soit émise de façon isotrope. Seul cet angle d'incidence a été testé.

Le colorant **P1** co-adsorbé avec **CDCA** sur NiO montre une fluorescence à peine détectable par notre dispositif (voir **Figure 5.5**). Le spectre de fluorescence obtenu semble atteindre un maximum autour de 15 000 cm⁻¹ (667 nm). Sur Al₂O₃, l'intensité de fluorescence est environ 10 fois supérieure et le spectre de fluorescence est ajustable par une fonction log-normale dont le maximum se trouve autour de 14 700 cm⁻¹ (680 nm), ce qui correspond à une fluorescence stationnaire déplacée vers le rouge sur Al₂O₃.

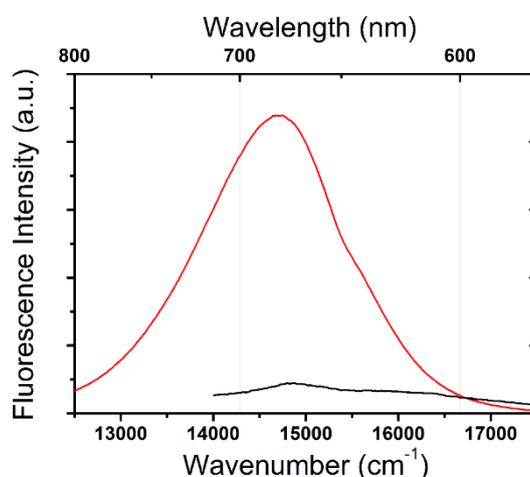


Figure 5.5. Spectres de fluorescence de **P1** co-adsorbé avec **CDCA** sur NiO (noir) et sur Al₂O₃ (rouge) après excitation à 490 nm à 45°.

Les spectres de fluorescence des films et cellules scellées sensibilisés par **RK1** sont donnés en **Figure 5.6**. Comme pour le colorant **P1**, le spectre de fluorescence correspond à une seule bande qui est déplacée vers le rouge depuis le TiO₂ sans **CDCA** (669 nm), le TiO₂ co-sensibilisé (681 nm) et l'Al₂O₃ co-sensibilisé (688 nm). On observe parallèlement une augmentation de près de deux ordres de grandeur de l'intensité de fluorescence sur Al₂O₃.

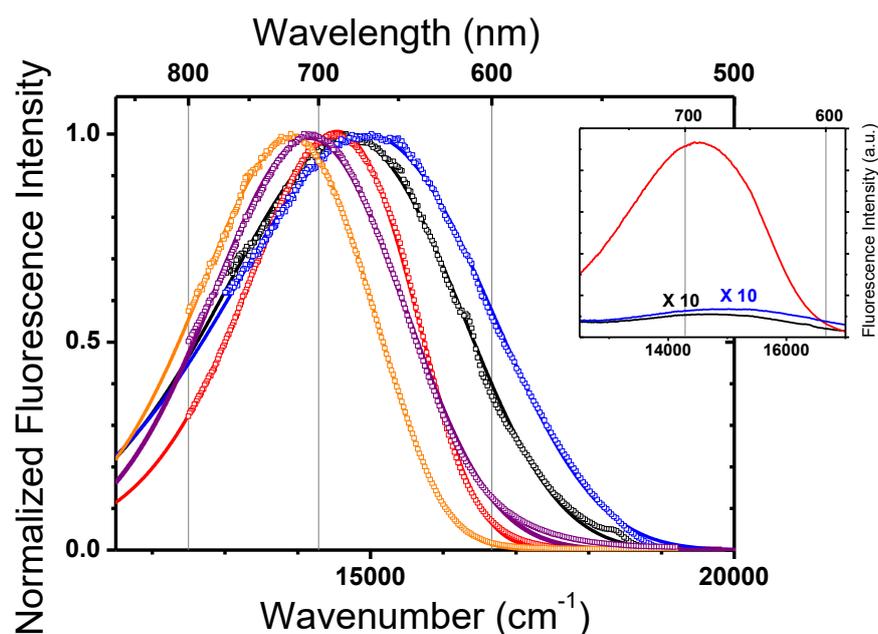


Figure 5.6. Spectres de fluorescence normalisés de **RK1** (carré) et ajustement (lignes pleines) co-adsorbé avec **CDCA** sur TiO_2 (noir), non co-adsorbé sur TiO_2 (bleu), co-adsorbé sur Al_2O_3 (rouge), sur TiO_2 dans une cellule complète (violet) et sur Al_2O_3 en cellule scellée (orange) après excitation à 490 nm à 45°. Insert, intensité de fluorescence non normalisée.

En cellules scellées, le spectre de fluorescence de **RK1** apparaît comme d'autant plus déplacé vers le rouge sur TiO_2 (706 nm) et sur Al_2O_3 (719 nm). L'intensité de fluorescence n'est pas directement comparable : elle apparaît plus faible du fait de la couche de verre à traverser et de la position différente de l'échantillon dans l'appareil mais semble être du même ordre quel que soit l'oxyde et est plus intense que sur les films secs.

Les rendements quantiques de fluorescence des films co-sensibilisés sur Al_2O_3 ont été estimés en plaçant le film dans une sphère d'intégration après excitation à 405 nm par une diode laser et détection par une photodiode. Le film d' Al_2O_3 co-sensibilisés par **P1/CDCA** et **RK1/CDCA** ont ainsi des rendements quantiques de fluorescence respectifs de l'ordre de $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ et $\sim 3 \cdot 10^{-2}$. Pour comparaison, la **C343** adsorbée sur le même film a un rendement quantique de fluorescence de $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ également.

Les expériences de spectroscopie stationnaire ont été réalisées dans l'optique d'apprécier la "polarité" du milieu. Cette dernière dépend en effet de l'état de surface de l'oxyde, de sa nature et de la présence d'électrolyte. Ainsi, la polarité d'un film de TiO_2 co-sensibilisé par **RK1/CDCA** est attendue plus faible que celle d'un film sensibilisé uniquement par **RK1**. Or, dans cet exemple, la fluorescence est justement plus déplacée dans le rouge pour l'échantillon co-sensibilisé.

La fluorescence de **RK1** et de **P1** est systématiquement plus déplacée vers le rouge sur Al_2O_3 que sur TiO_2 et NiO . Pour **RK1**, la bande de fluorescence est également moins symétrique et fine sur Al_2O_3 en film sec comme en cellule. Par ailleurs, les intensités de fluorescence de **RK1** sur films secs de TiO_2 sont faibles et les rendements quantiques de fluorescence semblent être de l'ordre de $\sim 10^{-4}$ (deux ordres de grandeurs en dessous de la fluorescence sur Al_2O_3). Ces rendements quantiques de fluorescence peuvent correspondre à un déclin ultrarapide de la fluorescence. Dès lors, si la relaxation spectrale est lente sur film, elle pourrait ne pas être terminée avant la disparition totale de la fluorescence expliquant ainsi les résultats de la spectroscopie de fluorescence stationnaire.

5.2. Étude par spectroscopie résolue en temps

5.2.1. Déclins de fluorescence

5.2.1.1. P1

Les déclins de fluorescence du colorant **P1** sur Al_2O_3 et NiO ont été mesurés par FU après excitation à 450 nm et ajustés comme les déclins précédemment présentés dans cette thèse (voir chapitre 4 et annexes 1 et 2). Ils sont représentés en **Figure 5.7**.

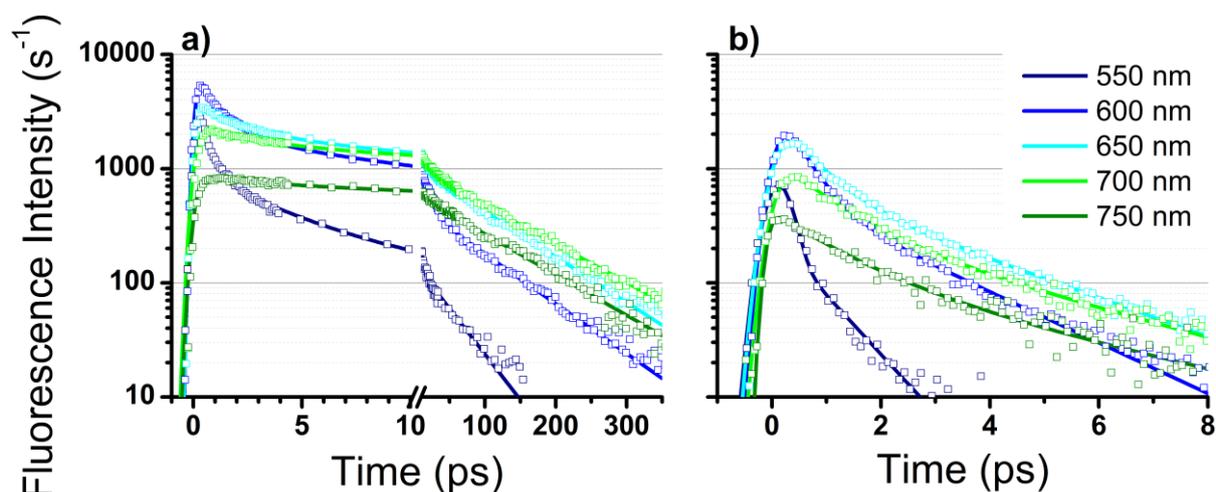


Figure 5.7. Déclins de fluorescence (carrés) et ajustement correspondant (lignes pleines) de films secs où **P1** est co-adsorbé sur a) Al_2O_3 et b) NiO après excitation à 450 nm pour différentes longueurs d'onde d'observation de 550 (bleu foncé) à 750 nm (vert foncé).

Sur Al_2O_3 , la fluorescence de **P1** montre un comportement multi-exponentiel aux faibles longueurs d'onde composé d'une première phase courte (jusqu'à 10 ps) suivi d'un déclin plus lent de la fluorescence. Ce comportement disparaît progressivement au profit

d'un comportement purement mono-exponentiel aux grandes longueurs d'onde. Une valeur de 120 ps est associée au temps caractéristique le plus long à toutes les longueurs d'onde.

Sur NiO, l'inhibition totale de la fluorescence est beaucoup plus courte (~ 10 ps) à toutes les longueurs d'onde. Les déclin sont correctement ajustés par un modèle multi-exponentiel. Une composante sub-picoseconde est observée. Son amplitude est d'autant plus forte que la longueur d'onde de fluorescence est courte. Enfin, un temps caractéristique d'environ 3 ps, correspondant au temps caractéristique le plus long, est retrouvé dans tous les déclin à partir de 600 nm.

P1 semble donc subir une relaxation spectrale importante caractérisée par des composantes sub-picosecondes à picosecondes. Il s'en suit un mécanisme d'inhibition totale de la fluorescence dont le temps caractéristique varie énormément entre l' Al_2O_3 et le NiO.

Il est à noter toutefois qu'aucune "montée", preuve quasi-absolue d'une relaxation spectrale, n'est mesurée expérimentalement sur les deux oxydes.

5.2.1.2. RK1

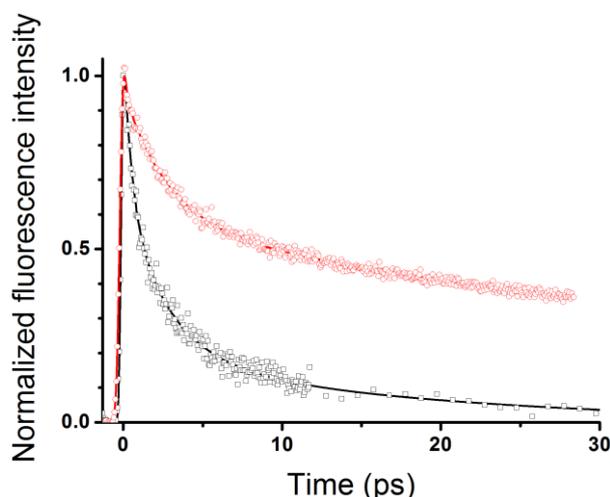


Figure 5.8. Déclin de fluorescence à 600 nm (ronds) et ajustement correspondant (lignes pleines) de films secs où **RK1** est co-adsorbé sur Al_2O_3 (rouge) et TiO_2 (noir) après excitation à 450 nm.

Les déclin de fluorescence à 600 nm de **RK1** co-adsorbé sur des films secs d' Al_2O_3 et de TiO_2 montrent des différences notables (voir **Figure 5.8**). Même lorsqu'adsorbé sur un isolant, une inhibition partielle de la fluorescence intervient dans la première dizaine de picosecondes. Ce comportement indique la présence d'une relaxation spectrale ou d'un

changement de l'émissivité du chromophore. L'inhibition est ensuite particulièrement rapide sur TiO₂ et la différence de comportement sur Al₂O₃ est attribuée à une nouvelle voie de relaxation non radiative. Dans tous les cas, il est notable que le comportement n'est pas mono-exponentiel.

Le même comportement est observé en cellule complète (voir **Figure 5.9**) à la différence près qu'après la première phase de relaxation, l'inhibition totale de la fluorescence se fait avec un temps beaucoup plus long. Sur Al₂O₃, le temps caractéristique le plus long dans l'ajustement multi-exponentiel passe de 55 ps sur film sec à 420 ps en cellule scellée. De même, sur TiO₂, ce temps caractéristique passe de 25 ps à 180 ps.

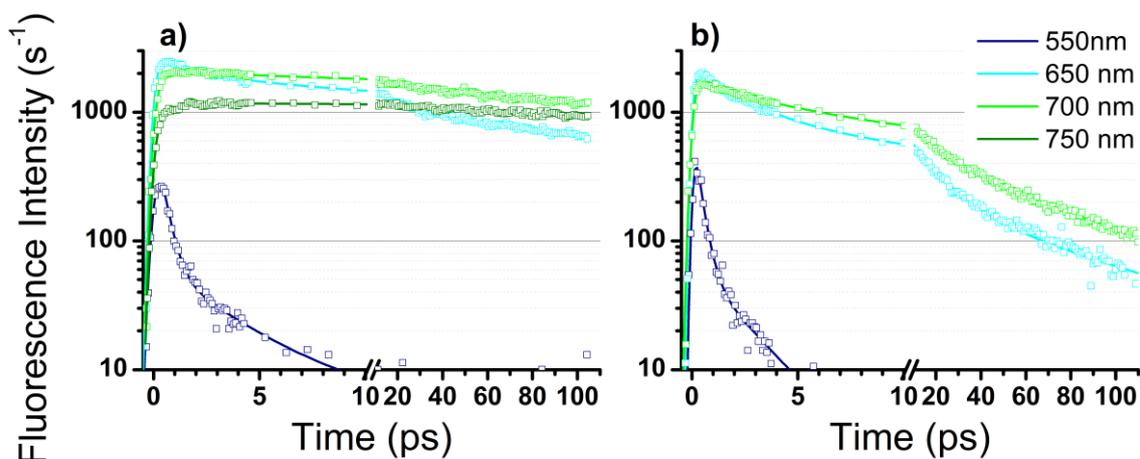


Figure 5.9. Déclins de fluorescence (carrés) et ajustement correspondant (lignes pleines) de cellules scellées basées sur des films où **RK1** est co-adsorbé sur a) Al₂O₃ et b) TiO₂ après excitation à 450 nm pour différentes longueurs d'onde d'observation de 550 (bleu foncé) à 750 nm (vert foncé).

Le déclin de fluorescence à 750 nm sur Al₂O₃ en **Figure 5.9.a.** montre clairement une "montée" de l'intensité de fluorescence dans la première dizaine de picosecondes. Cette observation confirme la très probable existence d'une relaxation spectrale en cause dans les inhibitions partielles observées dans les déclins de fluorescence.

Encore une fois, l'acquisition des TRFS est nécessaire à la compréhension des phénomènes : une relaxation spectrale empêche l'observation directe de la voie de désexcitation particulière sur semi-conducteur correspondant au processus d'injection de charges.

5.2.2. Spectres de fluorescence résolue en temps

Afin de se soustraire aux effets de la relaxation spectrale, les TRFS ont été mesurés et analysés. Les résultats sont décrits dans cette partie.

5.2.2.1. Méthodologie de l'analyse

Les différents TRFS mesurés à l'aide du dispositif précédemment décrit ont été ajustés par la fonction log-normal précédemment décrite (annexe 2) afin d'extraire les évolutions temporelles de la position moyenne de la bande de fluorescence et de l'intensité de fluorescence.

La fonction d'appareil, mesurée par autocorrélation, a une largeur à demi hauteur (*fwhm*) d'environ 500 fs. Après déconvolution, nous estimons la résolution temporelle de nos mesures à moins de 400 fs. Du fait de cette faible résolution temporelle, l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence a été ajustée avec une fonction convoluée par la fonction d'appareil mesurée par autocorrélation (chapitre 3) contrairement à ce qui a été fait dans le chapitre 4.

Les deux évolutions temporelles ont été modélisées par des fonctions multi-exponentielles comme précédemment. La fonction exponentielle étirée, décrite en annexe 2, a été utilisée pour l'ajustement de l'intensité de fluorescence déconvoluée de façon à obtenir une caractérisation de l'inhomogénéité à l'aide du paramètre β . Les durées de vie moyennes ($\langle\tau\rangle$) calculées correspondent à l'ajustement par cette fonction. La démarche complète d'ajustement est donnée en annexe 2.

5.2.2.2. Spectres de fluorescence de films sensibilisés par le colorant P1

P1

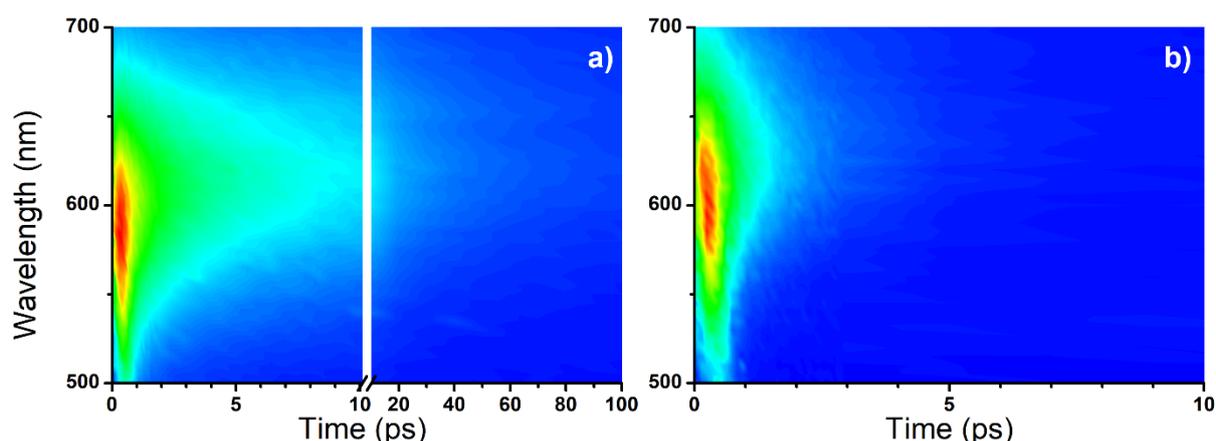


Figure 5.10. Graphique de contour des TRFS de **P1** co-adsorbé sur a) Al_2O_3 et b) NiO après excitation à 450 nm.

Les TRFS du colorant **P1** co-adsorbé avec le **CDCA** sur films mésoporeux de l'isolant Al_2O_3 et du semi-conducteur de type p NiO sont représentés en **Figure 5.10**. Visuellement, il apparaît que le déplacement spectral est relativement faible (20-30 nm) sur Al_2O_3

comme sur NiO. De plus, l'inhibition de la fluorescence semble ultrarapide (quelques picosecondes) sur NiO, en accord avec les résultats de l'ajustement des déclin de fluorescence (partie 5.2.1.1.).

Les évolutions temporelles de la position de la bande et de l'intensité de fluorescence ont été extraites et ajustées (**Figure 5.11**). Par ailleurs, l'intensité de fluorescence déconvoluée a été ajustée en parallèle par la fonction exponentielle étirée. L'ensemble des paramètres d'ajustements est donné dans le **Tableau 5.1**.

	$A(t)$					$\nu_f^{moy}(t)$		ν_∞	$\Delta\nu_d$
	τ_1	τ_2	τ_3	β	$\langle\tau\rangle$	τ_1	τ_2		
toluene	/	/	300	/	/	0,4 (0,51)	4,1 (0,49)	17 170	1 000
Al ₂ O ₃	0,8 (0,65)	8,0 (0,21)	83 (0,14)	0,27	20	0,9 (0,54)	18 (0,46)	15 550	1 460
NiO	< irf 300 fs (0,79)	2,2 (0,21)	/	0,51	0,6	/	1,8	14 410	2 210

Tableau 5.1. Temps caractéristiques (τ_i , en ps) et amplitudes associées (entre parenthèses) obtenus pour l'ajustement de l'intensité de fluorescence (*via* l'aire sous la courbe) et de la position moyenne de la bande extraits de l'ajustement des TRFS de **P1** co-adsorbé sur film mésoporeux et en solution dans le toluène pour comparaison.

Les durées de vie de fluorescence de **P1** sur films sont très courtes. Sur NiO sec, la durée de vie est encore plus courte qu'en solution, y compris dans l'ACN.

Les déplacements de Stokes dynamiques $\Delta\nu_d$ correspondent à des valeurs deux ou trois fois plus faibles que celles mesurées dans l'ACN (5 140 cm⁻¹). Cela tient davantage d'une valeur de $\nu_f^{moy}(t = 0)$ faible en comparaison avec la valeur obtenue en solution que des valeurs de ν_∞ . La résolution temporelle de nos mesures en réflexion cause une incertitude sur cette valeur en cas de relaxation spectrale sub-picoseconde.

On remarque par ailleurs un phénomène inhabituel dans l'évolution de $\nu_f^{moy}(t)$ aux temps courts : la bande de fluorescence est d'abord déplacée vers le bleu de quelques centaines de cm⁻¹ avant qu'une relaxation spectrale plus classique n'intervienne. Nous écartons la possibilité d'un artefact dû à notre expérience car le même comportement a été trouvé pour les mesures effectuées dans une géométrie de transmission (voir **Figure 5.20** en partie 5.5.3). Une autre hypothèse est celle d'un effet Stark transitoire créé par la séparation de charges due à l'injection.¹¹³ Cette hypothèse mériterait une confirmation expérimentale. Les valeurs de ν_∞ correspondent à celles obtenues pour **P1** dans les solvants polaires comme l'ACN (13 350 cm⁻¹) ou l'EtOH (14 830 cm⁻¹).

La dynamique de la relaxation spectrale est lente : sur Al_2O_3 par exemple, on peut estimer qu'elle n'est pas terminée après 60 ps. Sur NiO, il n'est pas certain que la relaxation spectrale soit terminée quand la fluorescence disparaît après 5 ps. La dynamique de relaxation spectrale apparaît alors comme purement mono-exponentielle sur NiO. Le déclin de l'intensité de fluorescence est extrêmement rapide sur NiO ($\langle\tau\rangle = 0,6$ ps) et bien plus lent sur Al_2O_3 ($\langle\tau\rangle = 20$ ps). La différence peut alors refléter une relaxation particulière comme l'existence d'un processus de relaxation non radiatif ultrarapide. La différence marquée entre les dynamiques d'inhibition de la fluorescence pour le colorant adsorbé sur isolant et sur semi-conducteur nous amène à attribuer cette nouvelle voie de relaxation au processus d'injection.

La comparaison de la relaxation spectrale et de l'intensité de fluorescence montre une dynamique commune dans les premières picosecondes sur Al_2O_3 (**Figure 5.11.a**). Ces données rappellent le comportement de **P1** dans les solvants polaires où un état moins radiatif est atteint en quelques picosecondes. Par ailleurs la correction de l'émissivité par la relaxation spectrale (par le facteur ν^3) ne modifie pas les temps caractéristiques de l'inhibition de la fluorescence. Ainsi, sur Al_2O_3 , **P1** effectue une relaxation "classique" depuis l'état S_1/FC vers l'état S_1/CT , caractérisée par une plus faible émissivité. Ce dernier possède une durée de vie d'environ 80 ps d'après nos mesures qui souffrent d'une fenêtre d'acquisition trop courte (140 ps).

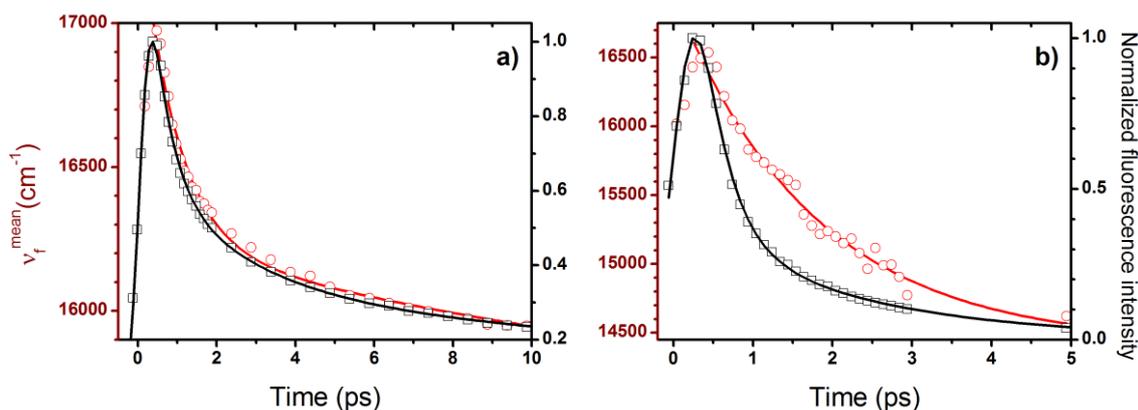


Figure 5.11. Évolution temporelle de l'intensité de fluorescence donnée par l'aire sous la courbe des TRFS ($A(t)$) (carré noir et ajustement en ligne pleine noire) et de la position moyenne de la bande ($\nu_f^{\text{moy}}(t)$) (cercle rouge et ajustement en ligne pleine rouge) pour **P1** après excitation à 450 nm co-adsorbé sur a) Al_2O_3 et b) NiO.

Au contraire, sur NiO (**Figure 5.11.b**) la disparition de la fluorescence de l'état excité (0,6 ps) est plus rapide que la relaxation spectrale de ce dernier (1,8 ps). Ainsi, l'inhibition

de la fluorescence ne semble pas être liée à une relaxation du colorant mais bien à l'injection de trous dans NiO.

Le paramètre β est beaucoup plus élevé pour **P1** sur NiO que sur Al₂O₃ indiquant un environnement plus homogène pour le premier. Or, les processus impliqués dans l'inhibition de la fluorescence ne sont pas les mêmes et la comparaison n'a donc pas lieu d'être. Ainsi, le NiO synthétisé représente un environnement relativement homogène vis-à-vis du processus d'injection quand l'Al₂O₃ est un milieu moins homogène pour l'inhibition de la fluorescence de **P1**. Pour rappel (chapitre 4), plusieurs processus participent à l'inhibition de fluorescence : changement d'état électronique et conversion interne. L'existence de plusieurs processus et le fait qu'ils n'ont aucune raison d'être influencés par l'environnement de la même façon résultent en une valeur β apparente faible pour l'ajustement avec une fonction étirée.

5.2.2.3. Spectres de fluorescence d'échantillons sensibilisés par le colorant RK1

5.2.2.3.1. Sur film seul

Les TRFS des films mésoporeux d'Al₂O₃ et du semi-conducteur de type n TiO₂ co-sensibilisés par le colorant **RK1** et le **CDCA** sont représentés en **Figure 5.12.a** et **.b**. Ils montrent un comportement similaire aux films sensibilisés par le colorant **P1**.

Comme pour **P1**, la fluorescence de **RK1** est caractérisée par une inhibition rapide de la fluorescence (de l'ordre de la picoseconde), qui est partielle sur Al₂O₃ et totale sur TiO₂. Après un déplacement initial vers le bleu, un déplacement de Stokes dynamique faible intervient.

Les évolutions temporelles de la position de la bande et de l'intensité de fluorescence sont comparées en Figure 5.13. Enfin, les paramètres de l'ajustement de ces derniers sont donnés dans le Tableau 5.2.

Sur Al₂O₃, la relaxation spectrale est plus lente qu'en solution et s'accompagne d'une inhibition de fluorescence dont la dynamique est similaire. Comme pour **P1**, le déplacement de Stokes dynamique est assez faible (1 130 cm⁻¹) du fait de la position de la bande à $t = 0$. La valeur de ν_{∞} est donc plus adéquate pour quantifier la stabilisation de l'état excité. Sur Al₂O₃, elle se situe environ entre les valeurs obtenues pour les solutions de **RK1** dans le toluène et le THF.

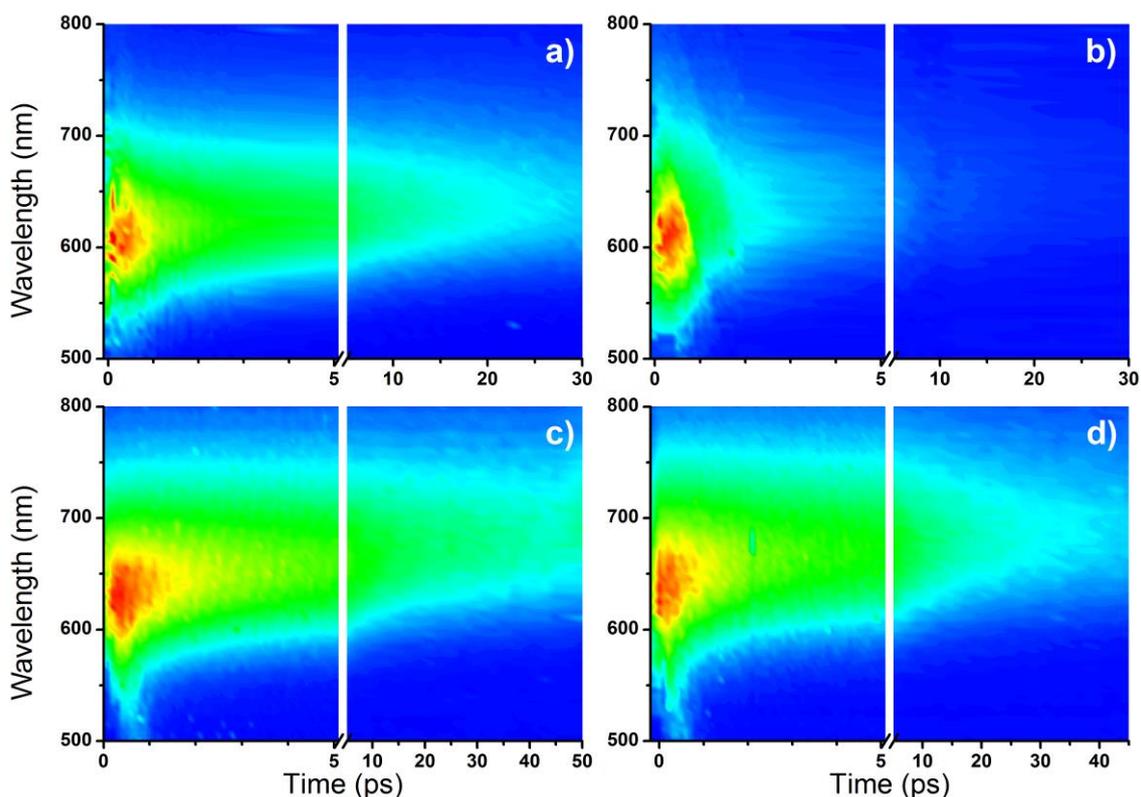


Figure 5.12. Graphique de contour des TRFS de **RK1** co-adsorbé sur des films de a) Al_2O_3 et b) TiO_2 à l'air libre et montés dans une cellule complète scellée (contre électrode et électrolyte) sur c) Al_2O_3 et d) TiO_2 après excitation à 450 nm.

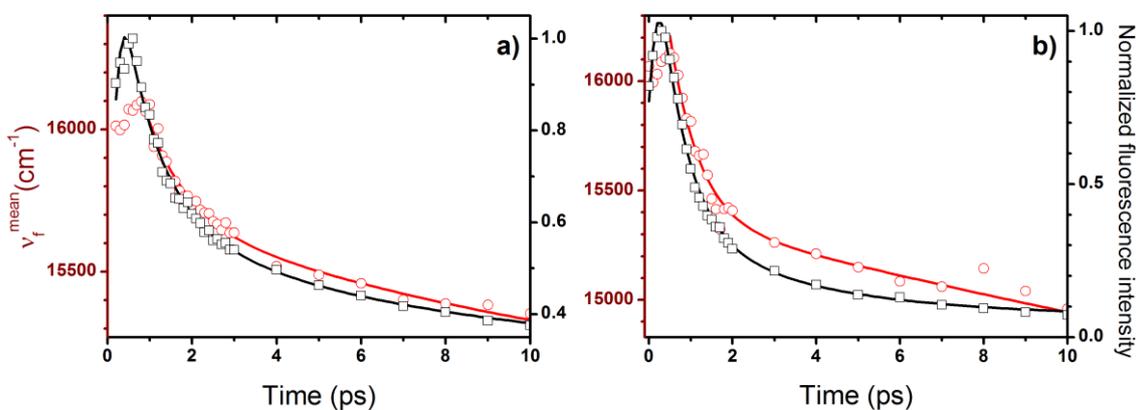


Figure 5.13. Évolution dans le temps de l'intensité de fluorescence donnée par l'aire sous la courbe des TRFS ($A(t)$) (carré noir et ajustement en ligne pleine noire) et de la position moyenne de la bande ($\nu_f^{moy}(t)$) (cercle rouge et ajustement en ligne pleine rouge) pour **RK1** après excitation à 450 nm co-adsorbé avec **CDCA** sur a) Al_2O_3 et b) TiO_2 .

Après cette première phase, la fluorescence est rapidement inhibée (46 ps). La correction de l'émissivité par le facteur ν^3 qui avait démontré l'absence de relaxation électronique pour **RK1** dans le toluène et le THF n'annule pas l'existence de cette première phase d'inhibition de fluorescence sur Al_2O_3 . En effet, cette inhibition ultrarapide est associée à une amplitude importante : l'intensité de fluorescence décroît

de près de 60 % après 10 ps. Compte tenu des résultats de l'étude en solution, cette inhibition partielle correspond à un changement de nature électronique vers l'état S_1/CT sur Al_2O_3 , et ce malgré la faible stabilisation de ce dernier dans cet environnement.

Sur TiO_2 , le déclin de l'intensité de fluorescence est plus rapide que sur Al_2O_3 . Il correspond à un processus multi-exponentiel de temps moyen $\langle\tau\rangle = 4,7$ ps. Nous attribuons la différence au processus d'injection qui est donc 10 fois plus lent pour **RK1** sur TiO_2 que pour **P1** sur NiO.

Après une première phase rapide, la relaxation spectrale est très lente ($\tau_2 = 53$ ps) sur TiO_2 et n'est donc pas achevée quand la fluorescence est complètement inhibée. On peut noter que la relaxation spectrale est plus lente que le déclin de l'intensité de la fluorescence dans la première dizaine de picosecondes. Cependant, il apparaît que, dans les deux premières picosecondes, l'intensité de fluorescence et la dynamique de relaxation spectrale sur TiO_2 se superposent entre elles ; mais aussi aux dynamiques sur Al_2O_3 . Nous attribuons alors cette invariance de dynamique à un changement électronique (S_1/FC vers S_1/CT) précédant l'injection.

	$A(t)$					$v_f^{moy}(t)$		v_∞	Δv_d
	τ_1	τ_2	τ_3	β	$\langle\tau\rangle$	τ_1	τ_2		
toluene	0,3 (0,01)	2,2 (0,17)	4100 (0,82)	/	/	0,5 (0,45)	7,9 (0,55)	15 160	2 010
Al_2O_3	0,8 (0,45)	3,0 (0,19)	46 (0,36)	0,30	51	0,9 (0,37)	12 (0,63)	14 490	1 130
TiO_2	0,6 (0,72)	2,7 (0,21)	29 (0,07)	0,26	4,7	0,7 (0,25)	53 (0,75)	12 800 ^a	3 400 ^a
CC: Al_2O_3	1,3 (0,44)	12 (0,24)	560 (0,32)	0,20	325	2,0 (0,43)	58 (0,57)	13 590	2 000
CC: TiO_2	0,7 (0,46)	7,7 (0,25)	83 (0,29)	0,33	44	1,1 (0,53)	16 (0,47)	14 000 ^a	1 390 ^a
noCDCA : TiO_2	0,5 (0,65)	3,1 (0,29)	27 (0,06)	0,33	2,5	0,7 (0,38)	19 (0,62)	14 350 ^a	2 190 ^a

Tableau 5.2. Temps caractéristiques (τ_i , en ps) et amplitudes associées (entre parenthèses) obtenus pour l'ajustement de l'intensité de fluorescence (via l'aire sous la courbe) et de la position moyenne de la bande extraits de l'ajustement des TRFS de **RK1** co-adsorbé sur film mésoporeux à l'air libre et en cellule scellée et en solution dans le toluène pour comparaison. ^aValeurs approximatives, la relaxation spectrale étant plus lente que l'inhibition de la fluorescence.

Des valeurs similaires du paramètres β sont ainsi obtenues pour la fluorescence de **RK1** sur les deux films suggérant un processus de relaxation principalement commun au contraire de ce qui a été observé pour le colorant **P1**. Autrement dit, le principal processus

de l'inhibition de fluorescence sur **RK1** n'est pas l'injection mais la relaxation électronique.

Une autre hypothèse pour expliquer cette relaxation spectrale se base sur la dépendance en énergie du processus d'injection. Comme celui-ci est plus rapide pour les molécules dont l'état excité est le moins stabilisé, l'injection cause alors une baisse de la population qui émet dans le bleu du spectre de fluorescence, résultant en un déplacement spectral effectif. Ces deux modèles seront détaillés plus tard dans ce chapitre (5.3.3.1. et 5.3.3.2.).

5.2.2.3.2. En cellule scellée

Les dynamiques de fluorescence des cellules scellées basées sur les films sensibilisés par **RK1** présentent des différences notoires. Les TRFS, montrés en **Figure 5.12.c** et **.d**, ainsi que l'évolution de l'intensité de fluorescence et de la position de la bande, en **Figure 5.14**, indiquent des dynamiques plus lentes pour l'inhibition de la fluorescence que sur films seuls. Ainsi, les durées de vie moyennes sont environ 10 fois plus grands ($\langle\tau\rangle = 44$ ps sur TiO_2 et $\langle\tau\rangle = 325$ ps sur Al_2O_3). Ces valeurs sont de l'ordre des fenêtres d'acquisition utilisées (de 0 à 45 ps sur TiO_2 et jusque 250 ps sur Al_2O_3). Cependant, elles correspondent correctement aux valeurs extraites des déclin de fluorescence aux grandes longueurs d'onde (partie 5.2.1.). Des mesures par TCSPC auraient permis une plus grande précision sur ces valeurs. L'ensemble des paramètres des ajustements est donné dans le **Tableau 5.2**.

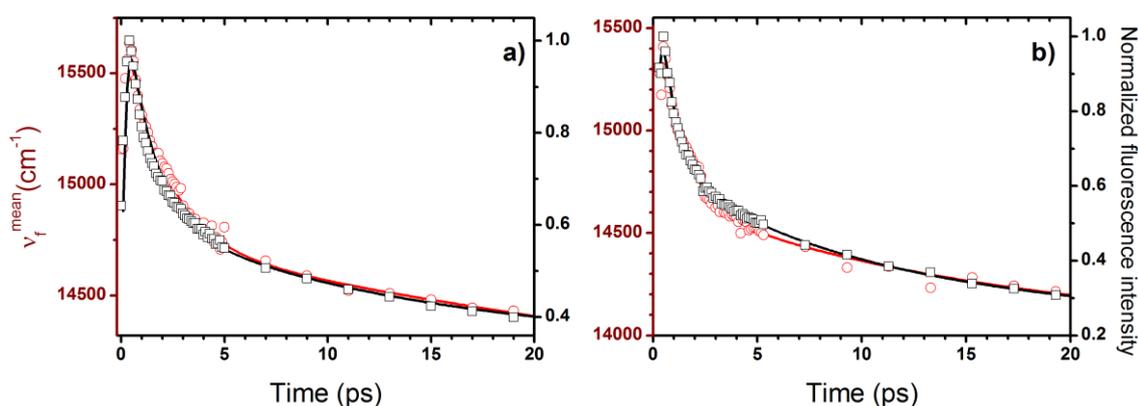


Figure 5.14. Évolution dans le temps de l'intensité de fluorescence donnée par l'aire sous la courbe des TRFS ($A(t)$) (carré noir et ajustement en ligne pleine noire) et de la position moyenne de la bande ($v_f^{\text{moy}}(t)$) (cercle rouge et ajustement en ligne pleine rouge) pour **RK1** après excitation à 450 nm co-adsorbé sur des films de a) Al_2O_3 et b) TiO_2 montés dans une cellule complète scellée (contre électrode et électrolyte) après excitation à 450 nm.

La relaxation spectrale est similaire à celle mesurée sur "film sec". Après un autre déplacement vers le bleu de la fluorescence dans la première picoseconde suivant l'excitation, un déclin bi-exponentiel avec deux composantes, l'une de l'ordre de la picoseconde et l'autre de quelques dizaines de picosecondes, permet de représenter les deux phases de cette relaxation. La valeur asymptotique de l'émission correspond à une valeur intermédiaire entre celles obtenues dans le THF et l'ACN (13 850 et 13 120 cm^{-1}). Sur Al_2O_3 , cette valeur est plus faible que sur film "sec". L'électrolyte, composée de sels et d'ACN consiste en un milieu polaire qui semble avoir une influence sur l'énergie de l'état excité. Sur TiO_2 , l'absence de valeurs précises ne permet pas de faire une comparaison autre que visuelle et les TRFS semblent indiquer une stabilisation encore plus accrue de l'état excité émissif.

Curieusement, la dynamique de relaxation en cellules est plus lente que sur film sec pour Al_2O_3 mais plus rapide pour TiO_2 . Cela est peut-être encore dû à un artefact de mesure en lien avec notre fenêtre temporelle d'acquisition (0-45 ps) puisque la valeur asymptotique n'est toujours pas atteinte à la fin de nos mesures. La fenêtre d'acquisition sur Al_2O_3 a été prise beaucoup plus large (0-250 ps). Pourtant, la relaxation n'apparaît pas complètement terminée non plus. Il est également possible que l'injection, plus rapide sur film sec qu'en cellule complète, participe au déplacement de la bande d'émission. Ce point sera discuté en partie 5.3.3.1.

Enfin, il est intrigant que les évolutions dans le temps de l'intensité de fluorescence et de la relaxation spectrale soient superposables dans les premières dizaines de picosecondes sur Al_2O_3 comme sur TiO_2 . Dès lors, par comparaison à la dynamique de **RK1** en solutions et sur films secs, il semble que l'inhibition de la fluorescence soit due à un changement de nature électronique. L'injection arrive ensuite dans un second temps.

5.3. Cinétique d'injection

Cette partie s'articule autour de l'utilisation des dynamiques mesurées afin d'obtenir les cinétiques de l'injection de charges et donc son rendement η_{inj} .

5.3.1. Calcul de la constante de vitesse et du rendement quantique de l'injection

L'étude des dynamiques femtosecondes de colorants push-pull sur Al_2O_3 et TiO_2 permet d'obtenir les constantes de vitesse de relaxation sur isolant (k_{Al}) et sur semi-

conducteur (k_{Ti}). Selon une approche décrite dans la littérature,^{119,120,201,202} et rappelée ci-dessous, la comparaison de ces constantes permet d'en déduire le rendement quantique et la constante de vitesse de l'injection.

De façon générale, les constantes de vitesse (k_{Al}) et (k_{Ti}) s'écrivent en fonction des constantes de vitesse de relaxation radiative (k_{rad}) et non radiative (k_{nrad}) :

$$k_{Al} = k_{rad} + k_{nrad} \quad (5.1)$$

$$k_{Ti} = k_{rad} + k_{nrad} + k_{inj} \quad (5.2)$$

où la seule différence est l'introduction de la constante de vitesse de l'injection (k_{inj}) pour la relaxation sur semi-conducteur. Le terme k_{nrad} correspond alors à tous les autres processus de désactivation, comme la conversion interne. Le terme k_{rad} est négligeable du fait de la faible durée de vie de l'état excité. Si l'on considère que la relaxation non radiative est indépendante du substrat sur lequel le colorant est adsorbé ou, à défaut, que l' Al_2O_3 et le TiO_2 sont des environnements similaires, la constante de vitesse de l'injection s'obtient facilement par :

$$k_{inj} = k_{Ti} - k_{Al} \quad (5.3)$$

Le temps caractéristique de l'injection est alors défini comme l'inverse de la constante cinétique d'injection (équation (5.4)) et le rendement quantique d'injection est alors directement obtenu par le rapport (5.5).

$$\tau_{inj} = 1/k_{inj} \quad (5.4)$$

$$\eta_{inj} = k_{inj}/k_{Ti} \quad (5.5)$$

Dans le cadre des études de fluorescence résolue en temps, les constantes de relaxation sont systématiquement définies comme l'inverse du temps moyen du déclin de fluorescence $k_i = 1/\langle\tau_i\rangle$ si bien que le rendement quantique d'injection s'écrit :

$$\eta_{inj} = 1 - \frac{\langle\tau_{Ti}\rangle}{\langle\tau_{Al}\rangle} \quad (5.6)$$

Dans la littérature, les mesures ont souvent été faites à une longueur d'onde donnée (déclins de fluorescence), ce qui nécessite l'introduction de paramètres effectifs pour décrire la relaxation spectrale causée par la solvation k_{solv} ou la relaxation vibrationnelle k_{vr} .

$$k_{Al} = k_{rad} + k_{nrad} + k_{vr} + k_{solv} \quad (5.7)$$

$$k_{Ti} = k_{rad} + k_{nrad} + k_{vr} + k_{solv} + k_{inj} \quad (5.8)$$

Après approximation que les constantes de relaxation vibrationnelle, de solvation et de relaxation non radiative sont les mêmes quel que soit l'oxyde sensibilisé, la constante cinétique de l'injection s'obtient via l'équation (5.3).

Cette approximation n'est pas triviale mais est *a priori* en partie vérifiée pour **RK1** et **P1** sur films seuls comme en cellules complètes. En effet, les évolutions temporelles normalisées de la position moyenne de la bande de fluorescence sont parfaitement superposables sur isolant et semi-conducteur durant la première phase de l'inhibition de la fluorescence. Ainsi, k_{vr} et k_{solv} semblent similaires sur TiO₂ et Al₂O₃.

Notre approche nous permet de calculer un temps caractéristique et un rendement quantique d'injection indépendants de la longueur d'onde de fluorescence en utilisant l'intensité de fluorescence obtenue par le traitement des TRFS précédemment décrit. Ainsi, les valeurs pour le temps caractéristique et le rendement quantique d'injection correspondent à l'ensemble de la population excitée.

5.3.2. Rendements quantiques d'injection de P1 et de RK1

En appliquant les hypothèses décrites jusqu'ici, les rendements quantiques d'injection et le temps caractéristique moyen de l'injection sont donnés dans le **Tableau 5.3**. Ils ont été calculés à partir des valeurs de $\langle \tau_i \rangle$ obtenues par l'ajustement de l'évolution temporelle de l'intensité de fluorescence des TRFS par la fonction exponentielle étirée.

	$\langle \tau_{Al} \rangle$	$\langle \tau_{Ni} \rangle / \langle \tau_{Ti} \rangle$	$\langle \tau_{inj} \rangle$	η_{inj}
P1 à l'air	20	0,6	0,6	0,97
RK1 à l'air	51	4,7	5,2	0,91
RK1 Cellules complètes	325	44	51	0,86
RK1 Sans CDCA , cellules complètes	51 ^a	2,5	2,6	0,95

Tableau 5.3. Temps caractéristiques moyens (en ps) de vie de l'état excité sur les différents films et du processus d'injection et rendement quantique d'injection correspondant. ^aLa valeur correspond à l'Al₂O₃ co-adsorbé par **RK1** et le **CDCA**.

Pour le colorant **P1**, le rendement d'injection dans le NiO est très grand (97 %) du fait d'une cinétique de l'injection du trou extrêmement rapide (600 fs). La cinétique de ce processus avait déjà été mesurée par TAS pour le même colorant par Qin *et al.* à 200 fs sans comparaison avec la dynamique sur Al₂O₃.⁹⁶ Le film de NiO sensibilisé était alors plongé dans une solution d'ACN contenant des ions Li⁺ susceptibles de modifier le niveau

de la bande de valence et ainsi la dynamique d'injection. De plus, nos films sont co-sensibilisés par le **CDCA** afin de diminuer les transferts intermoléculaires, sources d'inhibition de la fluorescence. Enfin, il est important de signaler que le temps d'injection obtenu est peut-être surestimé du fait de la fonction d'appareil de nos mesures ($fwhm \approx 500$ fs).

Les cinétiques d'injection des films sensibilisés par **RK1** dépendent fortement de l'environnement : il existe ainsi un ordre de grandeur entre la cinétique d'injection en absence (5,2 ps) ou présence (51 ps) de l'électrolyte. De manière générale, ces temps d'injections sont bien plus grands que ceux décrits dans la littérature et résumés dans le **Tableau 2.1**. Ces temps d'injection varient fortement (de 200 fs à 16 ps) d'un colorant à l'autre et d'une méthode à l'autre. Toutefois, Chen *et al.*¹²⁵ ont obtenu des temps d'injection comparables aux plus grandes longueurs d'onde pour le colorant **SC-4** en cellules complètes. Ce colorant est très similaire à **RK1** sans partager sa structure D- π -A- π -A.

Les rendements quantiques d'injection restent élevés malgré ces cinétiques, mais sont un peu plus faibles que pour d'autres colorants de ce type dans la littérature. Ce résultat est peut-être un effet de notre démarche d'étude qui est indépendante de la longueur d'onde.

Les **Figures 5.13** et **5.14** montrent une relaxation spectrale plus rapide sur TiO₂ que sur Al₂O₃. Ainsi, il semble que les rendements quantiques d'injection seront surestimés pour des déclins aux faibles longueurs d'onde et sous-estimés pour de grandes longueurs d'onde. Dans le cas de **RK1**, l'utilisation des déclins de fluorescences normalisés sur TiO₂ et Al₂O₃ (voir partie 5.2.1.) donne un rendement quantique d'injection de 0,95 à 600 nm par exemple.

5.3.3. Nature de la relaxation spectrale

5.3.3.1. Relaxation spectrale inhomogène

L'utilisation des TRFS pour l'analyse de l'inhibition de fluorescence nous permet de ne pas considérer les effets de la relaxation spectrale. Dans cette section, nous nous proposons de discuter de son origine au travers de nos résultats.

En solution, la relaxation spectrale est due à la stabilisation de l'état excité par des processus tels que la dynamique de solvatation et la relaxation conformationnelle, traitées dans le chapitre 3. Sur film, du fait d'un environnement inhomogène, il existe une

distribution de l'énergie de l'état excité. Comme la vitesse du processus d'injection dépend de cette énergie (discuté au chapitre 2), la constante de vitesse d'injection n'est pas la même pour tous les environnements.

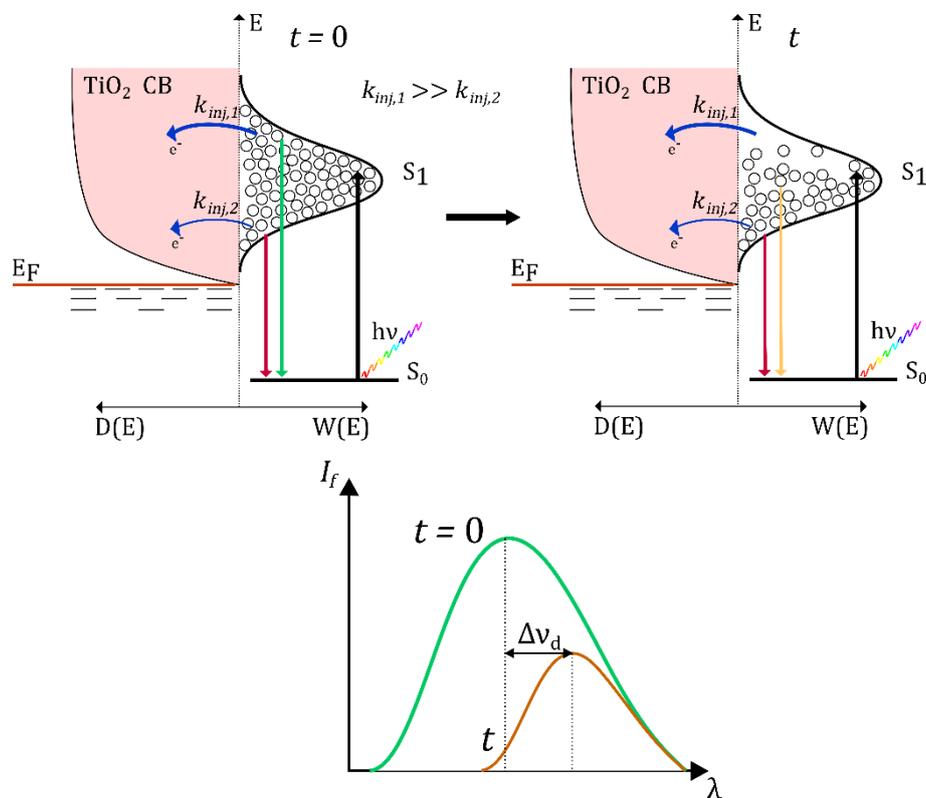


Figure 5.15. Schéma de principe d'une relaxation spectrale due à une forte dépendance en énergie de la relaxation de l'état excité. A un temps $t = 0$, la distribution de population de l'état excité ($W(E)$) est uniforme. L'injection est plus rapide pour les énergies les plus hautes du fait de l'augmentation de la densité d'état accepteur ($D(E)$). De ce fait, la distribution à l'état excité évolue avec le temps résultant en une baisse de l'intensité de fluorescence et en un déplacement de Stokes dynamique.

Dès lors, le processus de l'injection pourrait générer une relaxation spectrale effective : les états excités de plus haute énergie injectent plus rapidement, entraînant un déplacement de la fluorescence vers le rouge. Ce mécanisme de relaxation spectrale inhomogène est schématisé dans la **Figure 5.15**. Il a été proposé dès 2001 par Tachibana *et al.*²⁰³ dans leur étude par FU de l'injection d'électron d'une porphyrine de zinc adsorbée sur TiO₂. Il fait écho à la description de la relaxation spectrale par Agmon où la solvation n'est pas due à la stabilisation de l'état excité mais à la dépendance de la constante radiative à l'énergie de l'état excité.²⁰⁴ Ce processus pourrait expliquer la relaxation spectrale ininterrompue (n'atteignant pas une valeur asymptotique) pour les films de **P1** sur NiO et **RK1** sur TiO₂.

Dans cette perspective, il devient possible d'interpréter la constante de vitesse d'injection en fonction de la longueur d'onde de fluorescence observée. Ainsi, Wang *et coll.* ont utilisé les déclinés de fluorescence de cellules sensibilisées par deux colorants push-pull pour obtenir les durées de vie moyennes en fonction de la longueur d'onde.¹²⁵ Le temps moyen de l'injection et le rendement quantique de l'injection ont alors été calculés pour chaque longueur d'onde de fluorescence. Ces résultats sont présentés en **Figure 5.16**.

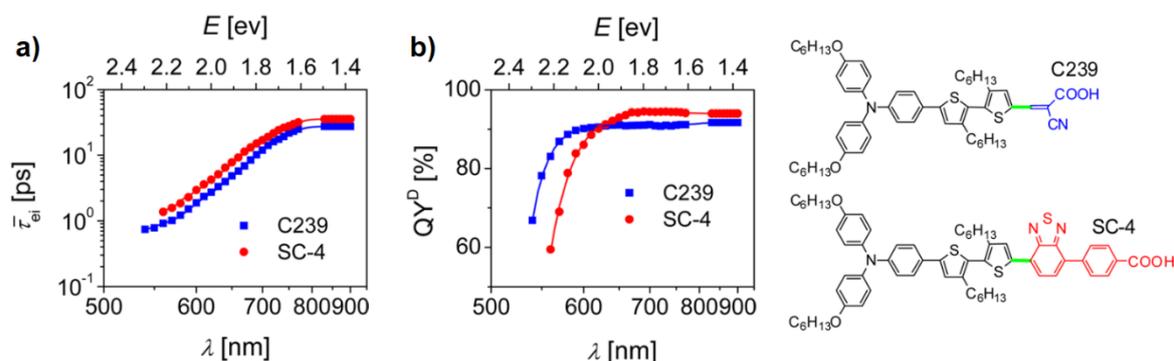


Figure 5.16. a) Temps moyen d'injection d'électron et b) rendement quantique d'injection dans le TiO_2 des colorants **C239** et **SC-4** en fonction de l'énergie de l'état excité (correspondant à la longueur d'onde de fluorescence) d'après les figures 1 et 5 de la référence¹²⁵.

Effectivement, k_{inj} augmente avec l'énergie de l'état excité. Cependant, l'augmentation du rendement quantique d'injection avec la longueur d'onde de fluorescence est surprenante. Cela montre simplement que l'injection inhomogène ne peut pas expliquer l'ensemble des observations. L'injection est en concurrence avec des phénomènes de relaxation spectrale des états chauds ou d'inhibition de la fluorescence.

La dépendance du rendement quantique d'injection à la longueur d'onde implique donc une relaxation homogène telle que la solvatation, la relaxation vibrationnelle, etc. Dans ce cadre, nous estimons qu'il n'y a pas de raison de considérer une dépendance à la longueur d'onde.

Les résultats des films sensibilisés par **RK1** ainsi que ceux de la littérature tendent à montrer qu'une forte relaxation spectrale intervient sur Al_2O_3 quand bien même l'injection n'est pas permise.

5.3.3.2. Changement de structure électronique

Pour expliquer ce comportement, et compte-tenu de nos résultats en solution démontrant l'existence d'une relaxation électronique $S_1/\text{FC} \rightarrow S_1/\text{CT}$ (chapitre 3) et des

observations déjà réalisées dans ce chapitre, nous proposons un schéma impliquant une telle relaxation. La **Figure 5.17** schématise l'influence d'une relaxation électronique pour le colorant adsorbé à la surface de l'oxyde métallique et ses TRFS. Si l'état S_1/CT est moins radiatif, la relaxation électronique est accompagnée d'une baisse partielle de l'intensité de fluorescence et d'un déplacement spectral dépendant de la stabilisation relative des états S_1/FC et S_1/CT dans le milieu.

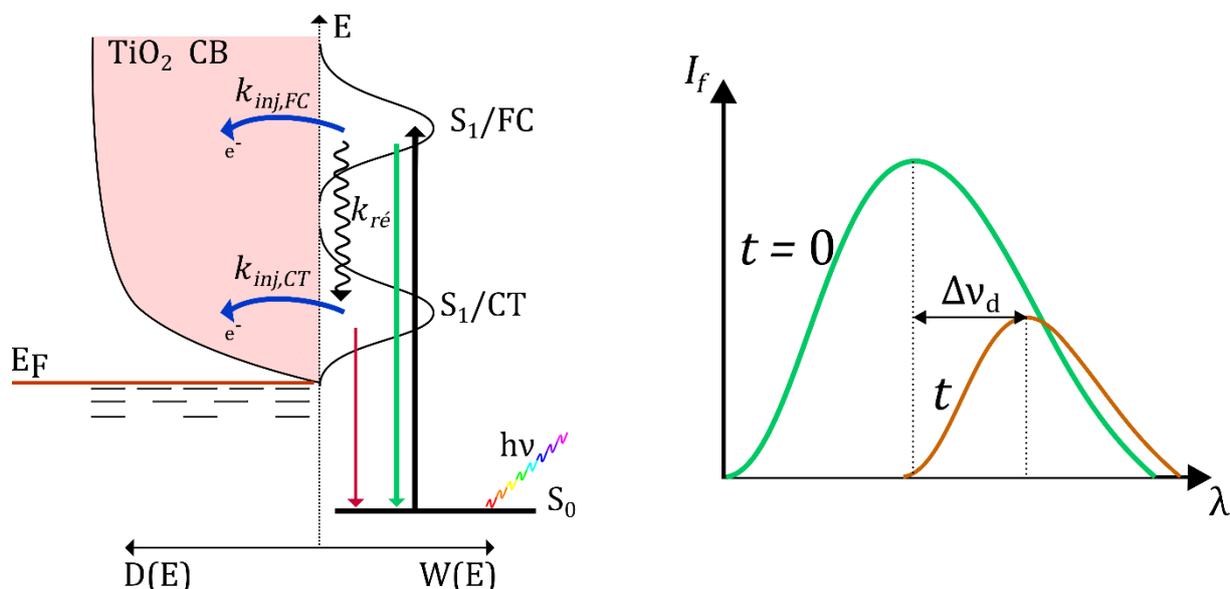


Figure 5.17. Schéma de principe d'une relaxation spectrale due à un changement de nature de l'état émissif.

La relaxation vers un état moins émissif doit alors être prise en compte dans la relaxation totale. Nous notons $k_{ré}$ la constante de vitesse de la relaxation électronique. Celle-ci n'est pas directement ajoutable dans les équations (5.7) et (5.8) car elle ne représente pas une voie de relaxation de l'état excité vers l'état fondamental.

Si l'état S_1/CT est le même sur Al_2O_3 et TiO_2 , et si la dynamique de relaxation électronique est similaire, le rendement quantique d'injection défini par les équations (5.5) et (5.6) est toujours valable.

L'observation des déclins de fluorescence de **RK1** sur Al_2O_3 et en particulier d'une "montée" indique la présence d'une relaxation spectrale homogène. Celle-ci est associée dynamiquement à une inhibition partielle de la fluorescence. Pour ces deux raisons, nous estimons que **RK1** subit une relaxation électronique depuis l'état S_1/FC vers l'état S_1/CT .

Pour **RK1**, nous faisons l'hypothèse que l'état S_1/CT est le même sur les films étudiés. Cette hypothèse est appuyée par les similitudes entre les spectres de fluorescence stationnaire sur TiO_2 et Al_2O_3 . Des mesures plus précises de rendements quantiques de

fluorescence auraient permis de remonter aux valeurs de k_{rad} afin de vérifier notre hypothèse. Pour les cellules scellées de TiO₂ et d'Al₂O₃ co-sensibilisées par **RK1**, les amplitudes associées au temps caractéristique le plus long dans l'ajustement multi-exponentiel sont très proches (0,32 et 0,29). Ceci indique une émissivité similaire pour l'état S₁/CT sur les deux colorants.

Par ailleurs, si $k_{ré}$ est beaucoup plus grand que k_{nr} et k_{inj} , le rendement quantique d'injection peut être obtenu, non pas avec les durées de vie moyennes, mais avec la durée de vie de l'espèce relaxée correspondant à la deuxième phase de l'inhibition de la fluorescence. En considérant donc uniquement l'injection depuis l'état S₁/CT qui est lente devant la relaxation électronique dans les cellules complètes, un rendement quantique d'injection de 0,85 s'obtient alors en utilisant les valeurs de τ_3 , qui représentent l'inhibition de la fluorescence de l'état S₁/CT, au lieu de la durée de vie moyenne. La différence est faible (0,86 en utilisant $\langle\tau\rangle$) sauf pour le temps caractéristique de l'injection qui passe de 51 à 97 ps. Ce calcul n'est pas possible quand la dynamique de relaxation spectrale de l'état excité est concurrencée par l'injection de charges, c'est-à-dire, lors de l'étude des films à l'air libre.

5.4. Bilan des dynamiques des chromophores adsorbés

Cette section se propose de discuter de la dynamique des états excités au travers du modèle proposé en **Figure 5.17** et du processus de relaxation spectrale inhomogène décrit en **Figure 5.15**.

Pour **P1** sur film sec d'Al₂O₃, une relaxation électronique (S₁/FC → S₁/CT) intervient avec un temps caractéristique d'environ 10 ps. Cette observation est appuyée par la dynamique commune de la relaxation spectrale et de l'inhibition partielle de l'intensité de fluorescence dans ces premières 10 ps. Sur NiO, le comportement est radicalement différent : le processus d'injection intervient avec un temps caractéristique de 600 fs. En faisant l'hypothèse que le changement d'état électronique vers S₁/CT se déroule dans un temps similaire sur NiO et sur Al₂O₃, il apparaît que l'injection est beaucoup plus rapide que la relaxation électronique. En d'autres termes, **P1** injecte un trou dans le NiO depuis l'état S₁/FC. La relaxation spectrale de **P1** sur NiO est alors gouvernée par un mécanisme de relaxation spectrale inhomogène. Cette situation correspond au cas où $k_{inj,FC} \gg k_{ré}$.

Pour **RK1** sur film sec d'Al₂O₃, la superposition des dynamiques suggère encore une fois la relaxation vers l'état S₁/CT. Sur TiO₂, le temps caractéristique de l'injection (5 ps) et le temps caractéristique de la relaxation électronique (~8 ps, donnée par le temps caractéristique moyen de relaxation spectrale sur Al₂O₃) sont similaires. Nous sommes donc dans un cas où $k_{inj,FC} \approx k_{ré}$. L'injection d'un électron se fait depuis les états chauds puis par les états relaxés. Dans les premières picosecondes, les dynamiques d'inhibition de la fluorescence et de la relaxation spectrale de **RK1** sur TiO₂ sont apparemment corrélées, ce qui montre l'existence de la relaxation électronique. La dynamique d'inhibition est cependant un peu plus rapide, ce qui est due à la présence simultanée du processus d'injection. Une fois toute la population excitée dans l'état S₁/CT, une relaxation spectrale inhomogène intervient alors expliquant l'absence de valeur asymptotique pour l'évolution temporelle de la position de la bande de fluorescence de **RK1** sur TiO₂.

Dans le cas des cellules complètes, le temps caractéristique de la cinétique d'injection (44 ps) est plus grand que le temps de relaxation électronique vers l'état S₁/CT (~8 ps). **RK1** sur cellule complète représente donc le cas $k_{inj,FC} \ll k_{ré}$. Les dynamiques de relaxation spectrale et d'inhibition de la fluorescence se superposent donc parfaitement sur TiO₂ dans les premières 20 ps avant que l'injection ne devienne significative. Une fois l'état S₁/CT peuplé, un processus d'injection inhomogène intervient et la relaxation spectrale inhomogène suit : la position de la bande n'atteint jamais une valeur asymptotique. La dynamique de relaxation spectrale de **RK1** sur TiO₂ en cellule complète est alors plus lente que sur TiO₂ sec car l'injection est plus lente.

5.5. Influence spécifique de certains paramètres

Afin d'apprécier la complexité des mesures effectuées sur échantillons solides (films, cellules) par rapport à celles en solution, l'influence de certains paramètres et choix expérimentaux sera détaillée ici.

5.5.1. Influence d'un co-sensibilisateur sur les dynamiques ultrarapides

Dans cette section, les TRFS des films de TiO₂ co-sensibilisés par **RK1** et le **CDCA** sont comparés à ceux obtenus sans **CDCA**. L'évolution dans le temps des paramètres issus de l'ajustement de ces derniers sont donnés en **Figure 5.18** et **Figure 5.13.b**. De prime

abord, ils présentent peu de différences : l'inhibition de la fluorescence est très rapide quand la relaxation est lente et ne semble pas terminée à l'extinction de la fluorescence.

Si les dynamiques de relaxation spectrale et d'inhibition de la fluorescence sont très similaires (**Figure 5.19**), la position de la bande d'émission apparaît déplacée vers le rouge d'environ 200-300 cm^{-1} en présence de **CDCA**.

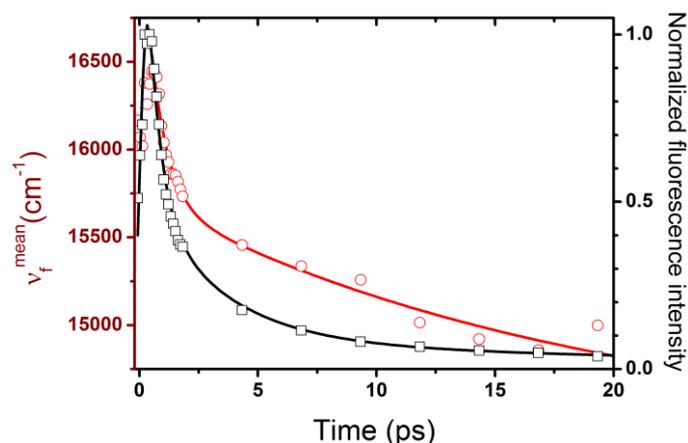


Figure 5.18. Évolution temporelle de l'intensité de fluorescence donnée par l'aire sous la courbe des TRFS ($A(t)$) (carré noir et ajustement en ligne pleine noire) et de la position moyenne de la bande ($\nu_f^{\text{moy}}(t)$) (cercle rouge et ajustement en ligne pleine rouge) pour **RK1** après excitation à 450 nm absorbé en l'absence de **CDCA** sur TiO_2 .

Ces résultats représentent un paradoxe. Tout d'abord, la présence de **CDCA** résulte en une stabilisation de l'état excité. Or, l'énergie de ce dernier est influencée par la polarité de l'environnement. Dès lors, nous concluons que la co-sensibilisation de TiO_2 par **CDCA** rend le système plus polaire, ce qui est contraire aux résultats obtenus par Flender *et al.* pour le colorant **D49**¹⁰⁵ sur Al_2O_3 mais cohérent vis-à-vis des spectres de fluorescence stationnaire (voir partie 5.1.2.2.).

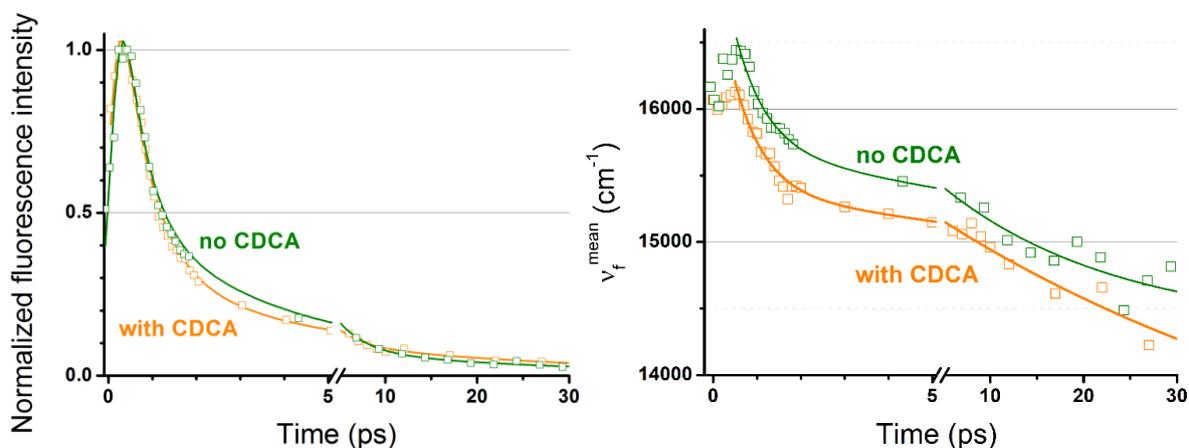


Figure 5.19. Position moyenne de la bande de fluorescence (en cm^{-1}) au cours du temps pour **RK1** co-adsorbé (orange) ou non (vert) avec le **CDCA** sur film de TiO_2 .

En l'absence de **CDCA**, l'inhibition de la fluorescence est légèrement plus rapide ($\langle\tau\rangle = 2,7$ ps contre 3,1 ps avec **CDCA**). L'effet du **CDCA** sur la dynamique d'inhibition de la fluorescence est faible, ce qui suggère la quasi absence d'une voie de relaxation excitonique pour les molécules de **RK1** adsorbées. Ceci est cohérent avec la structure moléculaire du colorant où des chaînes aliphatiques empêchent la formation d'agrégats lors de la sensibilisation. De plus, l'état excité est moins stabilisé en l'absence de **CDCA**, ce qui doit entraîner une augmentation de la cinétique d'injection et donc de la dynamique d'inhibition. Une autre hypothèse consiste en un déplacement de la bande de conduction du TiO_2 vers des niveaux plus hauts par sensibilisation du **CDCA**. Quelle que soit la cause, l'augmentation de la cinétique d'injection conduit à un meilleur rendement quantique d'injection. L'absence de **CDCA** ne permet cependant pas d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques pour la cellule.³¹ Ce co-adsorbant a donc des effets favorables en dehors du cadre du processus d'injection.²⁰⁵

Le paramètre β , qui caractérise l'homogénéité du système, est plus élevé en l'absence de **CDCA**, quand bien même ce co-adsorbant est supposé diminuer la présence d'agrégats à la surface et donc augmenter l'homogénéité.²⁰⁵ Un tel résultat avait déjà été obtenu sur TiO_2 pour le colorant **D1** par Dori *et al.* avec des concentrations de **CDCA** faibles dans le bain de sensibilisation.⁸³ Toutefois, ces résultats sont basés sur des déclins de fluorescence à une longueur d'onde donnée et non sur l'analyse des TRFS.

5.5.2. Influence de l'électrolyte

L'électrolyte utilisée contient le couple I_3^-/I^- dans l'ACN mais aussi des dérivés de la pyridine qui vont s'adsorber à la surface avec les effets décrits dans le chapitre 2. Dans nos expériences comme dans toutes celles reportées jusqu'ici,⁸⁸ les dynamiques de relaxation spectrale et d'inhibition de l'intensité de fluorescence sont plus lentes en présence de l'électrolyte. *A priori* l'air n'a pas d'effet sur les films : leur immersion dans une solution dégazée ne ralentit par les dynamiques de façon significative.⁸⁸ Si l'électrolyte peut modifier l'énergie de la bande de conduction du TiO_2 et donc ralentir la cinétique d'injection, un tel argument ne peut être invoqué pour justifier de l'augmentation de la durée de vie de **RK1** sur Al_2O_3 en présence de l'électrolyte. Ce phénomène a déjà été remarqué dans les études précédentes.^{119,206} Chang *et al.*²⁰⁶

[†]Temps moyen obtenu sur l'ajustement multi-exponentiel. L'effet est encore plus fort pour l'ajustement par une exponentielle étirée mais l'ajustement est moins correct aux temps courts.

attribuent cette augmentation à la diminution des transferts intermoléculaires par effet d'écran du TBP quand Ziótek *et al.* évoquent l'existence d'un processus d'injection vers des pièges électroniques dans le gap d'énergie sur Al₂O₃ dont le niveau serait modifié par l'ajout de TBP.

Nos résultats suggèrent plutôt une relaxation vers un état moins radiatif (S₁/CT) dont la dynamique serait plus lente en présence de l'électrolyte. Celui-ci étant un milieu complexe et très chargé, il est possible que des interactions avec le colorant excité freine un changement de structure à l'état excité. Le principal contre-argument aux autres thèses défendues dans la littérature est que l'amplitude associée à la composante longue de l'inhibition de l'intensité de fluorescence de **RK1** sur Al₂O₃ est sensiblement la même en présence ou non de l'électrolyte. Or, si un autre processus de l'inhibition était gêné par la présence de TBP, cette amplitude devrait augmenter.

5.5.3. Aspects et choix expérimentaux

5.5.3.1. Comparaison de la géométrie de transmission et de réflexion

La fluorescence de **RK1** co-adsorbé sur un film d'Al₂O₃ a été enregistrée dans nos dispositifs en transmission et réflexion afin de comparer les TRFS obtenus. Ceux-ci sont donnés, ainsi que le résultat des ajustements correspondant, en **Figure 5.20**.

Ces TRFS montrent de nombreuses différences. Tout d'abord, la fonction d'appareil est plus étendue temporellement dans le cas des expériences en réflexion, ce qui modifie fortement l'aspect dans les premières centaines de femtosecondes. Il existe aussi des différences importantes dans la dynamique de relaxation, notamment en ce qui concerne l'intensité qui décroît plus rapidement dans le cadre de l'expérience en réflexion. Par ailleurs, la relaxation spectrale après 20 ps mesurée est plus importante pour les expériences en réflexion d'environ 500 cm⁻¹.

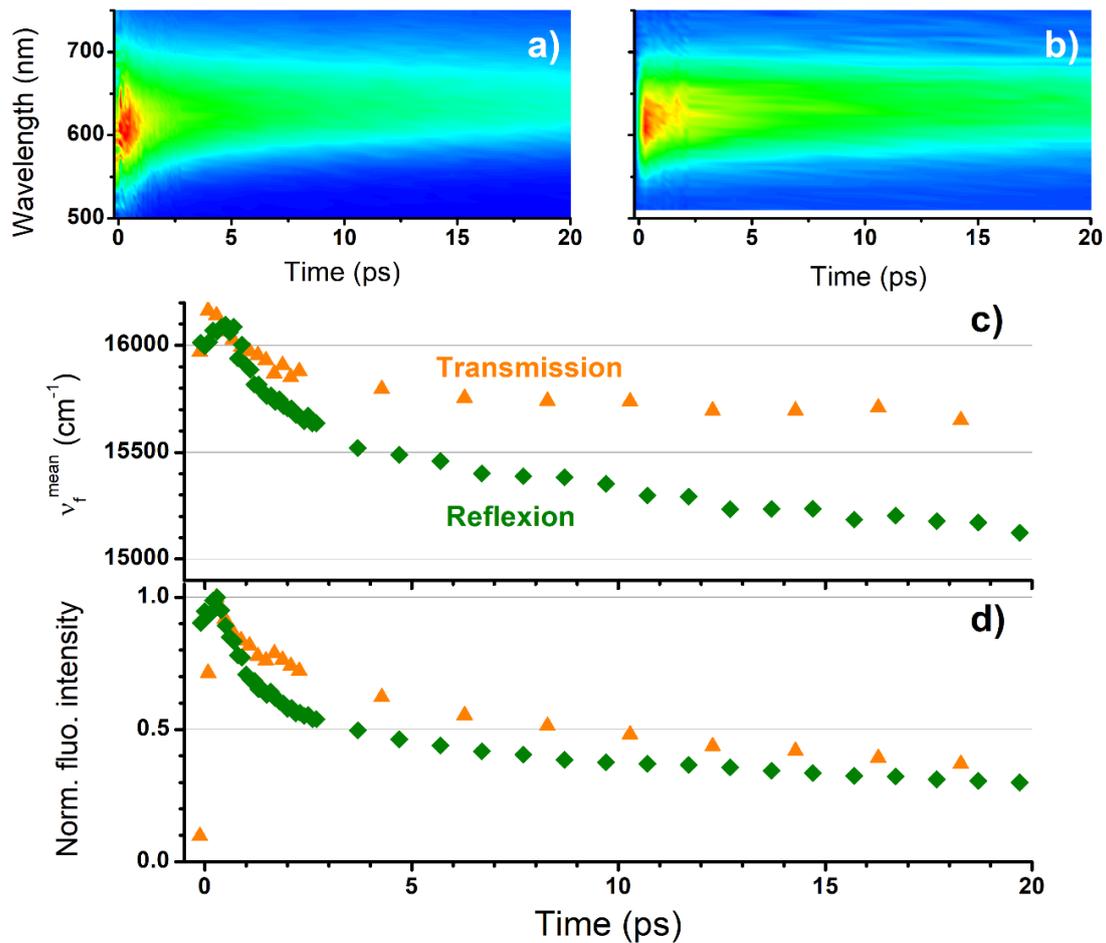


Figure 5.20. Graphique de contour des TRFS de **RK1** co-adsorbé avec le **CDCA** sur Al_2O_3 acquis dans un dispositif avec une géométrie en a) réflexion et b) transmission ainsi qu'évolution temporelle c) de la position moyenne de la bande et d) de son intensité normalisée. Les paramètres obtenus en transmission sont indiqués par des triangles oranges et les losanges verts correspondent aux résultats en réflexion. La longueur d'onde d'excitation est de 450 nm.

Les échantillons, dont l'aspect, la préparation et les spectres d'absorption sont identiques, ont été excités avec des puissances différentes. Si une puissance d'excitation de 13 mW a été utilisée dans l'expérience en réflexion, une puissance un peu plus faible de 10 mW a été utilisée en transmission. La **Figure 5.21** montre l'évolution de déclin de fluorescence mesurés en transmission de **RK1** co-adsorbé sur Al_2O_3 à la suite. Celle-ci montre une baisse de l'intensité mais aucune différence dans la dynamique de relaxation. En marquant une pause de plusieurs minutes, une partie de l'intensité de fluorescence est régénérée mais décroît de nouveau avec le temps d'acquisition. Ce comportement suggère une dépendance de la fluorescence à la température de l'échantillon mais aussi d'une thermo- ou photo-dégradation. En réflexion, la puissance est répartie sur une surface importante grâce au dispositif spécifique de mise en mouvement de l'échantillon

(chapitre 3). En transmission, l'échantillon est excité sur une trace circulaire de rayon constant (cellule tournante, annexe 1) et par conséquent sur une surface nettement moindre.

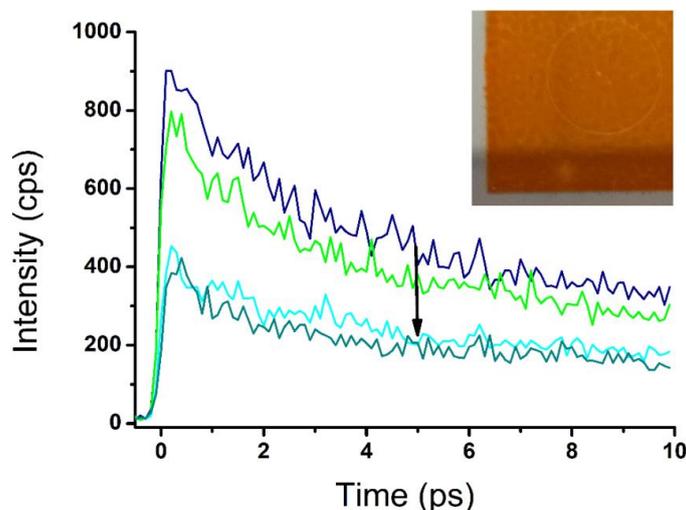


Figure 5.21. Évolution des déclin de fluorescence de **RK1** à 600 nm co-adsorbé sur Al_2O_3 mesurés en transmission après excitation à 450 nm à 10 mW. Après le 4^e déclin, les déclin ne changent plus significativement. Coin haut à droite, photographie d'un film de **RK1** co-adsorbé sur TiO_2 pour lequel l'effet de photo/thermo-dégradation est bien visible après excitation à 6 mW pendant 1h.

En plus de cet effet, des phénomènes de réabsorption ou de diffraction par le film, même fin de quelques micromètres, sont envisageables.

5.5.3.2. Influence de la puissance d'excitation

À une puissance d'excitation de plus de 10 mW (**Figure 5.21**) en transmission et à près de 50 mW en réflexion (**Figure 5.23**), l'échantillon est visiblement marqué par le tracé du faisceau d'excitation.

Afin de mesurer l'effet de l'influence sur les dynamiques, les déclin de fluorescence de **RK1** co-adsorbé sur Al_2O_3 ont été mesurés pour différentes puissances d'excitation (voir la **Figure 5.22**). Pour des puissances d'excitation de 1 à 20 mW, l'inhibition de la fluorescence reste la même quand elle s'accélère pour une puissance de 50 mW. Parallèlement, à partir de cette puissance, l'échantillon subit une dégradation visible sans changement de la dynamique (voir **Figure 5.23**).

La dégradation n'est pas progressive : une certaine puissance d'excitation seuil est nécessaire. Par ailleurs, les changements de dynamiques sont aussi soumis à cet effet de seuil. Enfin, le colorant **RK1** est photo-stable sous des conditions naturelles

d'éclairement.³¹ Nous émettons ainsi l'hypothèse d'un processus de dégradation de photo-dégradation faisant intervenir plusieurs états excités.

Tous les résultats présentés dans ce chapitre ont été réalisés dans des régimes acceptables (puissance entre 5 et 15 mW) par rapport aux effets observés dans cette partie.

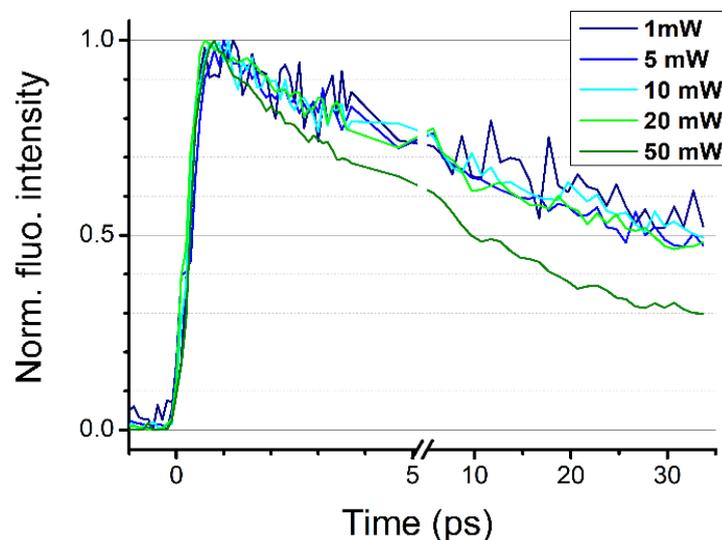


Figure 5.22. Déclins de fluorescence normalisés de **RK1** co-adsorbé sur Al_2O_3 à 650 nm pour différentes puissances d'excitation augmentant du bleu vers le vert.

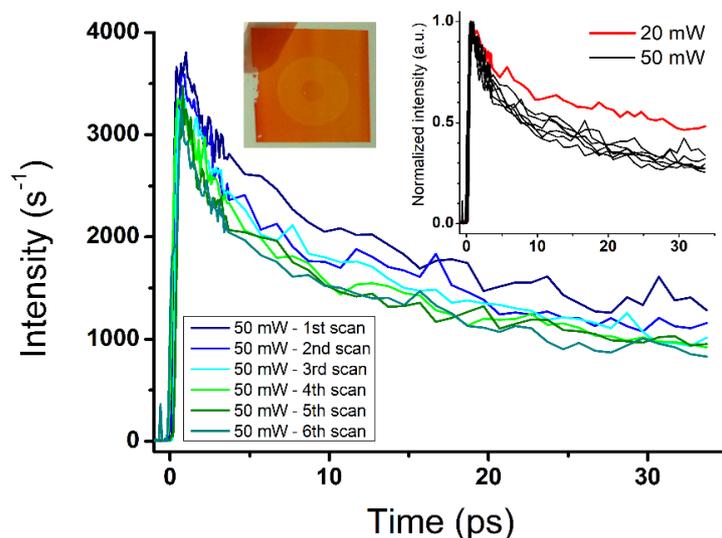


Figure 5.23. Déclins de fluorescence normalisés de **RK1** co-adsorbé sur Al_2O_3 à 650 nm pour une puissance d'excitation de 50 mW. Insert, déclins normalisés à 20 et 50 mW et photo de l'échantillon dégradé.

5.6. Conclusion

Pour ce chapitre, des films et cellules sensibilisés ont été étudiés par spectroscopie de fluorescence sub-picosecondes grâce au dispositif spécifique réalisé dans le cadre de cette thèse. Ses particularités ont permis l'acquisition de spectres de fluorescence résolue en temps (TRFS) d'échantillons solides et opaques à l'aide d'une géométrie "en réflexion".

L'utilisation des TRFS et leur analyse fine permet d'obtenir une compréhension plus cohérente du processus d'injection de charges. Pour les colorants adsorbés à la surface d'un oxyde métallique, de nombreuses dynamiques se superposent. La compétition entre l'injection de charges et la relaxation électronique du colorant se manifeste par des dynamiques de relaxation spectrale et d'intensité de fluorescence très différentes d'un système à l'autre.

Dans le cas de **P1** sur NiO, l'injection depuis l'état S_1/FC est très rapide et domine toute la dynamique qui est caractérisée une relaxation spectrale inhomogène. Ce mécanisme inhomogène correspond à une injection dépendante de l'énergie de l'état excité et a été mis en évidence par la relaxation spectrale des TRFS. À l'opposé, les cellules complètes sensibilisées par **RK1** sont caractérisées par une injection beaucoup plus lente. Celle-ci intervient après la relaxation électronique $S_1/FC \rightarrow S_1/CT$ déjà observée en solution. La relaxation spectrale est alors caractérisée par un mécanisme en deux phases. La première phase correspondant à la relaxation spectrale et à l'inhibition partielle de la fluorescence. La seconde correspond à une relaxation inhomogène correspondant à l'injection depuis l'état S_1/CT . Entre ces deux cas extrêmes, le cas des films secs sensibilisés par **RK1** représente une situation intermédiaire où les dynamiques d'injection et de relaxation électronique du colorant sont du même ordre. La dynamique de relaxation spectrale est alors plus complexe et ne se superpose pas au déclin de l'intensité de fluorescence.

Sur l'isolant Al_2O_3 , la relaxation spectrale est belle est bien due au changement d'état électronique. Cette observation nous permet d'expliquer la complexité des déclins de fluorescence sur l'isolant Al_2O_3 d'une façon originale vis-à-vis de la littérature par une évolution de l'émissivité de l'état excité.

Cette étude pourrait être poursuivie dans de nombreuses directions et quelques-unes seront adressées dans la conclusion générale de cette thèse.

Conclusion générale

Les cellules solaires à colorant sont une technologie de pointe qui découlent de dizaines d'années de recherche. Pourtant, l'utilisation de nouvelles molécules et de nouveaux matériaux continue de les perfectionner et la compréhension de leur fonctionnement ne cesse de s'affiner.

Les cellules à colorant sont des systèmes complexes dont les mécanismes se déroulent sur plusieurs échelles temporelles et dont l'étude nécessite un large panel d'approches expérimentales et théoriques. Les colorants push-pull, basés sur la conjugaison de groupements donneur et accepteur d'électrons, sont un exemple de cette complexité et l'étude de leur dynamique représente un défi. Or, tant que le lien entre structure et dynamique ne sera pas mieux compris, leur design restera empreint d'empirisme.

Nous avons donc réalisé l'étude de telles molécules en proposant une démarche basée sur la technique de fluorescence résolue en temps. Cette méthode expérimentale permet une simplification de l'analyse comparée à l'utilisation de l'absorption transitoire. Elle n'en est pas aisée pour autant. Aussi, nous avons procédé à un travail en deux temps en commençant par des mesures en solution avant de poursuivre par l'étude des films sensibilisés et des cellules complètes.

Ce travail est basé sur l'acquisition et l'ajustement des spectres de fluorescence résolue en temps. L'acquisition de spectres, et non de déclin, est nécessaire à la résolution des dynamiques de l'état excité. En outre, les études sur films mésoporeux et surtout sur cellules complètes ont seulement été permises par la construction d'un dispositif avec une géométrie "en réflexion".

En solution, de façon surprenante, les trois colorants étudiés montrent des comportements très similaires malgré leurs différences de structures. En particulier, dans les milieux les plus polaires, tous les colorants subissent une relaxation électronique à l'état excité ($S_1/FC \rightarrow S_1/CT$) qui est mise en évidence par une inhibition partielle de l'intensité de fluorescence. La dynamique de ce changement d'état va de pair avec la dynamique de solvation résultant en une relaxation spectrale complexe. Le solvant joue donc un double rôle, énergétique et dynamique, car la polarité du milieu influe sur la stabilisation des états à fort caractère transfert de charge (CT).

Les colorants adsorbés sur films montrent un processus d'inhibition de la fluorescence supplémentaire que nous attribuons à l'injection de porteurs de charge. Or, la dynamique de l'injection dépend de l'énergie de l'état excité et se déroule à la même échelle temporelle que la relaxation électronique des colorants. Les deux processus sont donc en compétition.

Dans la cellule complète de type n sensibilisé par **RK1**, les spectres de fluorescences résolus en temps obtenus mettent en évidence que la relaxation électronique de l'état excité intervient avant l'injection de l'électron dans le TiO₂. Il apparaît ainsi qu'une partie du déclin de la fluorescence, souvent attribuée à l'injection inhomogène, est de fait attribuable à un changement de la nature électronique et donc de l'émissivité de l'état excité. Ce paramètre pris en compte, un rendement d'injection de 85 % a été obtenu pour **RK1**.

Toutefois, nos études en fluorescence s'accompagnent de limitations. D'abord, elles nécessitent des produits extrêmement purs. Les rendements quantiques de fluorescence étant faibles (jusque 10⁻³), la présence d'une impureté à 1 % peut complètement modifier le signal obtenu par spectroscopie stationnaire. Par ailleurs, notre étude suggère une conversion interne efficace dans les solvants les plus polaires mais ne le démontre pas. La mesure conjointe de l'absorption transitoire aurait permis de s'assurer qu'aucun état non radiatif n'entre en jeu dans les dynamiques étudiées.

Ce travail de thèse aurait donc pu bénéficier de nombreuses améliorations. Le montage réalisé pendant cette thèse possède une résolution temporelle de 300 fs, ce qui est insuffisant pour résoudre les dynamiques d'injection les plus rapides. Un meilleur moyen de contrôler la planéité de la rotation de l'échantillon et un cristal non linéaire plus fin auraient certainement pu améliorer cette dernière.

Des calculs de TD-DFT ont été tentés pour **TPA-2T-Nip** mais l'état excité CT, identifié par les expériences, n'a pas été retrouvé. Des calculs plus approfondis sont nécessaires pour les trois colorants.

Pour compléter notre jeu de données, il serait particulièrement intéressant de vérifier que l'injection de trous dans le NiO par les colorants pour les types p comme **P1** ou **TPA-2T-Nip** est quantitative. Notre montage permettrait d'étudier la dépendance de la cinétique d'injection à l'application d'un potentiel aux bornes de la cellule complète. Sur

NiO, où de nombreux pièges se trouvent en surface, la modification du quasi-niveau de Fermi par application de ce potentiel pourrait avoir une influence sur la dynamique.

Il serait par ailleurs intéressant d'étudier la dynamique des cellules complètes sur une échelle temporelle plus longue. Nous n'avons en effet jamais pu constater l'extinction totale de la fluorescence.

Enfin, les additifs et co-adsorbants utilisés ont aussi un effet sur le quasi-niveau de Fermi et donc sur les dynamiques. Notre étude de l'influence du **CDCA** pourrait être complétée par l'étude de cellules complètes en faisant varier la concentration du co-adsorbant.

Annexes

Annexe 1 : Partie expérimentale

A1.1. Produits chimiques

A1.1.1. Études photo-physiques

Pour les études photo-physiques, des solvants de qualité spectroscopique des gammes "Merck Uvasol" ou "ACS spectrophotometric grade" ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Le colorant **P1** est fourni par la compagnie Dyenano^k et est utilisé sans purification supplémentaire. Le colorant **RK1** est fourni par la compagnie Solaronix et est utilisé sans purification supplémentaire. Le colorant **TPA-2T-Nip** est le précurseur dans la synthèse du colorant **TPA-2T-NI** dont la synthèse a été décrite dans la littérature^{79,155} et dans la thèse de Romain Brisse, issu du même laboratoire.¹⁵⁷ La pureté de ces trois colorants est discutée en annexe 3.

A1.1.2. Films d'oxydes sensibilisés

Le chapitre 5 décrit déjà une partie de la provenance des différents composants des films.

Le chlorure de nickel hexahydraté (pureté, $p \geq 98$ %), l' α -terpinéol ($p \geq 98,5$ %), le F-127, l'éthyl cellulose EC45 à 5 % dans le mélange toluène/éthanol (80:20), l'acide chénodésoxycholique (**CDCA**, $p \geq 97$ %) et les nanoparticules d'alumine (<50 nm, 20 % en masse dispersées dans l'isopropanol) proviennent de Sigma-Aldrich et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Le MeOH, le DCM et le THF utilisés pour les bains de sensibilisation sont de qualité spectroscopique. L'éthanol utilisé pour le rinçage des films est de qualité technique.

^k https://dyenamo.se/dyenamo_dyes.php#dnfpseries

A1.2. Spectroscopie stationnaire

A1.2.1. Spectroscopie stationnaire d'absorption

Les spectres d'absorption ont été enregistrés avec un spectromètre Perkin Lambda 900 ou 850 en utilisant des cuves en quartz de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Les spectres d'absorption ont été corrigés par la soustraction du spectre d'absorption. Afin de mesurer les coefficients d'extinction molaire, plusieurs solutions dans une gamme de densité optique entre 0,1 et 1 correspondant à des concentrations inférieures à $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ont été réalisées à partir de pesées effectuées avec une précision de 0,01 mg. Pour l'absorption des films et des cellules, du scotch double face a été utilisé afin de maintenir l'échantillon dans le spectromètre.

L'acquisition des spectres a été réalisée sur l'échelle des longueurs d'onde. Quand souhaité, les spectres ont été transformés sur l'échelle des nombres d'onde ($[cm^{-1}] = 10^7 / [nm]$)¹⁹⁷

A1.2.3. Spectroscopie de fluorescence stationnaire

Les spectres de fluorescences ont été enregistrés avec un spectrofluorimètre Jobin-Yvon FluoroLog-3 muni de deux voies de détection, chacune constituée d'un double monochromateur et d'un photomultiplicateur à la sortie de ces derniers. Les réseaux de deux monochromateurs sont optimisés respectivement pour 330 et 500 nm. Un arc au xénon de 450 W est utilisé comme source lumineuse. Une fente d'entrée de 1 nm pour l'excitation et des fentes de 5 nm pour l'émission ont été utilisées. Un filtre optique passe-haut (Schott GG495, 3 mm) adapté à la longueur d'onde d'excitation a été utilisé sur l'entrée du monochromateur pour la voie visible.

Les spectres de fluorescence ont été acquis point par point avec un pas de 0,5 ou 1 nm et avec un temps d'acquisition de 1 s sur les deux voies puis rassemblés en post-traitement. Le signal des solvants a été enregistré dans les mêmes conditions et soustrait aux spectres mesurés. Enfin, les spectres ont été corrigés par la sensibilité spectrale de l'appareil fourni par le constructeur.

L'absorption des solutions était systématiquement inférieure à 0,01 dans des cellules de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Etant donné les coefficients d'extinction molaire des colorants étudiés aux longueurs d'onde d'excitation, cela correspond à des concentrations inférieures à

$4 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ obtenues par dissolutions successives de solutions mères, typiquement celles utilisées pour la spectroscopie d'absorption.

Pour la spectroscopie d'excitation de fluorescence, afin d'observer d'éventuelles impuretés fluorescentes à basse longueur d'onde, des absorptions de l'ordre de 0,1 ont été utilisées.

Les échantillons solides ont été placés de façon à former un angle de 45° avec le faisceau d'incidence et la voie de détection optimisée pour le visible. Une attention toute particulière a été portée au positionnement de l'échantillon de façon à placer la zone excitée au centre du porte-échantillon.

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés sur l'échelle nanométrique. Afin de les obtenir sur une échelle énergétique, ils ont été multipliés par un facteur λ^2 .¹⁹⁷

A1.2.4. Déplacement de Stokes

Les déplacements de Stokes, issus de la spectroscopie stationnaire, ont été calculés comme la différence des valeurs maximales des spectres d'absorption et de fluorescence stationnaire. En particulier, les spectres stationnaires de l'absorption et de l'émission n'ont pas été corrigés par leur coefficient d'Einstein respectif et ne devraient pas, en toute rigueur, être comparés.¹⁹⁷

Les déplacements de Stokes calculés ne sont donc pas quantitatifs mais peuvent être comparés entre eux.

A1.3. Spectroscopie de fluorescence résolue en temps

Les mesures de fluorescence résolue en temps utilisent la même source laser composée d'un oscillateur titane:saphir (Coherent MIRA 900) en blocage de mode, pompé par un laser continu (Coherent Verdi V10, 10W). L'oscillateur titane:saphir délivre des impulsions d'environ 120 fs de largeur temporelle à un taux de répétition de 76 MHz. Cette source est accordable entre 740 et 950 nm avec une puissance moyenne de 2 W à 800 nm pour 1,5 W à 900 nm.

Un dispositif de doublage de fréquence consistant en un cristal de BBO de type I permet l'obtention d'impulsions femtosecondes accordables entre 370 et 475 nm utilisées pour l'excitation. Les puissances moyennes d'excitation ont été mesurées avec une photodiode au silicium (Thorlabs, S120VC) calibrée pour toutes les longueurs d'onde *via* une console associée (Thorlabs, PM100A).

A1.3.1. TCSPC

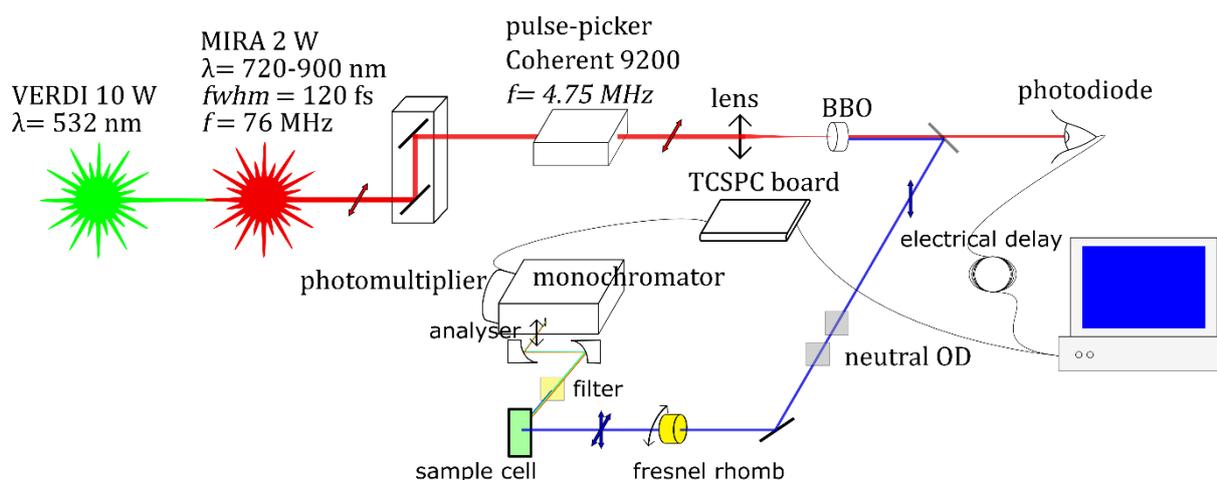


Figure A.1. Schéma du dispositif de TCSPC.

La technique de comptage de photon unique (en anglais time-correlated single photon counting, TCSPC) repose sur la mesure du temps entre l'impulsion d'excitation et le premier photon de fluorescence capté par le détecteur. La répétition de cette mesure à de nombreuses reprises permet de reconstruire statistiquement un déclin de fluorescence. Cette méthode est très sensible et permet d'observer des fluorescences de faibles intensités.

Afin d'éviter la ré-excitation de molécules excitées, le taux de répétition de la source a été abaissé à 4,75 MHz en utilisant un sélecteur d'impulsions (Coherent 9200) avant d'être doublé en fréquence dans un cristal de BBO. Le faisceau est ensuite transporté à travers des filtres neutres afin de contrôler sa puissance et un rhomboèdre de Fresnel pour contrôler sa polarisation.

La mesure repose sur une carte Becker & Hickl GmbH SPC630.²⁰⁷ Cette carte fonctionne en "mode inverse", c'est-à-dire, que le déclenchement ("start") de la mesure se fait par la détection d'un photon issu de la luminescence de l'échantillon quand l'arrêt ("stop") de la mesure se fait par détection à l'aide d'une photodiode de l'impulsion d'excitation. Le faisceau d'excitation, d'une puissance inférieure à 50 μ W, vient exciter l'échantillon contenu dans une cuve en quartz 1 cm \times 1 cm \times 3 cm thermostatée à 20°C. La fluorescence, de solutions de densité optique inférieure à 0,05, est recueillie à angle droit par deux miroirs paraboliques de 2 pouces et est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur (Jobin-Yvon H25) permettant une sélection en longueur d'onde. Un filtre passe-haut est placé avant le monochromateur pour bloquer les réflexions du signal

d'excitation. Un polariseur est également monté devant le monochromateur de façon à polariser la détection.

La détection de la fluorescence est assurée par une galette de microcanaux (Hamamatsu R1564U). La fonction d'appareil de la mesure est mesurée par enregistrement d'une raie Raman de l'eau. La largeur à mi-hauteur de cette fonction d'appareil est d'environ 60 ps. Ceci permet une résolution temporelle, après déconvolution, d'environ 30 ps.

A1.3.2. FU, dispositif en transmission

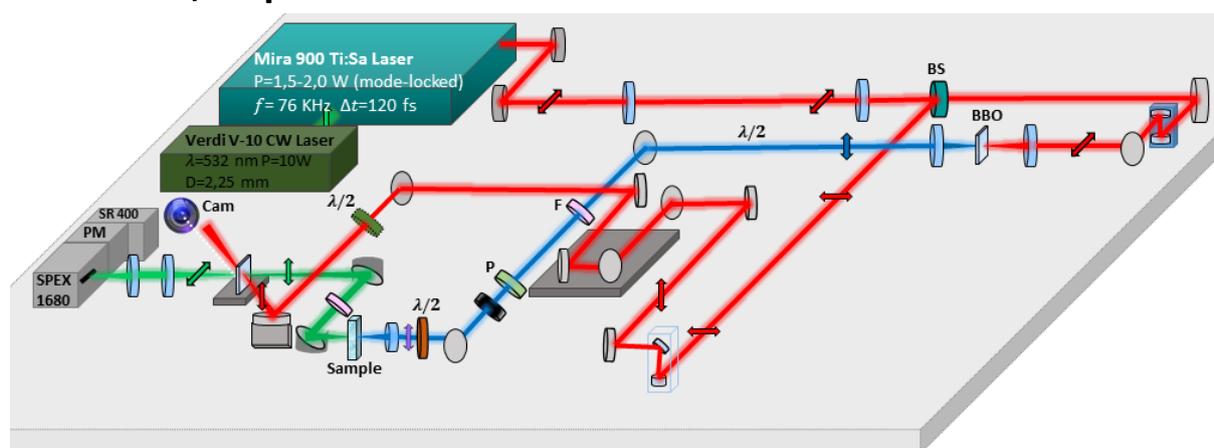


Figure A.2. Schéma du dispositif de FU utilisé pour l'étude en solution. Figure reproduite avec la courtoisie de Carolina Villamil Franco du LIDYL. Ce dispositif peut être utilisé pour l'excitation UV (chemin violet) ou l'excitation dans le visible (chemin bleu).

Deux dispositifs différents ont été utilisés pour mesurer la fluorescence par FU. Le dispositif "en réflexion" est décrit au chapitre 3.

Pour les mesures de FU en transmission, le faisceau laser est séparé par une lame séparatrice (BS) en deux parties. La première est réservée afin de servir de sonde. Depuis la lame séparatrice, la sonde est transportée à travers une ligne à retard micrométrique, puis une lame demi-onde afin de corriger d'éventuels défauts de polarisation et est focalisée par une lentille ($f = 10,0$ cm) sur un cristal de BBO de type I (Castech, 1 mm) pour générer la somme.

Dans nos expériences, la seconde partie est focalisée sur un cristal de BBO de type I (Castech, 0,5 mm) afin de générer la seconde harmonique qui servira de faisceau d'excitation. La pompe est alors transportée au travers une lame demi-onde (Thorlabs) placée dans une monture dont la rotation est pilotée de façon à contrôler la polarisation de l'excitation. La pompe est ensuite focalisée par une lentille ($f = 3,0$ cm) sur

l'échantillon contenu dans une cellule rotative constituée de deux lames de quartz optique espacées de 1 mm.

La fluorescence est recueillie dans une géométrie "en transmission" par un miroir parabolique de 2 pouces en alumine protégé (Janos). La fluorescence est ensuite transportée à travers un filtre (Schott WG 475, 1 mm) de façon à bloquer l'excitation résiduel. Enfin, elle est focalisée et superposée à la sonde dans le cristal somme par un second miroir parabolique. Le recouvrement est d'abord réalisé grossièrement à l'aide d'une caméra puis optimisé lors de l'optimisation du signal somme.

Le cristal somme est monté dans sur une monture rotative pilotable permettant le contrôle de l'angle d'accord de phase.

La somme est collectée et focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur à double réseau (SPEX 1680, $f = 25$ cm) par deux lentilles ($f = 15$ cm). Des fentes d'entrée et de sortie de 1 et 2 mm respectivement ont été utilisées pour nos mesures ce qui garantit au monochromateur une résolution spectrale de 5 nm.

Un photomultiplicateur (Hamamatsu R1527P) est utilisé pour la détection. Ce dernier est relié à un compteur de photons (Stanford 400).

Dans notre cas, la mesure du signal Raman du MeOH²⁰⁸ avec ce dispositif a permis d'estimer la fonction d'appareil de l'expérience à une gaussienne de largeur à mi-hauteur de 220 fs. Ceci permet une résolution temporelle, après déconvolution, d'environ 100 fs.

Pour les expériences de FU en solution, des solutions de densité optique 0,5 dans 1 mm à la longueur d'onde d'excitation ont été utilisées. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante mais contrôlée à 20°C. Des puissances de pompe de 5 à 20 mW ont été utilisées. La photo-dégradation des échantillons a été vérifiée, après expérience par spectroscopie d'absorption et de fluorescence stationnaire.

L'ensemble des instruments (ligne à retard, angle d'accord de phase, polarisation de l'excitation, monochromateur et compteur de photons) est piloté de façon synchrone par le même ordinateur à l'aide d'un programme basé sur VisualBasic.

Comme la détection est polarisée (voir chapitre 3), le contrôle de la polarisation de la pompe permet des mesures d'anisotropie de fluorescence en mesurant intensités parallèle et perpendiculaire.

Ce dispositif permet des mesures non seulement de cinétique à une seule longueur d'onde, mais aussi de spectres résolus en temps. Durant l'acquisition d'une cinétique de fluorescence, l'angle d'accord de phase est bloqué et la ligne à retard est déplacée selon le

pas choisi. L'acquisition des spectres se fait, pour chaque position de la ligne à retard, par un balayage en longueur d'onde du monochromateur et de l'angle d'accorde phase tout en corrigeant pour l'effet de dispersion de la vitesse de groupe.

La correction de la dispersion spectrale s'effectue de la même façon qu'explicitée au chapitre 3. Les milieux dispersifs considérés sont : 0,5 mm de solvant (la moitié de la cellule), une lame de quartz de 1 mm d'épaisseur, un filtre Schott WG475 de 1 mm et 0,5 mm de cristal de BBO (la moitié du cristal).

Annexe 2. Traitement des données

A2.1. Ajustement des spectres

A2.1.1 Fonction log-normale simplifiée

Avant toute analyse, les spectres d'absorption et de fluorescence corrigés (voir Annexe 1 pour le détail de la correction), enregistrés sur l'échelle des longueurs d'onde ont été convertis sur l'échelle des nombres d'onde. Les spectres sont ensuite ajustés par une fonction log-normale²⁰⁹ ou plus précisément une fonction log-normale simplifiée²⁰⁸ (ou une somme de telles fonctions) décrite par l'équation (A.1) :

$$I(\nu) = I_0 e^{-\beta^2 \left[\ln\left(\frac{\nu-a}{b}\right) \right]^2} \quad (\text{A.1})$$

Les valeurs des nombres d'onde correspondant à l'émission maximale (ν_f) et moyenne (ν_f^{moy}) et la largeur à mi-hauteur ($fwhm$) ont été obtenues par les équations (A.2), (A.3) et (A.4).

$$\nu_f = a + b \quad (\text{A.2})$$

$$\nu_f^{moy} = a + b \exp\left(\frac{3}{4\beta^2}\right) \quad (\text{A.3})$$

$$fwhm = 2b \sinh\left(\frac{\sqrt{\ln 2}}{\beta}\right) \quad (\text{A.4})$$

Les spectres d'absorption ont été ajustés directement par l'équation (A.1). L'ajustement des spectres de fluorescence a été réalisé avec la fonction (A.1) en remplaçant, ν par $(-\nu)$ afin de prendre en compte leur asymétrie caractérisée par une aile rouge plus développée. Le déplacement de Stokes ($\Delta\nu$) est calculé comme la différence entre les émissions maximales de l'absorption et de la fluorescence.

A2.1.2 Traitement des TRFS

Les spectres de fluorescence résolue en temps (TRFS) ont été ajustés par la même fonction sur l'échelle des nombres d'onde. Une routine écrite dans le langage de Origin 8.1 SR1 a été utilisée pour ajuster tous les spectres de fluorescence résolue en temps successivement. Afin de faire plus rapidement converger l'ajustement, les paramètres ajustés d'un spectre sont utilisés comme paramètres initiaux pour l'ajustement du suivant. Un exemple d'ajustement est donné en **Figure A.3** pour les TRFS de **TPA-2T-Nip** dans le DMF. Cet exemple a été choisi car il correspond à une des intensités de fluorescence les plus faibles mesurées.

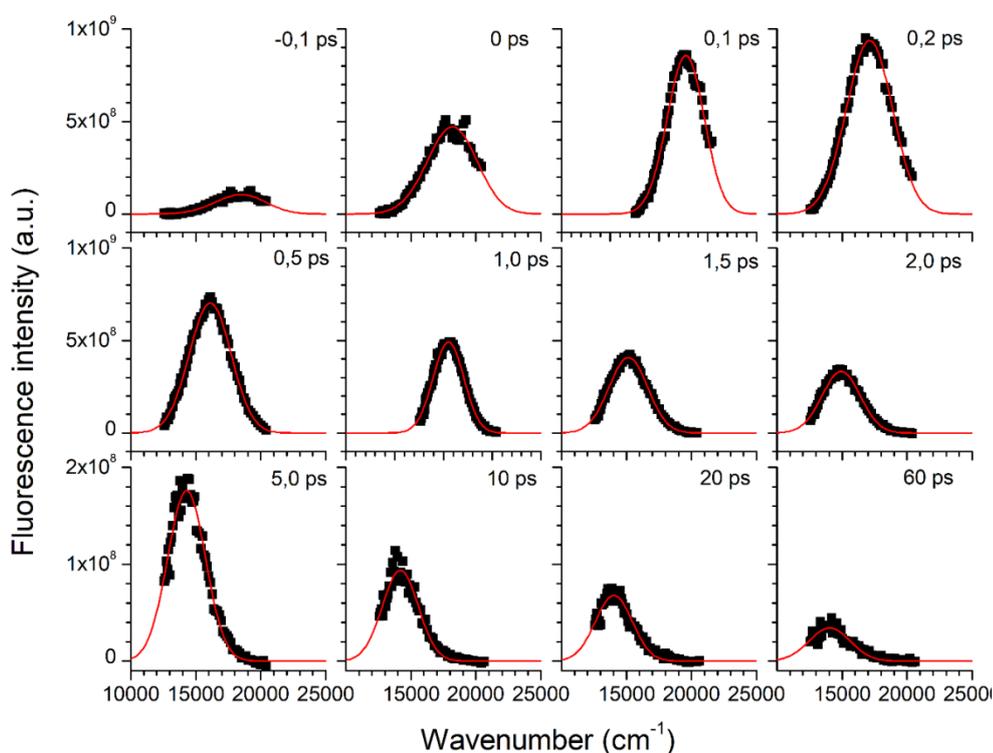


Figure A.3. Exemples d'ajustements réalisés pour **TPA-2T-Nip** dans le DMF après excitation à 450 nm. Les carrés noirs représentent les points expérimentaux et la ligne rouge l'ajustement. Le lecteur est avisé du changement d'échelle entre la seconde et la troisième ligne.

A2.2. Rendements quantiques de fluorescence

Les rendements quantiques de fluorescence (ϕ_f) ont été obtenus en comparant l'intensité de fluorescence (sur l'échelle des nombres d'onde) à celle d'une référence par l'équation (A.5) :

$$\phi_f = \phi_{ref} \frac{I_f}{I_{ref}} \frac{1 - 10^{-A_{ref}}}{1 - 10^{-A}} \frac{n^2}{n_{ref}^2} \quad (\text{A.5})$$

où ϕ_{ref} correspond au rendement quantique de fluorescence de la référence, I_f et I_{ref} aux valeurs des intégrations des spectres de fluorescence de l'échantillon et de la référence, A et A_{ref} aux valeurs des absorptions de l'échantillon et de la référence (pour une demi-cellule) et n et n_{ref} aux valeurs des indices de réfraction des solvants de l'échantillon et de la référence à 20 °C.

La **C153** dans l'EtOH dégazé ($\phi_{ref} = 0,38$) et dans le cyclohexane ($\phi_{ref} = 0,90$) et la Rhodamine 6G (**Rh6G**) dans l'EtOH ($\phi_{ref} = 0,94$) ont été utilisées comme références selon la longueur d'onde d'excitation utilisée.²¹⁰

Pour les molécules "push-pull" dans les solvants les plus polaires, une partie non négligeable de la fluorescence (jusque 30 %) se situe au-delà de 850 nm, limite de détection du spectromètre utilisé. La valeur de l'intégrale de la courbe ajustée a alors été utilisée en lieu et place de I_f et prise en compte dans l'erreur indiquée.

A2.3. Déclins de fluorescence

A2.3.1 Acquisition des déclins de fluorescence

Les expériences de fluorescence résolue en temps ont été menées en veillant à la polarisation de l'excitation et de la fluorescence détectée. La polarisation de l'excitation dans l'expérience de TCSPC est contrôlée par un rhomboèdre de Fresnel montée sur un moteur rotatif piloté par ordinateur et par une lame demi-onde pour l'expérience de FU. La détection est polarisée par l'ajout d'un analyseur devant le monochromateur pour l'expérience de TCSPC et par l'utilisation d'un cristal de type I pour l'expérience de FU. Dans les deux cas, la composante détectée correspond à une polarisation verticale.

Les mesures de l'intensité de fluorescence résolue en temps ont été réalisées dans plusieurs conditions de polarisation : dans le cas d'une excitation et détection parallèle ($I_{par}(t)$), perpendiculaire ($I_{perp}(t)$) et à l'angle magique ($I_{am}(t)$) où il n'y a pas d'influence de la polarisation.

Dans le cas où les fluorescences parallèle et perpendiculaire ont été mesurées, la fluorescence totale ($I_{tot}(t)$) est calculée par l'équation (A.6) et l'anisotropie de fluorescence par l'équation (A.7).

$$I_{tot}(t) = I_{par}(t) + 2G I_{perp}(t) \quad (\text{A.6})$$

$$r(t) = \frac{I_{par}(t) - G I_{perp}(t)}{I_{par}(t) + 2G I_{perp}(t)} \quad (\text{A.7})$$

Le facteur G est un facteur de correction des différences de transmission entre l'excitation parallèle (verticale) et perpendiculaire (horizontale) et a été mesuré à une valeur de 1 pour les deux montages.

A2.3.2. Ajustement des déclin de fluorescence

A2.3.2.1 Par une fonction multi-exponentielle

Les déclin de fluorescence ($I_{par}(t)$ et $I_{perp}(t)$ ou $I_{am}(t)$) ont été ajustés en utilisant un logiciel maison écrit en Fortran utilisant une méthode itérative d'ajustement par une fonction multi-exponentielle convoluée par la fonction d'appareil (irf) comme décrit par les équations (A.8) à (A.12).

$$I_{fit}(t) = I_0 \sum_{i=1}^n a_i e^{-t/\tau_i} \quad (A.8)$$

$$r_{fit}(t) = r_0 e^{-t/\tau_R} \quad (A.9)$$

$$I_{par}(t) = irf \otimes \frac{I_{fit}(1 + 2 r_{fit})}{3} \quad (A.10)$$

$$I_{perp}(t) = irf \otimes \frac{I_{fit}(1 - r_{fit})}{3} \quad (A.11)$$

$$I_{am}(t) = irf \otimes I_{fit} \quad (A.12)$$

Où la fonction $I_{fit}(t)$ correspond à l'ajustement de la fluorescence totale et $r_{fit}(t)$ à celle de l'anisotropie de fluorescence. Dans l'équation (A.8), les temps caractéristiques (τ_i) du déclin de la fluorescence sont associés à une amplitude a_i variant entre 0 et 1. L'anisotropie de fluorescence est décrite par l'anisotropie initiale (à $t = 0$) r_0 et par le temps caractéristique de sa relaxation ou temps caractéristique de diffusion rotationnelle τ_R .

A2.3.2.2. Fonction exponentielle étirée

Une fois ce premier ajustement réalisé, les déclin ont pu être ajustés par une fonction exponentielle étirée. Comme il n'existe pas de forme exacte à la convolution de la fonction exponentielle étirée par la fonction gaussienne,²¹¹ l'ajustement par un déclin multi-exponentiel déconvolué est ajusté dans un second temps par la fonction exponentielle étirée :

$$I_{fit}(t) = I_0 \exp(-t/\tau)^\beta \quad (A.13)$$

où τ est le temps caractéristique et β le paramètre d'étirement compris entre 0 et 1.

Cette fonction permet de prendre en compte la distribution en énergie dans un échantillon non homogène comme un film mésoporeux sensibilisé. McNeil *et al.*¹³⁷ ont montré que la distribution associée aux dynamiques d'injection dans le TiO₂ mésoporeux correspondait à la distribution des pièges inter-gap dans le milieu ce qui justifie de l'utilisation d'une telle fonction. Le paramètre β , compris entre 0 et 1, caractérise la largeur de cette distribution. Une valeur faible de ce dernier indique une large inhomogénéité alors qu'une valeur se rapprochant de 1 correspond à un déclin mono-exponentiel. La durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ correspondant à ce déclin est donné par l'équation (A.14).

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (\text{A.14})$$

où $\Gamma(x)$ correspond à la fonction gamma défini pour tout réel x strictement positif :

$$\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt.$$

A2.4. Évolution temporelle de l'intensité totale de fluorescence et de la position moyenne de la bande

Après ajustement des TRFS, l'intensité totale (aire sous la courbe) et la position moyenne de la bande ont été extraites comme décrit en partie A2.1. L'ajustement des évolutions temporelles a été effectuée différemment pour les TRFS acquis pour des échantillons en solution et adsorbés sur films.

A2.4.1. En solution

La position moyenne de la bande a été ajustée par un déclin bi-exponentiel avec valeur asymptotique sur l'ensemble du domaine temporel enregistré en utilisant l'ajustement proposé par le logiciel Origin 8.1 SR1. Selon les cas, le premier ou les deux premiers points ont pu ne pas être inclus dans l'ajustement car l'intensité de fluorescence était jugée trop faible pour donner une valeur précise de la position moyenne de la bande.

L'intensité totale n'a pas été déconvoluée par la fonction d'appareil et a été ajustée depuis le maximum jusqu'à la limite du domaine temporel d'acquisition en utilisant le même logiciel d'ajustement.

A2.4.2. Sur films

La position moyenne de la bande a été ajustée par un déclin bi-exponentiel avec valeur asymptotique depuis le maximum (typiquement autour de 500 fs) jusqu'à la limite du

domaine temporel d'acquisition en utilisant l'ajustement proposé par le logiciel Origin 8.1 SR1. Ainsi, le déplacement spectral initial vers le bleu n'a pas été ajusté.

Les déclin d'intensité totale ont été ajustés en utilisant un logiciel maison écrit en Fortran utilisant une méthode itérative d'ajustement par une fonction multi-exponentielle convoluée comme les déclin de fluorescence (A2.3.2.1).

La fonction multi-exponentielle correspondant à la l'intensité de fluorescence déconvolué a ensuite été ajustée par une exponentielle étirée en utilisant l'ajustement proposé par le logiciel Origin 8.1 SR1 (A2.3.2.2.)

Annexe 3. Pureté des colorants

Etant donné les faibles rendements quantiques de fluorescence et les grands déplacements spectraux dans les solvants les plus polaires, il convient de vérifier que l'émission observée n'est pas due à la présence d'impuretés et/ou d'agrégats.

A3.1. TPA-2T-NIp

TPA-2T-NIp n'est pas un produit commercial et a été synthétisé au laboratoire NIMBE (LICSEN) au cours de la thèse de Romain Brisse.¹⁵⁷ Les détails de la synthèse, les procédés de purification et la caractérisation du **TPA-2T-NIp** ont déjà été publiés.^{79,155,156} La pureté du composé a été caractérisée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN, ¹H et ¹³C) et spectrométrie de masse haute résolution (en anglais, high resolution mass spectrometry HRMS). En spectrométrie, un pic correspondant au produit ionisé est attendu avec un rapport m/z de 965,36.

Pour les expériences réalisées au cours de cette thèse, deux lots différents de **TPA-2T-NIp** ont été utilisés.

Pour les mesures de spectroscopie stationnaires et les déclinés de fluorescence par TCSPC, des purifications supplémentaires ont été effectuées car **TPA-2T-NIp** a un faible rendement quantique de fluorescence et ces mesures sont très sensibles. Ce lot (n°1) a été purifié à l'aide d'une colonne CLHP (chromatographie en phase liquide haute performance) préparative en phase normale de SiO₂ où le DCM est utilisé comme éluant. La pureté a été attestée par CLHP analytique en utilisant la même phase normale SiO₂ avec DCM comme phase liquide couplée à un détecteur à photodiode (200 nm à 700 nm). Les résultats de cette CLHP sont montrés en **Figure A.4**.

Les mesures FU sont moins sensibles et nécessitent des quantités de produits plus importantes. Par conséquent, un lot moins purifié a été utilisé (n°2). Le reste de cette partie de l'annexe donne une caractérisation du lot n°2 pour justifier notre démarche.

Le spectre de masse FTMS p-ESI (en anglais, Fourier transform mass spectrometry positive electrospray ionization) complet du lot n°2 est illustré à la **Figure A.5**. Pour la préparation de l'échantillon, 1 mg du composé a été dissous dans 1 mL de chloroforme, puis 10 µL de ce mélange ont été ajoutés à 1 mL de MeOH de qualité analytique. Trois pics ont été identifiés à 965,36, 522,15 et 288,59.

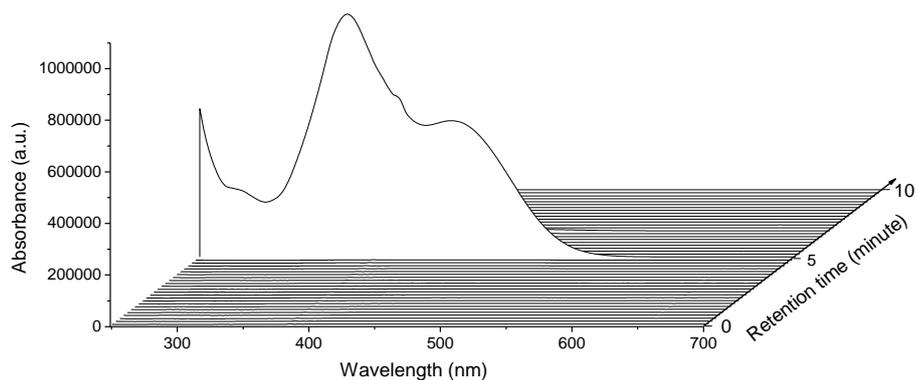


Figure A.4. Spectres d'absorption en fonction du temps de rétention de la sortie HPLC après dépôt de l'échantillon purifié de **TPA-2T-Nip** (lot n°1).

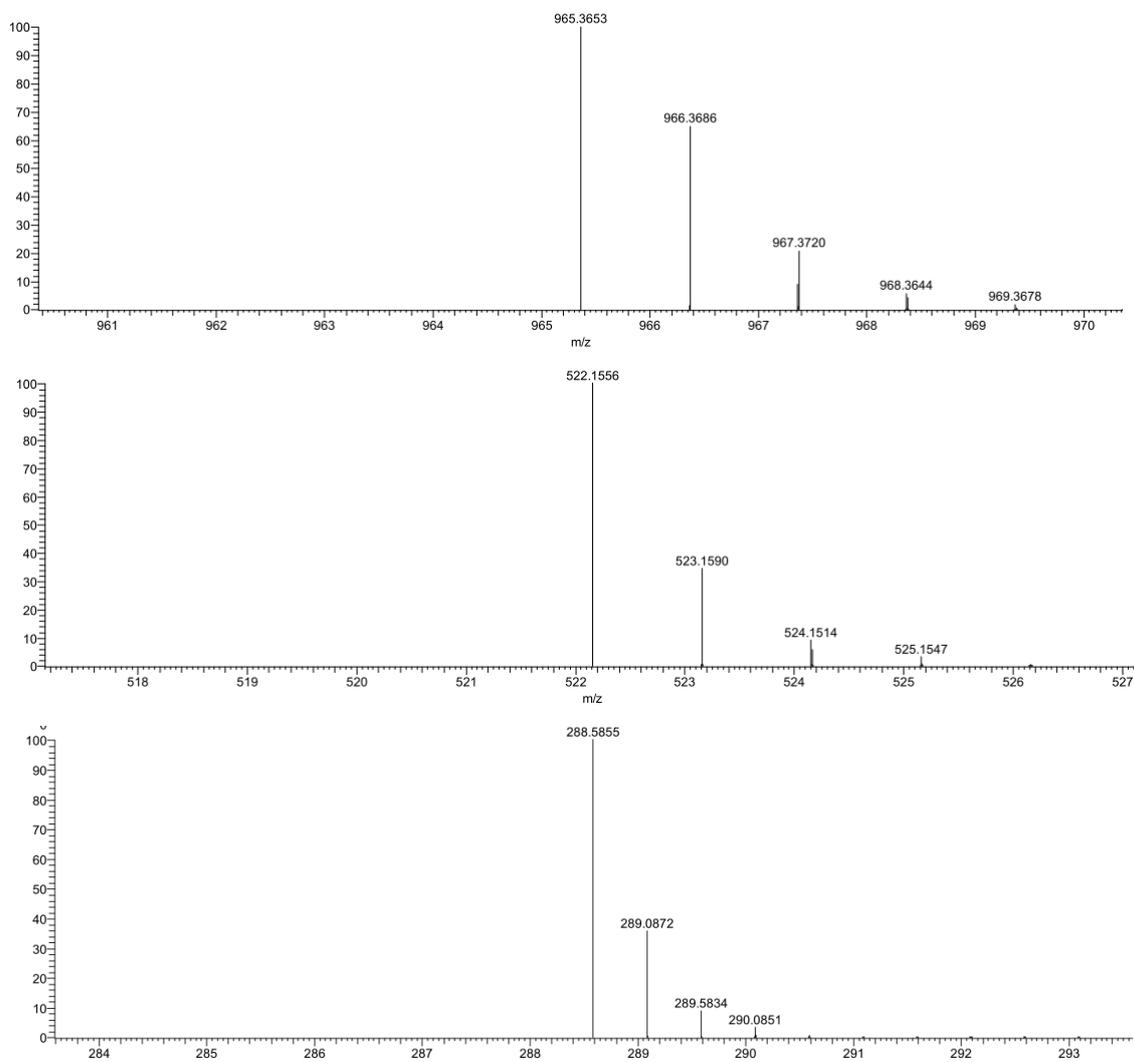
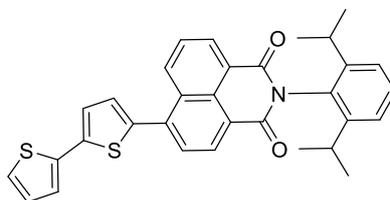


Figure A.5. Spectre de masse de **TPA-2T-Nip** (lot n°2) et zoom sur les trois régions d'intérêts. L'ordonnée indique les abondances relatives.

Le pic à 965,36 est attribué à **TPA-2T-NIp**. Les deux autres pics peuvent être attribués au **2T-NI** (voir **Figure A.6**) et à un produit d'addition avec du méthanol doublement chargé $[2T-NI, MeOH_2, H]^{2+}$. Le produit **2T-NI** est un intermédiaire de la synthèse.



6-([2,2'-bithiophen]-5-yl)-2-(2,6-diisopropylphenyl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione
 m/z: 521.15 (100.0%), 522.15 (34.6%), 523.14 (9.0%), 524.15 (3.1%), 523.16 (3.1%), 523.16 (2.7%), 522.15 (1.6%)

Figure A.6. Nom complet, structure et m/z théorique de **2T-NI**.

La fluorescence stationnaire a été utilisée pour approximer le ratio de l'impureté. Les spectres de fluorescence stationnaire et les rendements quantiques de fluorescence de **2T-NI** ont été mesurés dans les quatre solvants d'étude (voir **Figure A.7**). Les spectres de fluorescence du lot n°2 ont alors été déconvolués par les spectres de fluorescence du lot n°1 (pur) et de l'impureté **2T-NI** comme montré en **Figure A.8**. Par ailleurs, les rendements quantiques de fluorescence sont comparés en **Tableau A.1**.

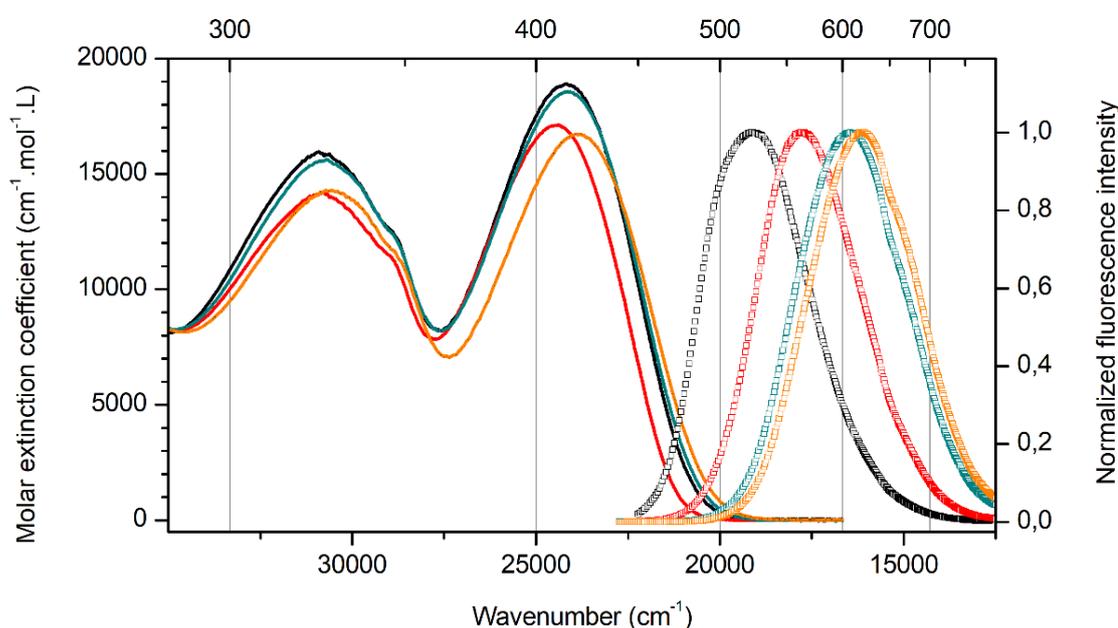


Figure A.7. Spectres d'absorption (lignes) et de fluorescence (symboles) après excitation à 450 nm de **2T-NI** dans le toluène (noir), le DCM (rouge), le DMF (bleu) et le DMSO (orange).

Les rendements quantiques de fluorescence de **2T-NI** dans les solvants polaires sont environ 50 fois plus grands que ceux de **TPA-2T-NIp**. Dès lors, même à faible fraction

molaire, **2T-NI** peut être visible en TCSPC où il apparaît par exemple par un temps caractéristique long, aux longueurs d'onde courtes, associé à une amplitude faible.

Solvant	TPA-2T-NIp (n°1)			2T-NI	
	κ	$\epsilon \times 10^{-4}$ @450nm	Φ_f ($\times 10^2$)	$\epsilon \times 10^{-4}$ @450nm	Φ_f ($\times 10^2$)
Toluene	2,4	$2,9 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,2$	$0,68 \pm 0,02$	$2,5 \pm 0,1$
DCM	8,9	$2,5 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$1,02 \pm 0,02$	$10,9 \pm 0,1$
DMF	36,7	$2,8 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$1,07 \pm 0,02$	$11,4 \pm 0,1$
DMSO	46,7	$2,5 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$1,13 \pm 0,02$	$9,2 \pm 0,1$

Tableau A.1. Coefficients d'extinction molaire ($L.mol.cm^{-1}$) et rendements quantiques de fluorescence de **2T-NI** et **TPA-2T-NIp**.

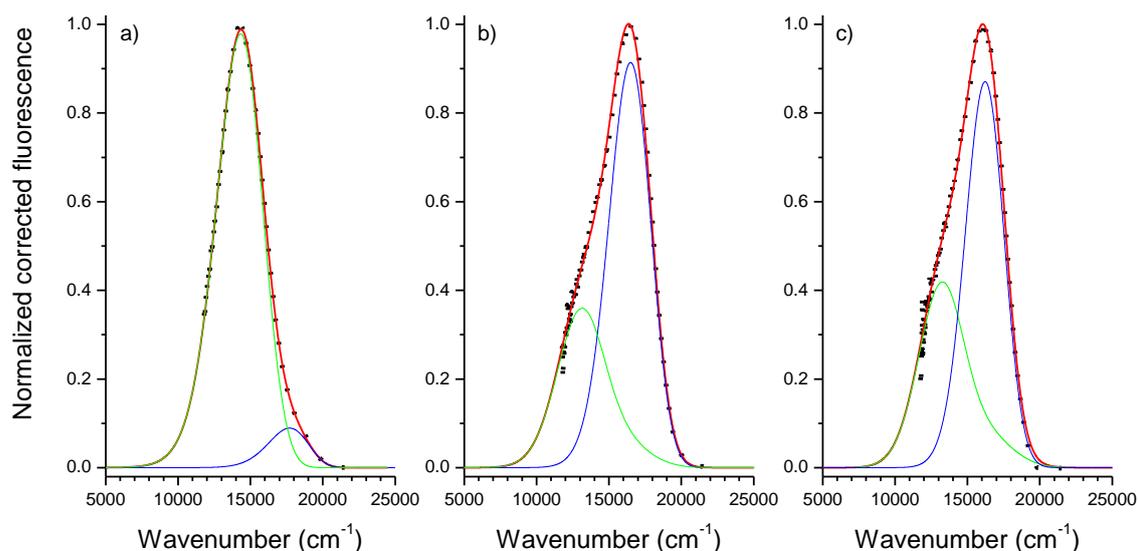


Figure A.8. Déconvolution des spectres de fluorescence du lot n°2 de **TPA-2T-NIp** (carrés noirs) par les spectres de fluorescence du lot n°1 de **TPA-2T-NIp** (vert) et de **2T-NI** (bleu) dans le a) DCM, b) DMF et c) DMSO. Dans le toluène, l'impureté n'est pas visible.

Le rapport des concentrations C_i de deux espèces en solution est donné par l'équation (A.15).¹⁵⁶

$$\frac{C_2}{C_1} \approx \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{\Phi_{f,1} I_{f,2}}{\Phi_{f,2} I_{f,1}} \quad (\text{A.15})$$

Où $I_{f,2}/I_{f,1}$ correspond au rapport des aires obtenues par déconvolution. En utilisant cette équation et les déconvolutions réalisées, nous estimons que la fraction molaire est

d'environ 3 %. Étant donné la différence de coefficients d'extinction molaire à 450 nm, plus de 98 % de la population excitée à cette longueur d'onde correspond à **TPA-2T-NIp**.

Même à une fraction molaire aussi faible, la contribution du **2T-NI** au spectre de fluorescence du lot n°2 n'est pas négligeable dans le DMF et le DMSO (voir **Figure A.8**). Ceci est dû au fait que les spectres stationnaires correspondent aux valeurs intégrées dans le temps et que les durées de vie du **TPA-2T-NIp** et du **2T-NIp** sont très différentes (environ 70 ps et 1 ns respectivement dans ces solvants).

Considérant la faible fraction molaire de **2T-NI** et le faible chevauchement spectral entre **2T-NI** et la fluorescence **TPA-2T-NIp** pour un solvant donné, nous estimons que les mesures FU du lot n°2, réalisées à une longueur d'onde d'excitation de 450 nm, représentent véritablement l'émission de **TPA-2T-NIp**.

A3.2. P1 et RK1

A3.2.1. Spectres d'excitation de fluorescence

La **Figure A.9** correspond aux spectres d'excitation de fluorescence des colorants **P1** et **RK1** observés pour des longueurs d'onde de détection de 550 nm (au pied de l'aile bleue) et à 700 nm (au centre de la bande de fluorescence). Ces deux colorants commerciaux ont été utilisés tels quels.

Si la forme globale du spectre d'absorption est bien reproduite pour une longueur de détection à 700 nm, les spectres d'excitation de fluorescence détectés à 550 nm ne sont pas toujours similaires. Pour **P1**, cela est particulièrement vrai dans les solvants les plus polaires où le rendement quantique de fluorescence est faible et où la bande est fortement déplacée vers le rouge. Pour **RK1**, le même constat peut être fait pour tous les solvants excepté le toluène.

Ces résultats montrent la présence d'impuretés détectables en fluorescence stationnaire lorsque la bande de fluorescence du colorant n'est plus superposé et quand le rendement quantique de fluorescence décroît. Ces impuretés sont toutefois contenues dans le milieu dans une très faible proportion : elles sont tout juste détectables (la fluorescence est faible) quand la fluorescence des produits est fortement déplacée vers le rouge et non détectable quand la fluorescence des produits est faiblement déplacée (**P1** dans le toluène notamment). Dans l'hypothèse où la baisse du rendement quantique de fluorescence est due à une inhibition de l'état fluorescent dans les solvants polaires, les impuretés doivent posséder des durées de vie de fluorescence longues. Lors de l'étude de

la fluorescence résolue en temps, une attention particulière aux durées de vie longues associées à de faibles amplitudes et prédominantes aux courtes longueurs d'onde a été apportée.

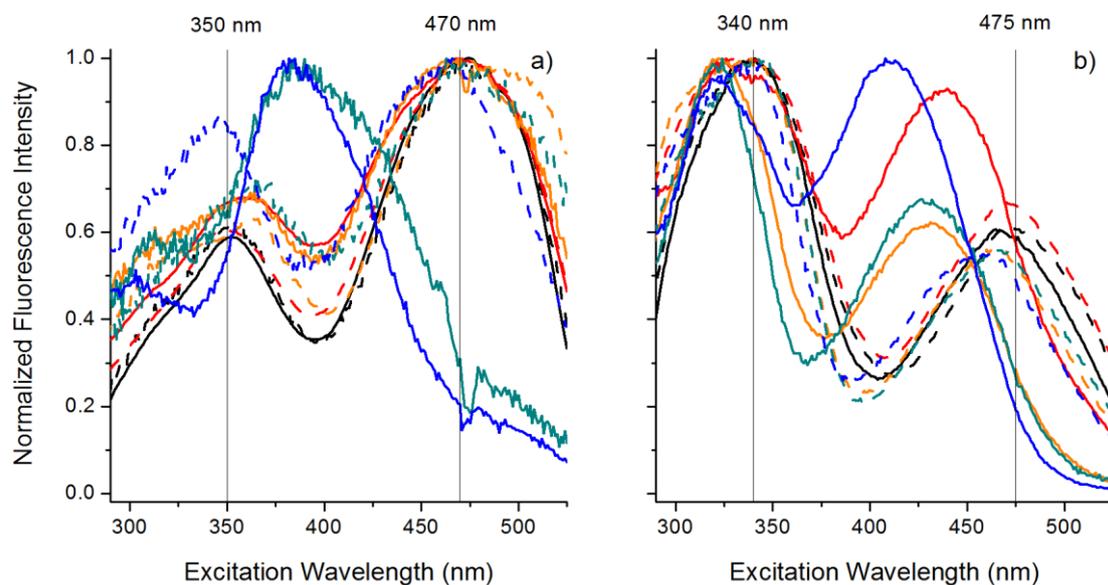


Figure A.9. Spectres d'excitation de fluorescence de a) **P1** et b) **RK1** dans le toluène (noir), le THF (rouge), l'EtOH (orange), l'ACN (bleu) et le DMF (cyan) pour des longueurs d'onde de détection de 550 nm (trait plein) et de 700 nm (trait pointillé).

3.1.3.3.2. HPLC complémentaires

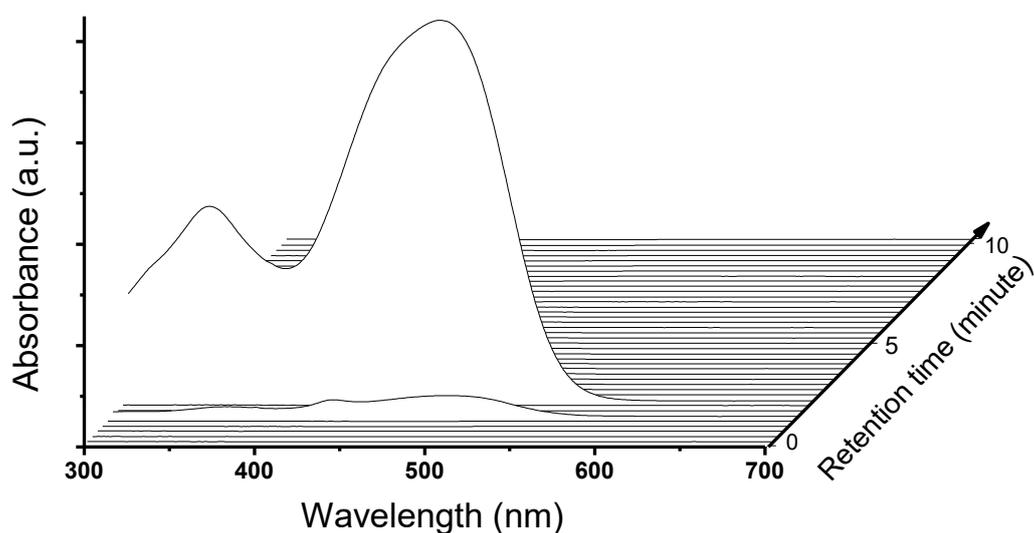


Figure A.10. Spectres d'absorption en fonction du temps de rétention de la sortie HPLC après dépôt de **P1**.

La pureté des produits a été vérifiée à l'aide d'une HPLC analytique en phase normale (phase stationnaire SiO₂, phase mobile DCM). La sortie de la colonne est couplée avec un détecteur à photodiode (200 nm à 700 nm). Les HPLC sont disponibles en **Figure A.10** et **Figure A.11**.

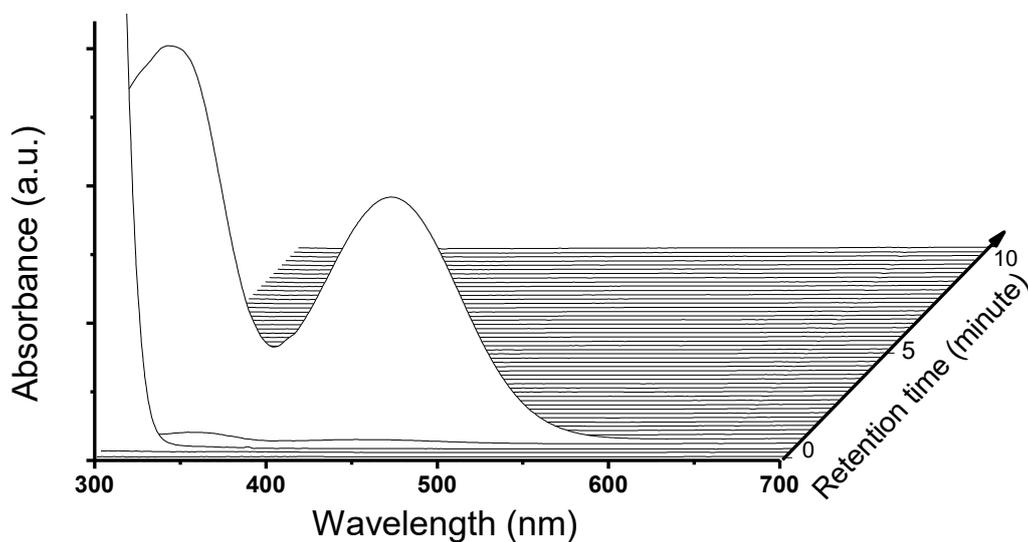


Figure A.11. Spectres d'absorption en fonction du temps de rétention de la sortie HPLC après dépôt de **RK1**.

Ces deux figures montrent l'existence d'impuretés absorbant à 450 nm pour les deux composés.

Le rapport d'absorption à 450 nm est toutefois suffisamment faible pour que les résultats de la FU, sensibles au rapport des absorptions, restent convaincants. Il est de rigueur néanmoins, de considérer ces résultats pour l'analyse des spectres de fluorescence stationnaire et pour les déclins de fluorescence.

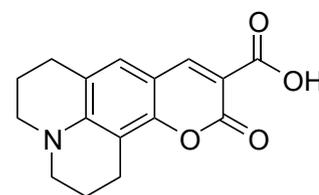
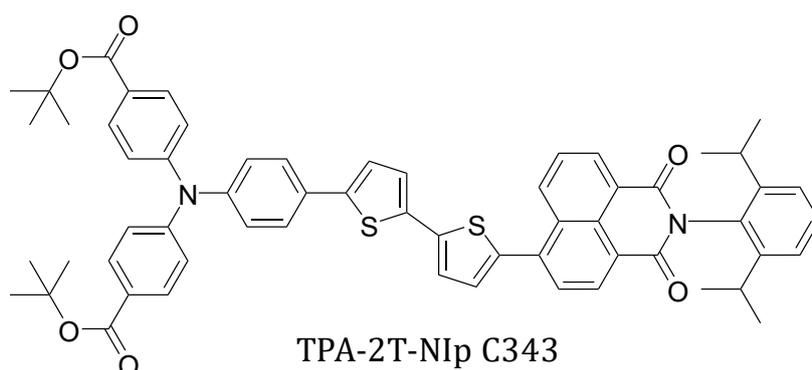
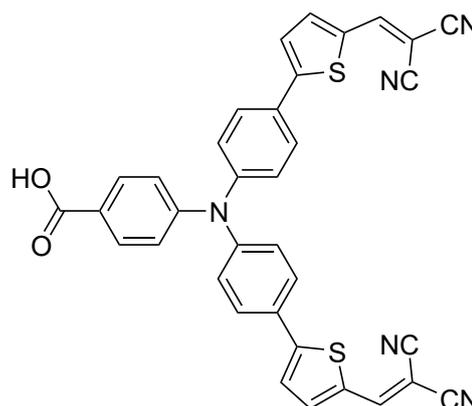
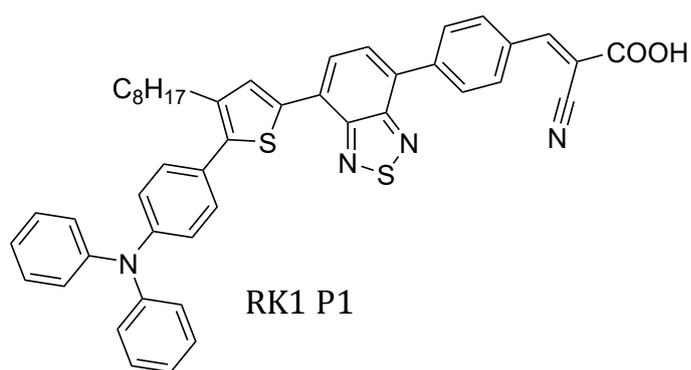
Liste des abréviations

Abréviation	Nom complet	Traduction
ACN	acétonitrile	
AFM	Atomic Force Miscroscopy	Microscopie à force atomique
Al ₂ O ₃	alumine	
a-Si	silicium amorphe	
BBO	β-Borate de baryum	
BBTX	acide 1,3-diéthyl-2-thiobarbiturique	
BK7	verre borosilicate crown	
BV	Basse Vacante (orbitale la plus)	
C153	coumarine 153	
C343	coumarine 343	
CB	Bande de Conduction	
CDCA	ChenoDeoxyCholic Acid	acide chénodésoxycholique
CdTe	tellure de cadmium	
CIGS	cuivre, indium, gallium et sélénium	
CLPH	Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance	
CO ₂	dioxyde de carbone	
Co-bpy	tris(2,2'-bipyridine)cobalt (II)	
Co-phen	Tris(1,10-phenanthroline)cobalt (II)	
COCN	2-(3-oxo-indan-1-ylidène)-monitrile	
COCO	1,3-indandione	
COP 21	2015 United Nations climate change conference	conférence de Paris sur le climat
c-Si	silicium cristallin	
CT	Charge Transfer	transfert de charge
DCM	dichlorométhane	
DMF	N,N-diméthylformamide	
DMII	iodure de 1,3-diméthylimidazolium	
DMSO	diméthylsulfoxyde	
DSSCs	Dye Sensitized Solar Cells	cellules à colorant
EIA	U.S. Energy Information Administration	agence d'information sur l'énergie des Etats-Unis d'Amérique
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy	spectroscopie d'impédance électrochimique
EMII	Iodure de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium	
EPFL	École Polytechnique Fédérale de Lausanne	
ET	Electron Transfer	transfert d'électron
EtOH	Ethanol	
FC	Franck-Condon	
FES	Free Energy Surface	surface d'énergie libre
FF	Facteur de Forme	
FTMS	Fourier Transform Mass Spectrometry	spectrométrie de masse à transformée de Fourier

FTO	Fluorine doped Tin Oxyde	dioxyde d'étain dopé au fluor
FU	Fluorescence Upconversion	génération de somme de fréquences
<i>fwhm</i>	Full Width at Half Maximum	largeur à mi-hauteur
GaAs	arséniure de gallium	
GVD	Group Velocity Dispersion	dispersion de vitesse de groupe
HO	Haute Occupée (orbitale la plus)	
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	HO
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry	spectrométrie de masse haute résolution
IC	Internal Conversion	conversion interne
ICT	Intramolecular Charge Transfer	transfert de charge intramoléculaire
IEA	International Energy Agency	agence internationale de l'énergie
IET	Interfacial Electron Transfer	transfert d'électron interfacial
IPCE	Incident Photon to Current Efficiency	rendement de conversion des photons incidents en courant électrique
ITO	Indium Tin Oxyde	oxyde d'indium dopé à l'étain
J _{sc}	courant à tension nulle	
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	BV
MeOH	méthanol	
MLCT	Metal Ligand Charge Transfer	transfert de charge métal-ligand
NI	naphthalimide	
NiO	oxyde de nickel	
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economiques	
PC	Propylène Carbonate	
PCM	Polarizable Continuum Model	modèle de continuum polarisable
p-ESI	positive ElectroSpray Ionization	ionisation par électrobuliseur en mode positif
PET	Photoinduced Electron Transfer	
PICT	Planar Intramolecular Charge Transfer (state)	(état) Transfert de charge intramoléculaire plan
p-Si	silicium polycristallin	
rédox	(équation/potentiel) d'oxydo-réduction	
Rh6G	Rhodamine 6G	
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire	
SHG	Second Harmonic Generation	génération du deuxième harmonique
SiO ₂	Silice	
T/2T	thiophène/bis-thiophène	
TAS	Transient Absorption Spectroscopy	spectroscopie d'absorption transitoire
TBP	4-Tert-ButylPyridine	
TCSPC	Time Correlated Single Photon Counting	comptage de photons uniques corrélés en temps
TD-DFT	Time-dependent density functional theory	théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps
THF	tétrahydrofurane	
THG	Third Harmonic Generation	génération du troisième harmonique
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer (state)	(état) "tictoïde"
TiO ₂	dioxyde de titane	
TPA	triphénylamine	

TRE	Taux de Retour Énergétique	
TRFS	Time Resolved Fluorescence Spectra	spectres de fluorescence résolue en temps
VB	Bande de Valence	
V _{oc}	tension en circuit ouvert	
ZrO ₂	dioxyde de zirconium	

Quelques structures moléculaires



Bibliographie

- (1) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- (2) Kakiage, K.; Aoyama, Y.; Yano, T.; Oya, K.; Fujisawa, J.; Hanaya, M. Highly-Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Collaborative Sensitization by Silyl-Anchor and Carboxy-Anchor Dyes. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15894–15897.
- (3) Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Applications of Functionalized Transition Metal Complexes in Photonic and Optoelectronic Devices. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 347–414.
- (4) Siefertmann, K. R.; Pemmaraju, C. D.; Neppl, S.; Shavorskiy, A.; Cordones, A. A.; Vura-Weis, J.; Slaughter, D. S.; Sturm, F. P.; Weise, F.; Bluhm, H.; Strader, M. L.; Cho, H.; Lin, M. F.; Bacellar, C.; Khurmi, C.; Guo, J.; Coslovich, G.; Robinson, J. S.; Kaindl, R. A.; Schoenlein, R. W.; Belkacem, A.; Neumark, D. M.; Leone, S. R.; Nordlund, D.; Ogasawara, H.; Krupin, O.; Turner, J. J.; Schlotter, W. F.; Holmes, M. R.; Messerschmidt, M.; Minitti, M. P.; Gul, S.; Zhang, J. Z.; Huse, N.; Prendergast, D.; Gessner, O. Atomic-Scale Perspective of Ultrafast Charge Transfer at a Dye-Semiconductor Interface. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2753–2759.
- (5) IEA Statistics Search <http://www.iea.org/statistics/statisticssearch/> (accessed Apr 9, 2018).
- (6) U.S. Energy Information Administration. International Energy Outlook 2017 Overview. **2017**, 76.
- (7) International Energy Agency. Renewables Information: Overview 2017. **2017**, 10.
- (8) Report on Renewables in 2017, International Energy Agency.
- (9) IEA Statistics Search on Denmark <http://www.iea.org/statistics/statisticssearch/report/?country=DENMARK&product=electricityandheat&year=1990> (accessed Apr 1, 2018).
- (10) Nations Unies. Accord de Paris. *21ème Conférence des Parties* **2015**, 1–18.
- (11) Kost, C.; Shammugam, S.; Jülch, V.; Nguyen, H.-T.; Schlegl, T. *Levelized Cost of Electricity Renewable Energy Technologies*; 2018.
- (12) Becquerel, A. E. Recherches Sur Les Effets de La Radiation Chimique de La Lumière Solaire Au Moyen Des Courants Électriques. *Comptes Rendus l'Académie des Sci.* **1839**, *9*, 145–149.
- (13) Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. A New Silicon P-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676–677.
- (14) D'Innocenzo, V.; Grancini, G.; Alcocer, M. J. P.; Kandada, A. R. S.; Stranks, S. D.; Lee, M. M.; Lanzani, G.; Snaith, H. J.; Petrozza, A. Excitons versus Free Charges in Organo-Lead Tri-Halide Perovskites. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3586.
- (15) Collavini, S.; Völker, S. F.; Delgado, J. L. Understanding the Outstanding Power Conversion Efficiency of Perovskite-Based Solar Cells. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 9757–9759.
- (16) Płaczek-Popko, E. Top PV Market Solar Cells 2016. *Opto-electronics Rev.* **2017**, *25*, 55–64.
- (17) Hegedus, S. Review of Photovoltaic Module Energy Yield (KWh/KW): Comparison of Crystalline Si and Thin Film Technologies. *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* **2013**, *2*, 218–233.
- (18) Honrubia-Escribano, A.; Ramirez, F. J.; Gómez-Lázaro, E.; Garcia-Villaverde, P. M.; Ruiz-Ortega, M. J.; Parra-Requena, G. Influence of Solar Technology in the Economic Performance of PV Power Plants in Europe. A Comprehensive Analysis. *Renew.*

- Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 488–501.
- (19) Melis, A. Solar Energy Conversion Efficiencies in Photosynthesis: Minimizing the Chlorophyll Antennae to Maximize Efficiency. *Plant Sci.* **2009**, *177*, 272–280.
 - (20) Zhou, R.; Guo, W.; Yu, R.; Pan, C. Highly Flexible, Conductive and Catalytic Pt Networks as Transparent Counter Electrodes for Wearable Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 23028–23034.
 - (21) Yoon, J.; Sung, H.; Lee, G.; Cho, W.; Ahn, N.; Jung, H. S.; Choi, M. Superflexible, High-Efficiency Perovskite Solar Cells Utilizing Graphene Electrodes: Towards Future Foldable Power Sources. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 337–345.
 - (22) National Renewable Energy Laboratory. Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5 <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> (accessed Apr 9, 2018).
 - (23) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510–519.
 - (24) Richter, A.; Hermle, M.; Glunz, S. W. Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells. *IEEE J. Photovoltaics* **2013**, *3*, 1184–1191.
 - (25) Yoshikawa, K.; Kawasaki, H.; Yoshida, W.; Irie, T.; Konishi, K.; Nakano, K.; Uto, T.; Adachi, D.; Kanematsu, M.; Uzu, H.; Yamamoto, K. Silicon Heterojunction Solar Cell with Interdigitated Back Contacts for a Photoconversion Efficiency over 26%. *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17032.
 - (26) Rühle, S. Tabulated Values of the Shockley-Queisser Limit for Single Junction Solar Cells. *Sol. Energy* **2016**, *130*, 139–147.
 - (27) De Vos, A. Detailed Balance Limit of the Efficiency of Tandem Solar Cells. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1980**, *13*, 839–846.
 - (28) Yuan, H.; Wang, W.; Xu, D.; Xu, Q.; Xie, J.; Chen, X.; Zhang, T.; Xiong, C.; He, Y.; Zhang, Y.; Liu, Y.; Shen, H. Outdoor Testing and Ageing of Dye-Sensitized Solar Cells for Building Integrated Photovoltaics. *Sol. Energy* **2018**, *165*, 233–239.
 - (29) Hardin, B. E.; Snaith, H. J.; McGehee, M. D. The Renaissance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 162–169.
 - (30) Snaith, H. J. Estimating the Maximum Attainable Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 13–19.
 - (31) Joly, D.; Pelleja, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Chiron, J.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. A Robust Organic Dye for Dye Sensitized Solar Cells Based on Iodine/Iodide Electrolytes Combining High Efficiency. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4033.
 - (32) Nikolaou, V.; Charisiadis, A.; Charalambidis, G.; Coutsolelos, A. G.; Odobel, F. Recent Advances and Insights in Dye-Sensitized NiO Photocathodes for Photovoltaic Devices. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 21077–21113.
 - (33) Fraunhofer ISE (2015). Current and Future Cost of Photovoltaics. Long-Term Scenarios for Market Development, System Prices and LCOE of Utility-Scale PV Systems. *Study on behalf of Agora Energiewende* **2015**.
 - (34) Lam, L. T.; Branstetter, L.; Azevedo, I. L. A Sunny Future: Expert Elicitation of China's Solar Photovoltaic Technologies. *Environ. Res. Lett* **2018**, *13*, 034038.
 - (35) Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050–6051.
 - (36) Saliba, M.; Matsui, T.; Seo, J.-Y.; Domanski, K.; Correa-Baena, J.-P.; Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Tress, W.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Cesium-Containing Triple Cation Perovskite Solar Cells: Improved Stability, Reproducibility and High Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1989–1997.
 - (37) Saliba, M.; Matsui, T.; Domanski, K.; Seo, J. Y.; Ummadisingu, A.; Zakeeruddin, S. M.;

- Correa-Baena, J. P.; Tress, W. R.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M. Incorporation of Rubidium Cations into Perovskite Solar Cells Improves Photovoltaic Performance. *Science (80-.)*. **2016**, *354*, 206–209.
- (38) Grancini, G.; Roldán-Carmona, C.; Zimmermann, I.; Mosconi, E.; Lee, X.; Martineau, D.; Nabey, S.; Oswald, F.; De Angelis, F.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. One-Year Stable Perovskite Solar Cells by 2D/3D Interface Engineering. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15684.
- (39) Shin, S. S.; Yeom, E. J.; Yang, W. S.; Hur, S.; Kim, M. G.; Im, J.; Seo, J.; Noh, J. H.; Seok, S. Il. Colloidally Prepared La-Doped BaSnO₃ Electrodes for Efficient, Photostable Perovskite Solar Cells. *Science (80-.)*. **2017**, *356*, 167–171.
- (40) Koppelaar, R. H. E. M. Solar-PV Energy Payback and Net Energy: Meta-Assessment of Study Quality, Reproducibility, and Results Harmonization. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *72*, 1241–1255.
- (41) Louwen, A.; Van Sark, W. G. J. H. M.; Faaij, A. P. C.; Schropp, R. E. I. Re-Assessment of Net Energy Production and Greenhouse Gas Emissions Avoidance after 40 Years of Photovoltaics Development. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 1–9.
- (42) Parisi, M. L.; Maranghi, S.; Basosi, R. The Evolution of the Dye Sensitized Solar Cells from Grätzel Prototype to Up-Scaled Solar Applications: A Life Cycle Assessment Approach. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *39*, 124–138.
- (43) Celik, I.; Philips, A. B.; Song, Z.; Yan, Y.; Ellingson, R. J.; Heben, M. J.; Apul, D. Energy Payback Time (EPBT) and Energy Return on Energy Invested (EROI) of Perovskite Tandem Photovoltaic Solar Cells. *IEEE J. Photovoltaics* **2018**, *8*, 305–309.
- (44) Hsu, D. D.; Donoughue, P. O.; Fthenakis, V.; Heath, G. A.; Kim, H. C.; Sawyer, P.; Choi, J.; Turney, D. E.; O'Donoughue, P.; Fthenakis, V.; Heath, G. A.; Kim, H. C.; Sawyer, P.; Choi, J.; Turney, D. E. Life Cycle Greenhouse Gas Emissions of Crystalline Silicon Photovoltaic Electricity Generation: Systematic Review and Harmonization. *J. Ind. Ecol.* **2012**, *16*, S132–S135.
- (45) Dubey, S.; Jadhav, N. Y.; Zakirova, B. Socio-Economic and Environmental Impacts of Silicon Based Photovoltaic (PV) Technologies. *Energy Procedia* **2013**, *33*, 322–334.
- (46) The Group on Earth Observations. GEOSS AIP-3 Environmental Impact Assessment Service Scenario http://viewer.webservice-energy.org/energeo_aip3/ (accessed Apr 11, 2018).
- (47) Jacoby, M. The Future of Low-Cost Solar Cells. *Chem. Eng. News* **2016**, *94*, 30–35.
- (48) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595–6663.
- (49) Odobel, F.; Le Pleux, L.; Pellegrin, Y.; Blart, E. New Photovoltaic Devices Based on the Sensitization of P-Type Semiconductors: Challenges and Opportunities. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1063–1071.
- (50) He, J.; Lindström, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E. Dye-Sensitized Nanostructured p-Type Nickel Oxide Film as a Photocathode for a Solar Cell. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8940–8943.
- (51) Gibson, E. A. Dye-Sensitized Photocathodes for H₂ Evolution. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6194–6209.
- (52) Peter, L. M. The Grätzel Cell: Where Next? *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1861–1867.
- (53) Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Techniques and Research Trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, 234–246.
- (54) Nattestad, A.; Mozer, A. J.; Fischer, M. K. R.; Cheng, Y.-B.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Bach, U. Highly Efficient Photocathodes for Dye-Sensitized Tandem Solar Cells. *Nat.*

- Mater.* **2010**, *9*, 31–35.
- (55) Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. Conversion of Light to Electricity by Cis-X2Bis (2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate) Ruthenium (II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, and SCN⁻) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382–6390.
- (56) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Dye-Sensitized Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 242–247.
- (57) Perera, I. R.; Daeneke, T.; Makuta, S.; Yu, Z.; Tachibana, Y.; Mishra, A.; Bäuerle, P.; Ohlin, C. A. A.; Bach, U.; Spiccia, L.; B??uerle, P.; Ohlin, C. A. A.; Bach, U.; Spiccia, L. Application of the Tris(Acetylacetonato)Iron(III)/(II) Redox Couple in p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 3758–3762.
- (58) Wood, C. J.; Summers, G. H.; Gibson, E. A. Increased Photocurrent in a Tandem Dye-Sensitized Solar Cell by Modifications in Push-pull Dye-Design. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3915–3918.
- (59) Farré, Y.; Raissi, M.; Fihey, A.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Jacquemin, D.; Odobel, F. A Blue Diketopyrrolopyrrole Sensitizer with High Efficiency in Nickel-Oxide-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2618–2625.
- (60) Gibson, E. A.; Smeigh, A. L.; Le Pieux, L.; Fortage, J.; Boschloo, G.; Blart, E.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. A P-Type NiO-Based Dye-Sensitized Solar Cell with an Open-Circuit Voltage of 0.35 V. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 4402–4405.
- (61) Zhang, X. L.; Zhang, Z.; Huang, F.; Bäuerle, P.; Bach, U.; Cheng, Y. B. Charge Transport in Photocathodes Based on the Sensitization of NiO Nanorods. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7005–7009.
- (62) Qi, B.; Wang, J. Fill Factor in Organic Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8972–8982.
- (63) Green, M. A. Solar Cell Fill Factors: General Graph and Empirical Expressions. *Solid State Electron.* **1981**, *24*, 788–789.
- (64) Green, M. A. Accurate Expressions for Solar Cell Fill Factors Including Series and Shunt Resistances. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 081111.
- (65) Daeneke, T.; Mozer, A. J.; Kwon, T.-H.; Duffy, N. W.; Holmes, A. B.; Bach, U.; Spiccia, L. Dye Regeneration and Charge Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells with Ferrocene Derivatives as Redox Mediators. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7090–7099.
- (66) Koops, S. E.; O'Regan, B. C.; Barnes, P. R. F.; Durrant, J. R. Parameters Influencing the Efficiency of Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4808–4818.
- (67) Dillon, R. J.; Alibabaei, L.; Meyer, T. J.; Papanikolas, J. M. Enabling Efficient Creation of Long-Lived Charge-Separation on Dye-Sensitized NiO Photocathodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 26786–26796.
- (68) Pazoki, M.; Cappel, U. B.; Johansson, E. M. J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. Characterization Techniques for Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 672–709.
- (69) Ip, C. M.; Troisi, A. Does the Donor- π -Acceptor Character of Dyes Improve the Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells? *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2989–2993.
- (70) Haid, S.; Marszalek, M.; Mishra, A.; Wielopolski, M.; Teuscher, J.; Moser, J. E.;

- Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Bäuerle, P. Significant Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Performance by Small Structural Modification in π -Conjugated Donor-Acceptor Dyes. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1291–1302.
- (71) Qin, P.; Linder, M.; Brinck, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. High Incident Photon-to-Current Conversion Efficiency of p-Type Dye-Sensitized Solar Cells Based on NiO and Organic Chromophores. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2993–2996.
- (72) Ardo, S.; Meyer, G. J. Photodriven Heterogeneous Charge Transfer with Transition-Metal Compounds Anchored to TiO₂ Semiconductor Surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 115–164.
- (73) Nattestad, A.; Perera, I.; Spiccia, L. Developments in and Prospects for Photocathodic and Tandem Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2016**, *28*, 44–71.
- (74) Yong, X.; Schoonen, M. A. A. The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals. *Am. Mineral.* **2000**, *85*, 543–556.
- (75) Cavallo, C.; Di Pascasio, F.; Latini, A.; Bonomo, M.; Dini, D. Nanostructured Semiconductor Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Nanomater.* **2017**, *2017*, 1–31.
- (76) Boschloo, G.; Hagfeldt, A. Spectroelectrochemistry of Nanostructured NiO. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3039–3044.
- (77) Li, N.; Gibson, E. A.; Qin, P.; Boschloo, G.; Gorlov, M.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Double-Layered NiO Photocathodes for p-Type DSSCs with Record IPCE. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1759–1762.
- (78) Jiang, T.; Bujoli-Doeuff, M.; Farré, Y.; Pellegrin, Y.; Gautron, E.; Boujtita, M.; Cario, L.; Jobic, S.; Odobel, F. CuO Nanomaterials for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 112765–112770.
- (79) Brisse, R.; Faddoul, R.; Bourgeteau, T.; Tondelier, D.; Leroy, J.; Campidelli, S.; Berthelot, T.; Geffroy, B.; Joussemme, B. Inkjet Printing NiO-Based p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 2369–2377.
- (80) Gibson, E. A.; Le Pleux, L.; Fortage, J.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Odobel, F.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. Role of the Triiodide/Iodide Redox Couple in Dye Regeneration in p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Langmuir* **2012**, *28*, 6485–6493.
- (81) Wu, J.; Lan, Z.; Lin, J.; Huang, M.; Huang, Y.; Fan, L.; Luo, G. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2136–2173.
- (82) Jungsuttiwong, S.; Sirithip, K.; Prachumrak, N.; Tarsang, R.; Sudyoasuk, T.; Namuangruk, S.; Kungwan, N.; Promarak, V.; Keawin, T. Significant Enhancement in the Performance of Porphyrin for Dye-Sensitized Solar Cells: Aggregation Control Using Chenodeoxycholic Acid. *New J. Chem. New J. Chem* **2017**, *41*, 7081–7091.
- (83) Dori, M.; Seintis, K.; Stathatos, E.; Tsigaridas, G.; Lin, T. Y.; Lin, J. T.; Fakis, M.; Giannetas, V.; Persephonis, P. Electron Injection Studies in TiO₂ Nanocrystalline Films Sensitized with Fluorene Dyes and Photovoltaic Characterization. the Effect of Co-Adsorption of a Bile Acid Derivative. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *563*, 63–69.
- (84) Boschloo, G.; Häggman, L.; Hagfeldt, A. Quantification of the Effect of 4-Tert-Butylpyridine Addition to I⁻/I₃⁻ Redox Electrolytes in Dye-Sensitized Nanostructured TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13144–13150.
- (85) D'Amario, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. Tuning of Conductivity and Density of States of NiO Mesoporous Films Used in P-Type DSSCs. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 19556–19564.

- (86) O'Regan, B. C.; Durrant, J. R. Kinetic and Energetic Paradigms for Dye Sensitized Solar Cells: Moving from the Ideal to the Real. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1799–1808.
- (87) Haque, S. A.; Palomares, E.; Cho, B. M.; Green, A. N. M.; Hirata, N.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. Charge Separation versus Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: The Minimization of Kinetic Redundancy. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3456–3462.
- (88) Martín, C.; Ziółek, M.; Douhal, A. Ultrafast and Fast Charge Separation Processes in Real Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. C* **2016**, *26*, 1–30.
- (89) Watson, D. F.; Meyer, G. J. Electron Injection At Dye-Sensitized Semiconductor Electrodes. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 119–156.
- (90) Gerischer, H. Electrochemical Techniques for the Study of Photosensitization. *Photochem. Photobiol.* **1972**, *16*, 243–260.
- (91) Furube, A.; Katoh, R.; Hara, K. Electron Injection Dynamics in Dye-Sensitized Semiconductor Nanocrystalline Films. *Surf. Sci. Rep.* **2014**, *69*, 389–441.
- (92) Katoh, R.; Furube, A. Electron Injection Efficiency in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *20*, 1–16.
- (93) Morandeara, A.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. Photoinduced Ultrafast Dynamics of Coumarin 343 Sensitized P-Type-Nanostructured NiO Films. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19403–19410.
- (94) Odobel, F.; Pellegrin, Y.; Gibson, E. A.; Hagfeldt, A.; Smeigh, A. L.; Hammarström, L. Recent Advances and Future Directions to Optimize the Performances of P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2414–2423.
- (95) D'Amario, L.; Föhlinger, J.; Boschloo, G.; Hammarström, L. Unveiling Hole Trapping and Surface Dynamics of NiO Nanoparticles. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 223–230.
- (96) Qin, P.; Wiberg, J.; Gibson, E. A.; Linder, M.; Li, L.; Brinck, T.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B.; Sun, L. Synthesis and Mechanistic Studies of Organic Chromophores with Different Energy Levels for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4738–4748.
- (97) Ponseca, C. S.; Chábera, P.; Uhlig, J.; Persson, P.; Sundström, V. Ultrafast Electron Dynamics in Solar Energy Conversion. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10940–11024.
- (98) Wiberg, J.; Marinado, T.; Hagberg, D. P.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B. Distance and Driving Force Dependencies of Electron Injection and Recombination Dynamics in Organic Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 14358–14363.
- (99) Ning, Z.; Fu, Y.; Tian, H. Improvement of Dye-Sensitized Solar Cells: What We Know and What We Need to Know. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1170–1181.
- (100) Sobuś, J.; Burdziński, G.; Karolczak, J.; Idígoras, J.; Anta, J. A.; Ziółek, M. Comparison of TiO₂ and ZnO Solar Cells Sensitized with an Indoline Dye: Time-Resolved Laser Spectroscopy Studies of Partial Charge Separation Processes. *Langmuir* **2014**, *30*, 2505–2512.
- (101) Lanzafame, J. M.; Palese, S.; Wang, D.; Miller, R. J. D.; Muentner, A. A. Ultrafast Nonlinear-Optical Studies of Surface-Reaction Dynamics - Mapping the Electron Trajectory. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11020–11033.
- (102) Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Gratzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 20056–20062.
- (103) Luo, L.; Lo, C. F.; Lin, C. Y.; Chang, I. J.; Diao, E. W. G. Femtosecond Fluorescence Dynamics of Porphyrin in Solution and Solid Films: The Effects of Aggregation and Interfacial Electron Transfer between Porphyrin and TiO₂. *J. Phys. Chem. B* **2006**,

- 110, 410–419.
- (104) Lemmetyinen, H.; Tkachenko, N. V.; Valeur, B.; Hotta, J.; Ameloot, M.; Ernsting, N. P.; Gustavsson, T.; Boens, N. Time-Resolved Fluorescence Methods (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 1969–1998.
- (105) Flender, O.; Scholz, M.; Klein, J. R.; Oum, K.; Lenzer, T. Excited-State Relaxation of the Solar Cell Dye D49 in Organic Solvents and on Mesoporous Al₂O₃ and TiO₂ Thin Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 26010–26019.
- (106) Inari, T.; Yamano, M.; Hirano, A.; Sugawa, K.; Otsuki, J. Photophysical and Electrochemical Properties of Thienyl-naphthalimide Dyes with Excellent Photostability. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 5178–5188.
- (107) Englman, R.; Jortner, J. The Energy Gap Law for Radiationless Transitions in Large Molecules. *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 285–287.
- (108) Ishow, E.; Clavier, G.; Miomandre, F.; Rebarz, M.; Buntinx, G.; Poizat, O. Comprehensive Investigation of the Excited-State Dynamics of Push-Pull Triphenylamine Dyes as Models for Photonic Applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 13922–13939.
- (109) Gudeika, D.; Sini, G.; Jankauskas, V.; Sych, G.; Grazulevicius, J. V. Synthesis and Properties of the Derivatives of Triphenylamine and 1,8-Naphthalimide with the Olefinic Linkages between Chromophores. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 2191–2201.
- (110) Ishow, E.; Guillot, R.; Buntinx, G.; Poizat, O. Photoinduced Intramolecular Charge-Transfer Dynamics of a Red-Emitting Dicyanovinyl-Based Triarylamine Dye in Solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, *234*, 27–36.
- (111) Fakis, M.; Hrobárik, P.; Stathatos, E.; Giannetas, V.; Persephonis, P. A Time Resolved Fluorescence and Quantum Chemical Study of the Solar Cell Sensitizer D149. *Dye. Pigm.* **2013**, *96*, 304–312.
- (112) Lohse, P. W.; Kuhnt, J.; Druzhinin, S. I.; Scholz, M.; Ekimova, M.; Oekermann, T.; Lenzer, T.; Oum, K. Ultrafast Photoinduced Relaxation Dynamics of the Indoline Dye D149 in Organic Solvents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19632–19640.
- (113) Oum, K.; Lohse, P. W.; Klein, J. R.; Flender, O.; Scholz, M.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Lenzer, T. Photoinduced Ultrafast Dynamics of the Triphenylamine-Based Organic Sensitizer D35 on TiO₂, ZrO₂ and in Acetonitrile. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 3906–3916.
- (114) Reynolds, L.; Gardecki, J. A.; Frankland, S. J. V.; Horng, M. L.; Maroncelli, M. Dipole Solvation in Nondipolar Solvents: Experimental Studies of Reorganization Energies and Solvation Dynamics. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10337–10354.
- (115) Horng, M. L.; Gardecki, J. A.; Papazyan, A.; Maroncelli, M. Subpicosecond Measurements of Polar Solvation Dynamics - Coumarin-153 Revisited. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17311–17337.
- (116) Giannouli, M.; Fakis, M. Interfacial Electron Transfer Dynamics and Photovoltaic Performance of TiO₂ and ZnO Solar Cells Sensitized with Coumarin 343. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *226*, 42–50.
- (117) Martín, C.; Ziółek, M.; Marchena, M.; Douhal, A. Interfacial Electron Transfer Dynamics in a Solar Cell Organic Dye Anchored to Semiconductor Particle and Aluminum-Doped Mesoporous Materials. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23183–23191.
- (118) Ziółek, M.; Martín, C.; Cohen, B.; Garcia, H.; Douhal, A. Virtues and Vices of an Organic Dye and Ti-Doped MCM-41 Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 23642–23650.
- (119) Ziółek, M.; Martín, C.; Sun, L.; Douhal, A. Effect of Electrolyte Composition on Electron Injection and Dye Regeneration Dynamics in Complete Organic Dye

- Sensitized Solar Cells Probed by Time-Resolved Laser Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26227–26238.
- (120) Zhang, J.; Yao, Z.; Cai, Y.; Yang, L.; Xu, M.; Li, R.; Zhang, M.; Dong, X.; Wang, P. Conjugated Linker Correlated Energetics and Kinetics in Dithienopyrrole Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1604–1614.
- (121) Fakis, M.; Hrobárik, P.; Yushchenko, O.; Sigmundová, I.; Koch, M.; Rosspeintner, A.; Stathatos, E.; Vauthey, E. Excited State and Injection Dynamics of Triphenylamine Sensitizers Containing a Benzothiazole Electron-Accepting Group on TiO₂ and Al₂O₃ Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28509–28519.
- (122) Yao, Z.; Yang, L.; Cai, Y.; Yan, C.; Zhang, M.; Cai, N.; Dong, X.; Wang, P. Rigidifying the π -Linker to Enhance Light Absorption of Organic Dye-Sensitized Solar Cells and Influences on Charge Transfer Dynamics. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 2977–2986.
- (123) Ren, Y.; Li, Y.; Chen, S.; Liu, J.; Zhang, J.; Wang, P. Improving the Performance of Dye-Sensitized Solar Cells with Electron-Donor and Electron-Acceptor Characteristic of Planar Electronic Skeletons. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1390–1399.
- (124) Yang, L.; Yao, Z.; Liu, J.; Wang, J.; Wang, P. A Systematic Study on the Influence of Electron-Acceptors in Phenanthrocarbazole Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 9839–9848.
- (125) Chen, S.; Yang, L.; Zhang, J.; Yuan, Y.; Dong, X.; Wang, P. Excited-State and Charge Carrier Dynamics in a High-Photovoltage and Thermostable Dye-Sensitized Solar Cell. *ACS Photonics* **2017**, *4*, 165–173.
- (126) Scholz, M.; Flender, O.; Boschloo, G.; Oum, K.; Lenzer, T. Ultrafast Electron and Hole Transfer Dynamics of a Solar Cell Dye Containing Hole Acceptors on Mesoporous TiO₂ and Al₂O₃. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 7158–7166.
- (127) Morandiera, A.; Fortage, J.; Edvinsson, T.; Pleux, L. Le; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. Improved Photon-to-Current Conversion Efficiency with a Nanoporous p-Type NiO Electrode by the Use of a Sensitizer-Acceptor Dyad. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1721–1728.
- (128) Le Pleux, L.; Smeigh, A. L.; Gibson, E.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L.; Odobel, F. Synthesis, Photophysical and Photovoltaic Investigations of Acceptor-Functionalized Perylene Monoimide Dyes for Nickel Oxide p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2075–2084.
- (129) Lefebvre, J.-F.; Sun, X.-Z.; Calladine, J. A.; George, M. W.; Gibson, E. A. Promoting Charge-Separation in p-Type Dye-Sensitized Solar Cells Using Bodipy. *Chem. Commun* **2014**, *50*, 5258–2560.
- (130) Oum, K.; Flender, O.; Lohse, P. W.; Scholz, M.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Lenzer, T. Electron and Hole Transfer Dynamics of a Triarylamine-Based Dye with Peripheral Hole Acceptors on TiO₂ in the Absence and Presence of Solvent. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8019–8029.
- (131) Minda, I.; Ahmed, E.; Sleziona, V.; Richter, C.; Beu, M.; Falgenhauer, J.; Miura, H.; Schlettwein, D.; Schworer, H. Identification of Different Pathways of Electron Injection in Dye-Sensitized Solar Cells of Electrodeposited ZnO Using an Indoline Sensitizer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 8938–8944.
- (132) Oum, K.; Lohse, P. W.; Flender, O.; Klein, J. R.; Scholz, M.; Lenzer, T.; Du, J.; Oekermann, T. Ultrafast Dynamics of the Indoline Dye D149 on Electrodeposited ZnO and Sintered ZrO₂ and TiO₂ Thin Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 15429–15437.
- (133) Cappel, U. B.; Moia, D.; Bruno, A.; Vaissier, V.; Haque, S. A.; Barnes, P. R. F. Evidence for Photo-Induced Charge Separation between Dye Molecules Adsorbed to

- Aluminium Oxide Surfaces. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 21276.
- (134) Zhang, S.; Yang, X.; Qin, C.; Numata, Y.; Han, L. Interfacial Engineering for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5167.
- (135) Furube, A.; Wang, Z.-S.; Sunahara, K.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M. Femtosecond Diffuse Reflectance Transient Absorption for Dye-Sensitized Solar Cells under Operational Conditions: Effect of Electrolyte on Electron Injection. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6614–6615.
- (136) Ghadiri, E.; Zakeeruddin, S. M.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Moser, J.-E. Ultrafast Charge Separation Dynamics in Opaque, Operational Dye-Sensitized Solar Cells Revealed by Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 24465.
- (137) McNeil, I. J.; Alibabaei, L.; Ashford, D. L.; Fecko, C. J. Investigation of Factors That Affect Excited-State Lifetime Distribution of Dye-Sensitized Nanoparticle Films. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 17412–17420.
- (138) Memming, R. Electron Transfer Theories. In *Semiconductor Electrochemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2017; pp 112–150.
- (139) Barbara, P. F.; Jarzeba, W. Ultrafast Photochemical Intramolecular Charge and Excited State Solvation. In *Advances in Photochemistry*; Wiley-Blackwell, 1990; Vol. 15, pp 1–68.
- (140) Fron, E.; Lor, M.; Pilot, R.; Schweitzer, G.; Dincalp, H.; De Feyter, S.; Cremer, J.; Bauerle, P.; Mullen, K.; Van der Auweraer, M.; De Schryver, F. C. Photophysical Study of Photoinduced Electron Transfer in a Bis-Thiophene Substituted Peryleneimide. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 61–68.
- (141) Anderson, N. A.; Lian, T. Ultrafast Electron Transfer At the Molecule-Semiconductor Nanoparticle Interface. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 491–519.
- (142) Rehm, J. M.; McLendon, G. L.; Nagasawa, Y.; Yoshihara, K.; Moser, J.; Grätzel, M. Femtosecond Electron-Transfer Dynamics at a Sensitizing Dye–Semiconductor (TiO₂) Interface. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9577–9578.
- (143) Ghosh, H. N.; Asbury, J. B.; Lian, T. Direct Observation of Ultrafast Electron Injection from Coumarin 343 to TiO₂ Nanoparticles by Femtosecond Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6482–6486.
- (144) Black, F. A.; Clark, C. A.; Summers, G. H.; Clark, I. P.; Towrie, M.; Penfold, T.; George, M. W.; Gibson, E. A. Investigating Interfacial Electron Transfer in Dye-Sensitized NiO Using Vibrational Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 7877–7885.
- (145) Koops, S. E.; Durrant, J. R. Transient Emission Studies of Electron Injection in Dye Sensitized Solar Cells. *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361*, 663–670.
- (146) Benkö, G.; Kallioinen, J.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundström, V. Photoinduced Ultrafast Dye-to-Semiconductor Electron Injection from Nonthermalized and Thermalized Donor States. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 489–493.
- (147) Yang, X.; Zhang, S.; Zhang, K.; Liu, J.; Qin, C.; Chen, H.; Islam, A.; Han, L. Coordinated Shifts of Interfacial Energy Levels: Insight into Electron Injection in Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3637–3645.
- (148) Shah, J. Ultrafast Luminescence Spectroscopy Using Sum Frequency Generation. *Quantum Electron. IEEE J.* **1988**, *24*, 276–288.
- (149) Zhang, X. X.; Würth, C.; Zhao, L.; Resch-Genger, U.; Ernsting, N. P.; Sajadi, M. Femtosecond Broadband Fluorescence Upconversion Spectroscopy: Improved Setup and Photometric Correction. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 063108.
- (150) Sajadi, M.; Quick, M.; Ernsting, N. P. Femtosecond Broadband Fluorescence Spectroscopy by Down- and up-Conversion in β -Barium Borate Crystals. *Appl. Phys.*

- Lett.* **2013**, *103*, 173514.
- (151) Gerecke, M.; Bierhance, G.; Gutmann, M.; Ernsting, N. P.; Rosspeintner, A. Femtosecond Broadband Fluorescence Upconversion Spectroscopy: Spectral Coverage versus Efficiency. *Rev. Sci. Instrum.* **2016**, *87*, 053115.
- (152) Zgrablic, G. Thesis: Solvent Effects on the Ultrafast Dynamics of the Retinal Chromophore of Bacteriorhodopsin, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2006.
- (153) Loiko, P.; Becker, P.; Bohatý, L.; Liebald, C.; Peltz, M.; Vernay, S.; Rytz, D.; Serres, J. M.; Mateos, X.; Wang, Y.; Xu, X.; Xu, J.; Major, A.; Baranov, A.; Griebner, U.; Petrov, V. Sellmeier Equations, Group Velocity Dispersion, and Thermo-Optic Dispersion Formulas for CaLnAlO₄ (Ln = Y, Gd) Laser Host Crystals. *Opt. Lett.* **2017**, *42*, 2275–2278.
- (154) Zhao, L.; Lustres, J. L. P.; Farztdinov, V.; Ernsting, N. P. Femtosecond Fluorescence Spectroscopy by Upconversion with Tilted Gate Pulses. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1716–1725.
- (155) Brisse, R.; Praveen, C.; Maffeis, V.; Bourgeteau, T.; Tondelier, D.; Berthelot, T.; Geffroy, B.; Gustavsson, T.; Raimundo, J. M.; Jousset, B. A Red to Blue Series of Push–pull Dyes for NiO Based P-DSSCs. *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 648–654.
- (156) Maffeis, V.; Brisse, R.; Labet, V.; Jousset, B.; Gustavsson, T. Femtosecond Fluorescence Upconversion Study of a Naphthalimide–Bithiophene–Triphenylamine Push–Pull Dye in Solution. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 5533–5544.
- (157) Brisse, R.; Université Paris Saclay. Thesis: Synthesis of Push-Pull Compounds for the Sensitization of p-Type Semi-Conducting Oxides, 2015.
- (158) Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Design of an Organic Chromophore for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8570–8571.
- (159) Ning, Z.; Tian, H. Triarylamine: A Promising Core Unit for Efficient Photovoltaic Materials. *Chem. Commun.* **2009**, *414*, 5483–5495.
- (160) Mahmood, A. *Triphenylamine Based Dyes for Dye Sensitized Solar Cells : A Review*; Pergamon, 2016; Vol. 123, pp 127–144.
- (161) Bureš, F. Fundamental Aspects of Property Tuning in Push–pull Molecules. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
- (162) Yen, Y. S.; Chen, W. T.; Hsu, C. Y.; Chou, H. H.; Lin, J. T.; Yeh, M. C. P. Arylamine-Based Dyes for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4930–4933.
- (163) Wu, F.; Zhu, L.; Zhao, S.; Song, Q.; Yang, C. Engineering of Organic Dyes for Highly Efficient P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Dye. Pigm.* **2016**, *124*, 93–100.
- (164) Gudeika, D.; Grazulevicius, J. V.; Sini, G.; Bucinskas, A.; Jankauskas, V.; Miasojedovas, A.; Jursenas, S. New Derivatives of Triphenylamine and Naphthalimide as Ambipolar Organic Semiconductors: Experimental and Theoretical Approach. *Dye. Pigm.* **2014**, *106*, 58–70.
- (165) Mastrodonato, C.; Pagano, P.; Daniel, J.; Vaultier, M.; Blanchard-Desce, M. Molecular-Based Fluorescent Nanoparticles Built from Dedicated Dipolar Thienothiophene Dyes as Ultra-Bright Green to NIR Nanoemitters. *Molecules* **2016**, *21*, 1227–1251.
- (166) Weideler, M.; Powar, S.; Kast, H.; Yu, Z.; Boix, P. P.; Li, C.; Müllen, K.; Geiger, T.; Kuster, S.; Nüesch, F.; Bach, U.; Mishra, A.; Bäuerle, P. Synthesis and Characterization of Organic Dyes with Various Electron-Accepting Substituents for p-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 3251–3263.
- (167) Wang, Q.; Zakeeruddin, S. M.; Cremer, J.; Bäuerle, P.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. Cross Surface Ambipolar Charge Percolation in Molecular Triads on Mesoscopic

- Oxide Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5706–5713.
- (168) Weideler, M.; Mishra, A.; Nattestad, A.; Powar, S.; Mozer, A. J.; Mena-Osteritz, E.; Cheng, Y.-B.; Bach, U.; Bäuerle, P. Synthesis and Characterization of Perylene-Bithiophene-Triphenylamine Triads: Studies on the Effect of Alkyl-Substitution in p-Type NiO Based Photocathodes. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7366–7379.
- (169) Click, K. A.; Beauchamp, D. R.; Garrett, B. R.; Huang, Z.; Hadad, C. M.; Wu, Y. A Double-Acceptor as a Superior Organic Dye Design for p-Type DSSCs: High Photocurrents and the Observed Light Soaking Effect. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 26103–26111.
- (170) Wood, C. J.; Summers, G. H.; Clark, C. A.; Kaeffer, N.; Braeutigam, M.; Carbone, L. R.; D'Amario, L.; Fan, K.; Farré, Y.; Narbey, S.; Oswald, F.; Stevens, L. A.; Parmenter, C. D. J.; Fay, M. W.; La Torre, A.; Snape, C. E.; Dietzek, B.; Dini, D.; Hammarström, L.; Pellegrin, Y.; Odobel, F.; Sun, L.; Artero, V.; Gibson, E. A. A Comprehensive Comparison of Dye-Sensitized NiO Photocathodes for Solar Energy Conversion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10727–10738.
- (171) Li, L.; Duan, L.; Wen, F.; Li, C.; Wang, M.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Visible Light Driven Hydrogen Production from a Photo-Active Cathode Based on a Molecular Catalyst and Organic Dye-Sensitized p-Type Nanostructured NiO. *Chem. Commun. (Camb.)* **2012**, *48*, 988–990.
- (172) Huang, Z.; Natu, G.; Ji, Z.; Hasin, P.; Wu, Y. P-Type Dye-Sensitized NiO Solar Cells: A Study by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25109–25114.
- (173) Park, S. S.; Won, Y. S.; Choi, Y. C.; Kim, J. H. Molecular Design of Organic Dyes with Double Electron Acceptor for Dye-Sensitized Solar Cell. *Energy and Fuels* **2009**, *23*, 3732–3736.
- (174) Joly, D.; Pellejà, L.; Narbey, S.; Oswald, F.; Meyer, T.; Kervella, Y.; Maldivi, P.; Clifford, J. N.; Palomares, E.; Demadrille, R. Metal-Free Organic Sensitizers with Narrow Absorption in the Visible for Solar Cells Exceeding 10% Efficiency. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 2010–2018.
- (175) Hu, Y. C.; Ding, W. L.; Peng, X. L.; Li, Z. S. Extending Donor Size in D-A- π -A Organic Dye for Dye Sensitized Solar Cells: Anti-Aggregation and Improving Electron Injection. *J. Mol. Graph. Model.* **2017**, *77*, 322–329.
- (176) Adamo, C.; Le Bahers, T.; Savarese, M.; Wilbraham, L.; García, G.; Fukuda, R.; Ehara, M.; Rega, N.; Ciofini, I. Exploring Excited States Using Time Dependent Density Functional Theory and Density-Based Indexes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304–305*, 166–178.
- (177) Valeur, B. *Invitation À La Fluorescence Moléculaire*; De Boeck, 2004.
- (178) Lippert, E. Spektroskopische Bestimmung Des Dipolmomentes Aromatischer Verbindungen Im Ersten Angeregten Singulettzustand. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1957**, *61*, 962–975.
- (179) Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1956**, *29*, 465–470.
- (180) Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; Taft, R. W. The Solvatochromic Comparison Method. 6. The Π^* Scale of Solvent Polarities. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6027–6038.
- (181) Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. Organic Solvents : Physical Properties and Methods of Purification. *Techniques of chemistry*. John Wiley and Sons, New York, NY January 1, 1986, p 1325.
- (182) Edward, J. T. Molecular Volumes and the Stokes-Einstein Equation. *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 261–270.

- (183) Perrier, A.; Aloïse, S.; Pawlowska, Z.; Sliwa, M.; Maurel, F.; Abe, J. Photoinduced Intramolecular Charge Transfer Process of Betaine Pyridinium: A Theoretical Spectroscopic Study. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *515*, 42–48.
- (184) Aloïse, S.; Pawlowska, Z.; Ruckebusch, C.; Sliwa, M.; Dubois, J.; Poizat, O.; Buntinx, G.; Perrier, A.; Maurel, F.; Jacques, P.; Malval, J. P.; Poisson, L.; Piani, G.; Abe, J. A Two-Step ICT Process for Solvatochromic Betaine Pyridinium Revealed by Ultrafast Spectroscopy, Multivariate Curve Resolution, and TDDFT Calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1945–1956.
- (185) Sajadi, M.; Weinberger, M.; Wagenknecht, H.-A.; Ernsting, N. P. Polar Solvation Dynamics in Water and Methanol: Search for Molecularity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 17768–17774.
- (186) Sajadi, M.; Ernsting, N. P. Excess Dynamic Stokes Shift of Molecular Probes in Solution. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 7675–7684.
- (187) Tominaga, K.; Walker, G. C.; Jarzeba, W.; Barbara, P. F. Ultrafast Charge Separation in ADMA: Experiment, Simulation, and Theoretical Issues. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10475–10485.
- (188) Angulo, G.; Jedrak, J.; Ochab-Marcinek, A.; Pasitsuparoad, P.; Radzewicz, C.; Wnuk, P.; Rosspeintner, A. How Good Is the Generalized Langevin Equation to Describe the Dynamics of Photo-Induced Electron Transfer in Fluid Solution? *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 244505–244520.
- (189) Strickler, S. J.; Berg, R. A. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814–822.
- (190) Cohen, B.; Crespo-Hernández, C. E.; Kohler, B. Strickler–Berg Analysis of Excited Singlet State Dynamics in DNA and RNA Nucleosides. *Faraday Discuss.* **2004**, *127*, 137–147.
- (191) Benassi, E.; Carlotti, B.; Segado, M.; Cesaretti, A.; Spalletti, A.; Elisei, F.; Barone, V. Presence of Two Emissive Minima in the Lowest Excited State of a Push-Pull Cationic Dye Unequivocally Proved by Femtosecond up-Conversion Spectroscopy and Vibronic Quantum-Mechanical Computations. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 6035–6040.
- (192) Grabowski, Z. R.; Rotkiewicz, K.; Rettig, W. Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3899–4031.
- (193) Delaire, J.; Piard, J.; Méallet-Renault, R.; Clavier, G. *Photophysique et Photochimie Des Fondements Aux Applications*; EDP Sciences, 2016.
- (194) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, 1991.
- (195) Maroncelli, M.; Fee, R. S.; Chapman, C. F.; Fleming, G. R. Comment on “Dynamic Stokes Shift In Coumarin: Is It Only Relaxation?”. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1012–1014.
- (196) Fee, R. S.; Milsom, J. A.; Maroncelli, M. *Inhomogeneous Decay Kinetics and Apparent Advent Relaxation at Low Temperatures*; 1991; Vol. 95.
- (197) Angulo, G.; Grampp, G.; Rosspeintner, A. Recalling the Appropriate Representation of Electronic Spectra. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2006**, *65*, 727–731.
- (198) Beckwith, J. S.; Rosspeintner, A.; Licari, G.; Lunzer, M.; Holzer, B.; Frö, J.; Vauthey, E. Specific Monitoring of Excited-State Symmetry Breaking by Femtosecond Broadband Fluorescence Upconversion Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5878–5883.
- (199) Shakeel Ahmad, M.; Pandey, A. K.; Abd Rahim, N. Advancements in the Development

- of TiO₂ Photoanodes and Its Fabrication Methods for Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) Applications. A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *77*, 89–108.
- (200) Pham, T. T. T.; Saha, S. K.; Provost, D.; Farré, Y.; Raissi, M.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Vedraïne, S.; Ratier, B.; Aldakov, D.; Odobel, F.; Bouclé, J. Toward Efficient Solid-State p-Type Dye-Sensitized Solar Cells: The Dye Matters. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 129–139.
- (201) Lu, H. P.; Tsai, C. Y.; Yen, W. N.; Hsieh, C. P.; Lee, C. W.; Yeh, C. Y.; Diao, E. W. G. Control of Dye Aggregation and Electron Injection for Highly Efficient Porphyrin Sensitizers Adsorbed on Semiconductor Films with Varying Ratios of Coadsorbate. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20990–20997.
- (202) Fakis, M.; Stathatos, E.; Tsigaridas, G.; Giannetas, V.; Persephonis, P. Femtosecond Decay and Electron Transfer Dynamics of the Organic Sensitizer D149 and Photovoltaic Performance in Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13429–13437.
- (203) Tachibana, Y.; Rubtsov, I. V.; Montanari, I.; Yoshihara, K.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. Transient Luminescence Studies of Electron Injection in Dye Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Films. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2001**, *142*, 215–220.
- (204) Agmon, N. Dynamic Stokes Shift in Coumarin: Is It Only Relaxation? *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2959–2963.
- (205) Manthou, V. S.; Pefkianakis, E. K.; Falaras, P.; Vougioukalakis, G. C. Co-Adsorbents: A Key Component in Efficient and Robust Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 588–599.
- (206) Chang, Y.-C.; Wu, H.-P.; Reddy, N. M.; Lee, H.-W.; Lu, H.-P.; Yeh, C.-Y.; Diao, E. W.-G. The Influence of Electron Injection and Charge Recombination Kinetics on the Performance of Porphyrin-Sensitized Solar Cells: Effects of the 4-Tert-Butylpyridine Additive. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4651.
- (207) Changuenet-Barret, P.; Emanuele, E.; Gustavsson, T.; Improta, R.; Kotlyar, A. B.; Markovitsi, D.; Vayá, I.; Zakrzewska, K.; Zikich, D. Optical Properties of Guanine Nanowires: Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14339–14346.
- (208) Gustavsson, T.; Cassara, L.; Gulbinas, V.; Gurzadyan, G.; Mialocq, J. C.; Pommeret, S.; Sorgius, M.; van der Meulen, P. Femtosecond Spectroscopic Study of Relaxation Processes of Three Amino-Substituted Coumarin Dyes in Methanol and Dimethyl Sulfoxide. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4229–4245.
- (209) Siano, D. B.; Metzler, D. E. Band Shapes of the Electronic Spectra of Complex Molecules. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 1856–1861.
- (210) Brouwer, A. M. Standards for Photoluminescence Quantum Yield Measurements in Solution (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem* **2011**, *83*, 2213–2228.
- (211) Novikov, E. G.; Van Hoek, A.; Visser, A. J. W. G.; Hofstraat, J. W. Linear Algorithms for Stretched Exponential Decay Analysis. *Opt. Commun.* **1999**, *166*, 189–198.

Partie Légale

This work is partially based on the World development indicators by the International Energy Agency, © OECD/IEA [2018] but the resulting work has been prepared by Valentin Mafféis-Fon and does not necessarily reflect the views of the International Energy Agency.

Figure 2.7 is reproduced from Ref. 57 with permission from John Wiley and Sons.

© 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Figure 2.15 is adapted from Flender, O.; Scholz, M.; Klein, J. R.; Oum, K.; Lenzer, T. Excited-State Relaxation of the Solar Cell Dye D49 in Organic Solvents and on Mesoporous Al₂O₃ and TiO₂ Thin Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 26010–26019. which is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported Licence.

Figure 2.16 is adapted with permission from Ziółek, M.; Martín, C.; Sun, L.; Douhal, A. Effect of Electrolyte Composition on Electron Injection and Dye Regeneration Dynamics in Complete Organic Dye Sensitized Solar Cells Probed by Time-Resolved Laser Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26227–26238. © 2012 American Chemical Society

Figure 4.3.b is reproduced with permission from Qin, P.; Zhu, H.; Edvinsson, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. Design of an Organic Chromophore for P-Type Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8570–8571. © 2008 American Chemical Society

Figure 4.3.c is Reproduced from Ref. 174 with permission from The Royal Society of Chemistry.

Titre : Caractérisation et intégration de nouveaux systèmes donneur-accepteur dans des cellules photovoltaïques

Mots clés : donneur-accepteur, cellules à colorants, spectroscopie électronique, femtoseconde, génération de somme de fréquences, transfert de charge intramoléculaire

Résumé : Ce travail de thèse porte sur l'étude photo-physique de chromophores donneur- π -accepteur utilisés dans les cellules solaires à colorant. Après photo-excitation, ces molécules subissent des processus de transfert de charge intramoléculaire (ICT), de solvation et d'injection de charges qui se déroulent dans le domaine temporel de la picoseconde. Or toute relaxation énergétique de l'état excité diminue la cinétique de l'injection de charges.

Des mesures de spectroscopie stationnaire et de fluorescence résolue en temps (de la femto- à la nanoseconde) ont permis de résoudre la dynamique de relaxation de ces colorants en solution, sur films mésoporeux et en cellules complètes.

Les dynamiques de relaxation spectrale et d'inhibition de l'intensité de fluorescence de l'état excité ont pu être caractérisées indépendamment et mettent en évidence un changement d'état électronique à l'état excité. Les trois colorants étudiés évoluent vers un état à transfert de charge (état CT). Un tel état interagit fortement avec son environnement.

Afin d'étudier l'injection de charge dans les oxydes mésoporeux semi-conducteurs, un montage expérimental de fluorescence résolue en temps destiné à l'étude de systèmes opaques et diffusifs a été réalisé et est décrit dans cette thèse. Ce montage possède une résolution temporelle d'environ 300 fs.

Les résultats mettent en évidence la présence d'une compétition entre l'injection de charges et la relaxation de l'état excité dans les cellules complètes.

Title: Characterization and integration of new push-pull systems in photovoltaic cells

Keywords: push-pull, dye sensitized solar cells, electronic spectroscopy, femtosecond, fluorescence upconversion, intramolecular charge transfer

Abstract: This thesis deals with the photophysical study of donor- π -acceptor chromophores used in dye sensitized solar cells. After photo-excitation, these molecules undergo intramolecular charge transfer (ICT), solvation and charge injection processes that take place in the picosecond time domain. However, any energetic relaxation of the excited state decreases the injection kinetics.

Steady-state spectroscopy and time-resolved fluorescence measurements (from the femto- to the nanosecond) were used to solve the relaxation dynamics of these dyes in solution, on mesoporous films and in complete cells.

The spectral relaxation and fluorescence quenching dynamics of the excited state could be characterized independently and highlight an electronic relaxation at the excited state. The three dyes studied evolve towards a charge transfer state (CT state). Such a state is in strong interaction with its environment.

To study charge injection in semiconductor mesoporous oxides, a time-resolved fluorescence set-up for the study of opaque and diffusive systems has been implemented and is described in this thesis. It provides a time resolution of about 300 fs.

The results demonstrate the existence of a competition between the injection of charges and the relaxation of the excited state in the complete cells.

